

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nevenka N. Mijatović

**HEMOMETRIJSKI PRISTUP  
ISPITIVANJU UTICAJA HEMIJSKIH  
SVOJSTAVA ELEKTROFILTERSKOG  
PEPELA, ZEOLITA I BENTONITA NA  
SVOJSTVA EKOLOŠKO PRIHVATLJIVIH  
GRAĐEVINSKIH MATERIJALA**

doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nevenka N. Mijatović

**HEMOMETRIC APPROACH TO TESTING  
THE INFLUENCE OF CHEMICAL  
PROPERTIES OF ELECTROFILTER ASH,  
ZEOLITE AND BENTONITE ON THE  
PROPERTIES OF ECOLOGICALLY  
ACCEPTABLE CONSTRUCTION  
MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

MENTOR

---

Dr Dragana Živojinović, docent TMF-a

ČLANOVI KOMISIJE

---

Dr Anja Terzić, naučni savetnik Instituta IMS  
(ko-mentor iz Instituta IMS)

---

Dr Radmila Jančić- Heinemann, redovni profesor TMF-a

---

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor TMF-a

---

Dr Ilija Brčeski, vanredni profesor Hemijskog fakulteta

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za veziva, hemiju i maltere Instituta IMS. Istraživanja su realizovana i finansirana u okviru Projektnog Ugovora sa evidencionim brojem 451-03-9/2021-14/ 200012.*

*Zahvaljujem se:*

- na pomoći, ukazanom poverenju, sugestijama i podršci u svim fazama doktorskih studija mentoru Dr Dragani Živojinović, docentu TMF-a, pod čijim je rukovodstvom ova teza urađena.*
- komentoru i kolegici iz Instituta IMS Dr Anji Terzić, naučnom savetniku, na velikoj pomoći i ličnom i profesionalnom zalaganju. Neizmernom podrškom me je pratila od početne faze do konačne izrade ove doktorske disertacije. Svojim savetima i iskustvom izuzetno mi je pomogla u dosadašnjem naučno-istraživačkom radu, a to je za mene od neprocenjene vrednosti.*
- ostalim članovima komisije Dr Radmili Jančić- Heinemann, redovnom profesoru TMF-a, Dr Aleksandri Perić-Grujić, redovnom profesoru TMF-a, kao i Dr Iliji Brčeskom, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta koji moj rad prati od samog početka osnovnih studija na Hemijskom fakultetu.*
- kolegici i rukovodiocu Ljiljani Miličić, master fiziko-hemičaru, za korisne savete i veliku stručnu podršku pri istraživanju, ali i u redovnom radu u Institutu IMS. Posebno je zadovoljstvo imati kolegicu koja uliva poverenje, na koju se možeš osloniti a u isto vreme i učiti od nje.*
- direktorki centra Dr Zagorki Radojević, naučnom savetniku, i celokupnom rukovodstvu Instituta IMS koji su mi svojim odlukama moralno i materijalno pomogli u realizaciji doktorske disertacije.*
- svim kolegama iz Laboratorije za veziva hemiju i maltere Instituta IMS, kao i ostalim kolegama iz Instituta IMS koji su svojom podrškom doprineli nastanku ovog istraživanja.*
- kolegici Dr Milici Vasić, višem naučnom saradniku Instituta IMS na saradnji i učešću na projektnom zadatku pod njenim rukovodstvom i nazivom „Proizvodnja opekarskih proizvoda poboljšanih svojstava na bazi primarnih i sekundarnih sirovina“ III 45008 („Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicionalnih tehnologija“).*
- kolegama Dejanu Lužaiću, građ. inž. iz Instituta IMS i Dr Latu Pezu, naučnom savetnika Instituta za fiziku na tehničkoj i stručnoj pomoći.*
- kolegama Petru Dimitrijeviću i Igoru Uroševiću iz firme Hemolab, zastupnicima Spectro uređaja na kojima radim, uređajima na čijim se temeljima zasniva ceo moj istraživački rad. Sa njihovom nesebičnom, prijateljskom podrškom svaki problem bi se pretvorio u iskustvo više. Iznenadni gubitak Petra Dimitrijevića ostavlja veliki trag i tugu. Žao mi je što nije više sa nama, ali će on svakako ostati u našim srcima zapamćen po svojim delima.*
- mojim kumovima i svim mojim prijateljima, na bezuslovnoj podršci i razumevanju bez obzira na to koliko se često vidamo i kolika nas razdaljina razdvaja.*
- mojim roditeljima, bratu i njegovoj porodici na bezgraničnoj ljubavi, brizi, trudu, razumevanju i podršci da se na ovom putu ne predam, ostanem svoja i dostojna njihovog poverenja.*
- svom suprugu Danijelu, deci Dunji i Janku jer su izvor moje pokretačke snage, ljubavi prema životu i podsetnik da je sila u malom i da svet pripada hrabrima.*

*Konačno hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli u toku studija i u izradi doktorske teze.*

## IZVOD

Intenzivna industrijalizacija i urbanizacija dovela je do sve veće potrebe za rešenjima koja će doprineti očuvanju životne sredine. Isto se dešava i u oblasti građevinske industrije, gde se čvrst neorganski otpad sve više koristi kao mineralna sirovina u cementnoj industriji. U tom smislu nameću se novi izazovi za prilagođavanje hemijskih metoda za analizu sastava višekomponentnih materijala.

U okviru ove doktorske disertacije razvijene su tri metode za hemijsku analizu višekomponentnih materijala i njihovih eluata od kojih se dve metode sprovode koristeći energetska disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometriju (EDXRF), a treća metoda se zasniva na optičko emisioj spektrometriji sa indukovanom spregnutom plazmom (ICP-OES).

Primenom eksperimentalnog dizajna koji uključuje sinteze maltera i cementnih veziva sa različitim udelima mineralnih dodataka (pepeo, zeolit i bentonit) pripremljeni su referentni materijali za razvijene metode.

Prva od razvijenih metoda zasnovana je na primeni energetska disperzivne rendgenska fluorescentne spektrometrije (EDXRF) i primenjena je za ispitivanje veziva na bazi cementa sa dodatkom mineralnih sirovina (pepela, zeolita i bentonita). U tu svrhu analizirano je osamnaest elemenata prisutnih u sastavu materijala: deset glavnih elemenata (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P) i osam elemenata u tragovima (Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb, Sr, Mn). Trideset pet uzoraka od kojih su tri sertifikovani referentni materijali i trideset dva referentna materijala napravljena od cementa, pepela, zeolita i bentonita korišćeni su tokom validacije i optimizacije ispitivane EDXRF metode. Metoda je potvrđena u smislu selektivnosti, preciznosti, radnog opsega, linearnosti, tačnosti, robusnosti, granice detekcije i kvantifikacije. Trideset pet uzoraka, istovremeno su analizirani pomoću EDXRF i optičke-emisione spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Poređenja rezultata dobijenih primenom ovih metoda su pokazala minimalno male razlike, jer su koeficijenti korelacije bili izuzetno dobri ( $\approx 1$ ), što ističe EDXRF tehniku kao dobru alternativu ICP-OES tehnici za hemijsku analizu cementnih veziva.

Druga metoda, takođe zasnovana na tehnici energetska disperzivne rendgenska fluorescentne spektrometrije (EDXRF) je razvijena za deset hemijskih elemenata (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) u eluatima dobijenim iz cementnih veziva. U eksperimentu je korišćeno 29 uzoraka. Svi uzorci su napravljeni na bazi portland cementa. Leteći pepeo različitog porekla, zeoliti i bentonit su korišćeni kao mineralni dodaci u cementnim vezivima. Destilovana voda je korišćena za izluživanje. Validacija ove EDXRF metode je sprovedena određivanjem granica detekcije i kvantifikacije, radnog opsega, linearnosti, selektivnosti, preciznosti, istinitosti i robusnosti. Sledljivost je uspostavljena korišćenjem sertifikovanih referentnih materijala. Merna nesigurnost je potvrđena internim laboratorijskim pristupom validacije. Proširene nesigurnosti za deset analiziranih elemenata dobijene su za sve radne opsege EDXRF metode. Robusnost EDXRF metode je procenjena pomoću hemometrijskog internog pristupa koji uključuje analizu glavnih komponenti (PCA) i klustersku analizu (CA). Rezultati dobijeni rendgenskom fluorescentnom metodom su dodatno poređeni sa rezultatima dobijenim pomoću optičke emisioj spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) kako bi se potvrdilo da se EDXRF može koristiti kao efikasana i pouzdana alternativna metoda za analizu eluata cementnih veziva.

Treća metoda je razvijena primenom optičke emisioj spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Metoda je razvijena i potvrđena za hemijsku analizu (35 elemenata: Al, Be, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Mo, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, V, As, Se, Sb, Sn,

Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatu letećeg pepela i eluatima u vezivima i malterima sa i bez dodatka letećeg pepela. Određene su performance validacije i nesigurnost merenja. Nesigurnost merenja izračunata je na tri načina: postupak validacije, učešće u šemama testiranja osposobljenosti (PT) i pomoću podataka datih u standardnoj metodi. Da bi se dokazala tačnosti preciznost, korišćena je razvijena metodana laboratorijskim uzorcima cementnih veziva i maltera. Multivarijacione analize, tj. klaster analiza (CA) i analiza glavnih komponenti (PCA), primenjene su za uspostavljanje međusobnih odnosa između analiziranih uzoraka, i za potvrdu razvijene ICP-OES metode.

Pored razvijenih metoda za ispitivanje cementnih veziva sa mineralnim dodacima (pepeo, zeolit i bentonit) u ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je sposobnost imobilizacije toksičnih elemenata u okviru samih cementnih veziva sa pomenutim mineralnim dodacima. Istražene su adsorptivne sposobnosti dve sirovine (zeolit i bentonit), odnosno njihov afinitet za imobilizaciju jona teških metala  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  pomoću pripremljenih pojedinačnih i multi-elementarnih rastvora  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ . Dobijeni rezultati su podvrgnuti analizi putem modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda kinetičkih reakcija. Analizirane su Langmuirove i Freundlichove izoterme. Bentonit je pokazao bolji afinitet adsorpcije od zeolita prema sva četiri ispitivana katjona. Kao dokaz, test izluživanja je sproveden na sedam različitih cementnih veziva sa različitim mineralnim aditivima (leteći pepeo, zeolit, bentonit). Eluat dobijen na uzorcima cementa sa dodatkom letećeg pepela i glina (bilo zeolit ili bentonit) sadržavao je niže koncentracije jona  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  nego eluati dobijeni na uzorcima cementnog veziva sa letećim pepelom isključivo kao rezultat mehanizma adsorpcije i hidratacije koji Imobilizuju teške metale u cementnoj masi kompozita.

Ključne reči: ICP-OES; EDXRF; Mineralni dodaci; Hemometrija; Izluživanje.

## ABSTRACT

Intensive industrialization and urbanization impose increasing needs for solutions that will contribute to the preservation of the environment. This is also the case in the construction industry, where deposited solid inorganic waste is increasingly used as a mineral raw material in the cement industry. In this sense, new global tendencies are imposed to improve the performance of chemical analysis methods for the analysis of multi-component materials.

Within this doctoral dissertation, three methods for chemical analysis of multicomponent materials and their leachates have been developed, two of which are performed using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF), and the third method is based on optical emission spectrometry with induced coupled plasma (ICP-OES).

Using experimental design that includes the synthesis of mortars and cement binders with different proportions of mineral additives (ash, zeolite and bentonite), reference materials for the development of the mentioned methods were made.

One of the developed methods using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) is a method for testing cement-based binders with the addition of mineral raw materials (ash, zeolite and bentonite). Eighteen chemical elements present in the material composition were analyzed: ten major elements (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P) and eight trace elements (Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb, Sr, Mn). Thirty-five samples of either certified reference materials or reference materials of cement, fly ash and clay were utilized during adjustment and optimization of the investigated EDXRF procedure. The method was consecutively validated in terms of selectivity, precision, working range, linearity, accuracy, robustness, limits of detection and quantification. Thirty-five samples in total, were simultaneously analyzed by EDXRF and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Comparison of the outputs of monitored methods showed infinitesimally small differences, as correlation coefficients were extremely good ( $\approx 1$ ), which highlighted EDXRF as highly suitable alternative for ICP-OES for the chemical analysis of cement binders.

Another method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) for ten chemical elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) in leachates obtained from cement binders was developed. Twenty-nine testing samples were used in the experiment. All samples were based on Portland cement. Fly ash of different origin, zeolite and bentonite were employed as mineral additives in the cement binders. Distilled water was used as leachate. Validation of the modified EDXRF procedure was conducted in terms of limits of detection and quantification, working range, linearity, selectivity, precision, trueness, and robustness. Traceability of the procedure was established using certified reference materials. Uncertainty of measurement was confirmed via "in-house" laboratory validation approach. The expanded uncertainties for ten analysed elements were obtained for entire working range of EDXRF method. Robustness of the modified EDXRF procedure was assessed by means of chemometric in-house approach. The results obtained by modified X-ray fluorescence method were additionally correlated to those acquired by inductively coupled plasma optical emission spectrometry to confirm that EDXRF can be used as an effective and reliable alternative method for analysis of cement leachates.

The third developed method of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) is developed and validated for the chemical analysis (35 elements: Al, Be, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Mo, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, W, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) in leachate of fly ash. Validation performances and the uncertainty of measurement were resolved. Uncertainty of measurements were resolved by three

routes: validation procedure, participation in proficiency testing (PT) schemes and standard method. The obtained method is a new simple and effective analyzing route for determination of undesired trace elements and their quantity comprised in leachates of flyash, and leachates of building materials with addition of fly ash (cement binders and mortars). In order to prove its accuracy and precision, the developed method was employed on laboratory samples of cement binders and mortars. Results were compared with limit values provided in the standard. Multivariate analyses, i.e. cluster analysis and principal component analysis, were applied to establish interrelations between analyzed samples, and to certify the developed ICP-OES method.

In addition to the developed methods for testing cement binders with mineral additives (ash, zeolite and bentonite) in this doctoral dissertation the ability of immobilization of toxic elements within the cement binders with the mentioned mineral additives was examined. Natural zeolite and bentonite were utilized as mineral additives in the mix-design of environmentally safe cement-based building materials. The adsorptive abilities of these two clayey raw materials, i.e. their affinity to immobilize heavy metal ions  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  were investigated. Single- and multi-solutions of  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  were prepared for the experiment. The obtained results were submitted to analysis via pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. Langmuir and Freundlich isotherms were analyzed. Bentonite exhibited better adsorption affinity than zeolite towards all four investigated cations. As a proof, a leaching test was conducted on seven different cement binders with different mineral additives (fly ash, zeolite, and bentonite). The leachates obtained on the samples of cement with addition of fly ash and clay (either zeolite or bentonite) contained lower concentrations of  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions than leachates obtained on the samples of cement binder with fly ash solely as a result of adsorption and hydration mechanisms that immobilized heavy metals within cementitious composites.

Key words: ICP-OES; EDXRF; Mineral additives; Hemometric; Leaching.



# Sadržaj

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

SPISAK SLIKA

SPISAK SLIKA IZ PRILOGA

SPISAK TABELA

I UVOD.....	1
II TEORIJSKI DEO.....	4
1.1. Veziva za izradu maltera.....	4
1.1.1. Vezivanje i očvršćavanje cementa .....	5
1.2. Dodaci malterima.....	6
1.2.1. ZEOLIT- svojstva zeolita i primena zeolita kao mineralnog dodatka vezivima.....	7
1.2.2. BENTONIT - Svojstva bentonita i primena bentonita kao mineralnog dodatka vezivima.....	9
1.2.3. PEPEO - Definicija, podela .....	10
1.2.3.1. Elektrofilterski pepeo i karakteristike elektrofilterskog pepela .....	11
2. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA MINERALNIH DODATAKA .....	12
2.1. Proces jonske izmene u glinenim mineralnim dodacima .....	12
2.1.1. Sorpcija katjona metala na zeolitu i bentonitu, mogući mehanizmi sorpcije.....	13
2.2. Luženje toksičnih/štetnih elemenata iz mineralnih dodatka sekundarnog porekla - pepela .....	15
2.3. Imobilizacija teških metala u malterima na bazi veziva sa mineralnim dodacima .....	16
3. PRIMENJENE INSTRUMENTALNE TEHNIKE ZA HEMIJSKU KARAKTERUZACIJU MATERIJALA .....	17
3.1. Rendgensko-fluorescentna spektrometrija (XRF).....	17
3.2. Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) .....	22
4. HEMOMETRIJSKE METODE.....	26
4.1. Izbor metode ispitivanja u laboratoriji .....	26
4.2. Validacija .....	26
4.3. Nesigurnost merenja .....	28
4.4. Pomoćni alat za razvoj metode .....	31
4.5. Metode za proveru kontrole kvaliteta .....	32
4.5.1. Metode interne provere kvaliteta .....	33
4.5.2. Metode eksterne provere kvaliteta .....	35

4.6. Multivarijacione analize.....	35
4.2.1. Eksperimentalni dizajn.....	38
5. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PRIMENE HEMOMETRIJSKIH METODA ZA HEMIJSKU KARAKTERIZACIJU NEORGANSKIH MATERIJALA POMOĆU EDXRF I ICP-OES TEHNIKE.....	39
III EKSPERIMENTALNI DEO .....	46
6. MATERIJALI I HEMIJSKI REAGENSI KORIŠĆENI U EKSPERIMENTALNOM ISTRAŽIVANJU .....	46
7. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA.....	49
7.1. Utvrđivanje metodologije rada.....	49
7.1.1. Prilagođavanje, optimizacija i evaluacija vrednosti dobijenih EDXRF metodom za cementna veziva .....	51
7.1.2. Procena performansi validacije EDXRF metode za cementna veziva sa mineralnim aditivima .....	52
7.1.3. Multivarijantna analiza rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES tehnikama.....	53
7.2. Prilagođavanje, optimizacija i evaluacija rezultata dobijenih EDXRF metodom za eluate dobijene luženjem cementnih veziva.....	54
7.2.1. Procena performansi validacije EDXRF metode za eluate cementnih veziva .....	54
7.2.2. Multivarijantna analiza rezultata robusnosti i rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES tehnikama .....	54
7.3. Prilagođavanje, optimizacija i evaluacija vrednosti dobijenih ICP-OES metodom za eluate dobijene luženjem cementnih veziva i adsorpcionih rastvora .....	55
7.3.1. Procena performansi validacije ICP-OES metode za eluate cementnih veziva, maltera i adsorpcionih rastvora .....	55
7.3.2. Multivarijantna analiza rezultata dobijenih ICP-OES tehnikom.....	55
8. PRIPREMA EKSPERIMENTALNIH VEZIVA I MALTERA .....	56
9. TEST LUŽENJA .....	56
10. EKSPERIMENTI ADSORPCIJE .....	57
10.1. Kinetika procesa adsorpcije .....	57
10.2. Adsorpcione izoterme .....	58
11. PRIMENJENE INSTRUMENTALNE ANALIZE.....	58
12. PRIPREMA PODATAKA ZA MULTIVARIJACIONU ANALIZU .....	59
IV REZULTATI I DISKUSIJA .....	60
13. VALIDACIJA METODE EDXRF ZA CEMENTNA VEZIVA.....	60
13.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg EDXRF metode za cementna veziva.....	60
13.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode EDXRF.....	62

13.3. Robusnost EDXRF metode.....	63
13.4. Multivarijantna analiza i poređenje rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES metodama.....	65
14. VALIDACIJA METODE EDXRF ZA ELUATE DOBIJENE LUŽENJEM CEMENTNIH VEZIVA.....	66
14.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg EDXRF metode za eluate dobijene luženjem cementnih veziva.....	66
14.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode EDXRF za eluate cementnih pasti .....	68
14.3. Robusnost EDXRF metode za analizu eluata cementnih pasti primenom hemometrijskih metoda .....	70
14.4. Multivarijantna analiza i poređenje rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES metodama.....	72
15. VALIDACIJA METODE ICP-OES ZA ELUATE DOBIJENE LUŽENJEM CEMENTNIH VEZIVA I MALTERA .....	73
15.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg ICP-OES metode za eluate dobijene luženjem cementnih veziva i maltera .....	73
15.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode ICP-OES za eluate cementnih pasti i maltera .....	75
15.2.1. Merna nesigurnost izračunata pomoću podataka dobijenih validacionim postupkom.....	76
15.2.2. Nesigurnost merenja izračunata pomoću podataka dobijenih iz šema za ispitivanje osposobljenosti (PT) .....	77
15.2.3. Nesigurnost merenja izračunata pomoću podataka datih u standardu metode ukoliko je metoda standardizovana.....	78
15.3. Primena razvijene ICP–OES metode na eluate građevinskih materijala sa dodatkom industrijskih nusproizvoda-hemometrijski pristup.....	78
15.3.1. Klaster analiza.....	81
15.3.2. Analiza glavnih komponenti .....	82
16. IMOBILIZACIJA JONA TEŠKIH METALA Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> i Cu <sup>2+</sup> U STRUKTURI MATERIJALA NA BAZI CEMENTA .....	83
16.1. Adsorpcione izoterme .....	83
16.2. Kinetički modeli.....	87
16.3. Dodatni mehanizmi za imobilizaciju jona.....	89
16.4. Mikrostruktorna analiza eksperimentalnih cementnih veziva.....	90
16.5. Test luženja .....	92
V ZAKLJUČAK .....	94
17. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA .....	94
18. ZAKLJUČAK .....	97
VI LITERATURA .....	99

Prilog 1.....	110
Prilog 2. Rezidualni i kalibracioni dijagrami .....	120
Biografski podaci o kandidatu .....	130
Izjava o autorstvu .....	131
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada .....	132
Izjava o korišćenju .....	133
Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije.....	134

## SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

PC – Portland-cement  
CEC (*Cation Exchange Capacity*) – kapacitet katjonske izmene  
EDXRF– Energetsko–disperzivna fluoroscencija  
WDXRF– Talasno–disperzivna fluoroscencija  
ICP–OES – Indukovano spregnuta plazma-optička emisiona spektrometrija  
ICP–MS – Induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija  
AAS– Atomska apsorpciona spektrometrija  
PT scheme (*Proficiency testing scheme*) – šeme ispitivanja osposobljenosti  
CRM – Sertifikovani referentni material  
RM – Referentni materijal  
LOD – Limit detekcije, mg/kg  
LOQ – Limit kvantifikacije, mg/kg  
SD – Standardna devijacija  
RSD – Relativna standardna devijacija, %  
 $C_{cal}$  (*Calculated concentration, mg/kg*) – Koncentracija analita koja je odziv instrumentalnog uređaja, mg/kg  
 $C_{CRM}$  (*Certified or reference concentration, mg/kg*) – Koncentracija uzeta iz sertifikata referentnih materijala  
 $R_w$  – unutarlaboratorijska reproduktivnost  
 $S_{Rw}$  – standardna devijacija unutarlaboratorijske reproduktivnosti  
 $X_{sr}$  – srednja vrednost svih uzoraka  
 $R_{sr}$  – srednja vrednost standardnih devijacija  
 $d_2$  – konstanta koja zavisi od broja serija uzoraka  
 $u_c$  – kombinovana merna nesigurnost  
 $u(R_w)$  – neizvesnost procenjene obnovljivosti u laboratoriji  
 $u(Bias)$  – neizvesnost procene pristranosti laboratorijskih rezultata i rezultata iz sertifikata za CRM, recovery testa ili srednjih vrednosti standardnih devijacija iz šema za ispitivanje osposobljenosti pod uslovom da je laboratorija više puta učestvovala  
 $RSM_{bias}$  – laboratorijski bias  
 $u(C_{ref})$  – bias iz sertifikata  
 $U(x)$  (*expanded uncertainty*) – proširena nesigurnost  
 $k$  (*coverage factor*) – faktor pokrivenosti  
PCA (*Principal Component Analysis*) – Analiza glavnih komponenti  
FA (*Factor Analysis*) – Faktorska analiza  
CA (*Cluster analysis*) – Klaster analiza  
MANOVA – Multivarijaciona analiza varijanse  
RSM (*Response surface methodology*) – Metodologija površine odgovora  
CCD (*Charge–coupled device*) – detektori sa kuplovanim naelektrisanjem  
CID (*Charge–injection device*) – uređaj sa ubrizgavanjem naelektrisanja

## SPISAK SLIKA

Slika 1. Klasifikacija građevinskih materijala [1].....	4
Slika 2. Shematski prikaz reakcija procesa hidratacije .....	5
Slika 3. Osnovni gradivni poliedri u strukturi zeolita- $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedri [17] .....	8
Slika 4. Osnovni gradivni poliedri u strukturi montmorilonita - $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_6]^{9-}$ tetraedri.....	9
Slika 5. Šematski prikaz različitih tipova kompleksa koji se mogu javiti na čvrstim površinama .....	14
Slika 6. Interakcija X-zraka sa materijom [71] .....	19
Slika 7. Delovi EDXRF i WDXRF spektrometara [71].....	20
Slika 8. Kvalitativni snimak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sa uređaja EDXRF Oxford instruments, Institut IMS .....	21
Slika 9. Opšti princip rada i delovi ICP-OES spektrometra.....	22
Slika 10. Grafički prikaz krive dobijene instrumentalnom metodom, uz prikaz radnog područja metode, linearnog opsega, LOD, LOQ i analitičke osetljivosti [82] .....	28
Slika 11. Išikava dijagram procene merne nesigurnosti [85].....	29
Slika 12. Primer X-kontrolne karte (kontrola sadržaja sumpora u mg/kg u CRM uzorku otpadnog zemljišta), Institut IMS .....	34
Slika 13. Dendrogram za robusnost EDXRF podataka za tečne uzorke.....	71
Slika 14. Dijagram stabla (dendrogram) za eluate letećeg pepela, veziva i maltera .....	81
Slika 15. PCA grafik eluata letećeg pepela, veziva i maltera. ....	82
Slika 16. Adsorpcione izoterme: a) pojedinačni rastvori na uzorku bentonita; b) pojedinačni rastvori na uzorku zeolita; c) multi-elementarni rastvor na uzorku bentonita; d) multi-elementarni rastvor na uzorku zeolita.....	84
Slika 17. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$ iz: a) pojedinačnih rastvora na bentonitu; b) pojedinačnih rastvora na zeolitu; v) multi-elementarnog rastvora na bentonitu; g) multi-elementarnog rastvora na zeolitu .....	87
Slika 18. SEM mikrofotografije morfologije veziva: a) $M_0$ ; b) $M_1$ ; c) $M_4$ ; d) $M_5$ ; e) $M_6$ ; f) $M_7$ ; g) $M_8$ .....	91
Slika 19. Koncentracije jona $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$ u eluatima dobijenim iz cementnih veziva .....	93

## SPISAK SLIKA IZ PRILOGA

Slika 1.1. Difraktogram uzorka cementa.....	110
Slika 1.2. Difraktogram uzorka pepela .....	111
Slika 1.3. Difraktogram uzorka zeolita .....	112
Slika 1.4. Difraktogram uzorka bentonita.....	113
Slika 1.5. Granulometrijski sastav cementa CEM I 42,5 R .....	114
Slika 1.6. Granulometrijski sastav pepela iz TE Kostolac .....	115
Slika 1.7. Granulometrijski sastav pepela iz TENT A .....	115
Slika 1.8. Granulometrijski sastav pepela iz TENT B .....	116
Slika 1.9. Granulometrijski sastav pepela iz TE Kolubara .....	116
Slika 1.10. Raspodela veličine čestica za zeolit.....	117
Slika 1.11. Raspodela veličine čestica za zeolit.....	118
Slika 1.12. Raspodela veličine čestica za bentonit.....	119

## SPISAK TABELA

Tabela 1. Prednosti i mane XRF metode .....	21
Tabela 2. Prednosti i mane ICP-OES metode .....	24
Tabela 3. Pregled kontrolnih uzoraka, njihova primena i tip kontrolnih karti .....	33
Tabela 4. Hemijska karakterizacija komponentnih materijala .....	47
Tabela 5. Lista sertifikovanih referentnih materijala i referentnih materijala korišćenih za validaciju metode.....	48
Tabela 6. Sastav cementnih veziva .....	51
Tabela 7. Jednačine korišćene u određivanju validacionih parametara .....	52
Tabela 8. Parametri za ispitivanje eluata iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada [57].....	57
Tabela 9. Karakteristike i uslovi merenja ispitnih tehnika (EDXRF i ICP-OES).....	58
Tabela 10. Parametri kalibracionih krivih hemijskih elementata sadržanih u eksperimentalnim cementnim vezivima.....	60
Tabela 11. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost za hemijske elemente sadržane u cementnim vezivima.....	62
Tabela 12. Faktorska kombinacija uzoraka napravljenih za izračunavanje robusnosti pomoću Youdenovog testa za okside Si, Zn i Cr. ....	63
Tabela 13. Parametri linearne regresije za rezultate analiza EDXRF i ICP-OES.....	65
Tabela 14. Parametri kalibracionih kriva 10 hemijskih elemenata sadržanih u uzorcima eluata .....	67
Tabela 15. Vrednosti za preciznost, istinitost i proširenu nesigurnost za 10 elemenata pronađenih u uzorcima eluata .....	68
Tabela 16. Eksperimentalno dobijene koncentracije elemenata u eluatima primenom EDXRF metode u zavisnosti od mase uzorka i debljine filma .....	70
Tabela 17. ANOVA test procene prinosa (suma kvadrata) za sadržaj svakog elementa u uzorcima eluata .....	72
Tabela 18. Parametri linearne regresije za rezultate EDXRF i ICP-OES analiza.....	72
Tabela 19. Parametri kalibracionih linija za 35 hemijskih elemenata koji se nalaze u eluatu letećeg pepela .....	74
Tabela 20. Tačnost (srednja vrednost „Recovery“ u %) i preciznost (ponovljivost i reproduktivnost kao RSD u %) za 35 elemenata pronađenih u eluatu letećeg pepela .....	75
Tabela 21. Nesigurnost merenja za 35 elemenata pronađenih u uzorcima eluata pepela .....	77
Tabela 22. Sadržaj elemenata u eluatima letećeg pepela, eksperimentalnim vezivima i malterima.....	80
Tabela 23. Linearni oblici Langmuirovih jednačina za pojedinačne i multi-elementarne rastvore ispitivane na uzorcima zeolita i bentonita .....	85
Tabela 24. Linearni oblici Freundlicha za pojedinačne i multi-elementarne rastvore ispitivane na uzorcima zeolita i bentonita.....	86
Tabela 25. Jednačine adsorpcionog kinetičkog modela sa različitim parametrima za adsorpciju $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ i $Cu^{2+}$ na bentonitu i zeolitu u pojedinačnim i multi-elementarnom rastvoru .....	89

## I UVOD

Sa brzim ekonomskim rastom i razvojem industrije i gradova, proizvodi se sve više čvrstog otpada. Leteći pepeo, sekundarni nus-proizvod sagorevanja uglja u elektranama, u mnogim zemljama se tretira kao otpad, ali sve više se klasifikuje kao korisna sekundarna sirovina. Imobilizacija teških metala postala je izuzetno važna zbog brzog povećanja stepena zagađenja u prirodi, naročito zagađenja površinskih i podzemnih vodotokova. Do danas su razvijene različite tehnike za sprečavanje migracije toksičnih metala u životnu sredinu. Jedna od često korišćenih je imobilizacija ovih elemenata u strukturi cementnih veziva. Primena letećeg pepela u građevinskoj industriji jedan je od načina uspešnog smanjenja količina pepela odloženih na obično neuređene deponije. Zbog velike sličnosti pepela sa Portland cementom u pogledu hemijskih i mineraloških sastava, kao i posedovanja pucolanske aktivnosti leteći pepeo se uveliko primenjuje u cementnoj industriji. Na taj način se utiče na smanjenje proizvodnje cementa, depleciju sirovina koje se koriste u proizvodnji cementa, redukovanje količine deponovanog pepela, i najzad na smanjenje emisije CO<sub>2</sub> u atmosferu.

Izluživanje teških metala iz pepela je glavni ekološki rizik kod primene ovih sirovina u građevinarstvu. Testovi izluživanja se klasifikuju u dve kategorije: testovi koji simuliraju prirodno ispiranje teških metala prema scenariju iz okoline (npr. test izluživanja dejonizovanom vodom ili kiselinom) i testovi hemijske ekstrakcije. Glineni minerali poput zeolita i bentonita takođe se koriste kao mineralni aditivi u cementnim vezivima zbog njihovih pucolanskih svojstava. Osim toga ove sirovine često se koriste kao adsorbensi za teške metale. Adsorpcija jona teških metala upotrebom zeolita i bentonita tehnološki je jednostavan i ekonomičan postupak. Tokom pripreme veziva na bazi cementa, teški metali iz letećeg pepela rastvaraju se u dodatnoj vodi. Joni teških metala se vezuju za zeolit odnosno bentonit usled sposobnosti ovih mineralnih sirovina da u svojoj kristalnoj rešetci zamene postojeći jon jonom odgovarajućeg prečnika.

Razvoj novih ekoloških materijala implicira i razvoj inoviranih, brzih i ekonomičnih hemijskih metoda za ispitivanje. U tu svrhu potrebno je te novo-ustanovljene metode validovati. Validacija analitičke metode podrazumeva analitičke postupke koji su važni za dobijanje pouzdanih i ponovljivih rezultata za rutinsku analizu. Postupak validacije obuhvata karakteristične numeričke kriterijume (parametre) validacije za ocenu analitičke metode. Za ocenu validacije koriste se sledeći parametri: selektivnost, tačnost, preciznost, granica detekcije, granica kvantifikacije, osetljivost, radni opseg, linearnost, istinitost i robusnost.

Prateći svetske trendove u oblasti savremenih građevinskih materijala sa hemijskog aspekta, uočeno je da nema dovoljno istraživanja koja se odnose na razvoj metoda za ispitivanje višekomponentnih materijala. U tom smislu predmet ove doktorske disertacije je u skladu sa svetskim trendovima koji se odnose na hemijski pristup u oblasti analitičke hemije kada je ispitivanje građevinskih materijala u pitanju

U ovoj doktorskoj disertaciji su razvijene tri hemijske metode za analizu cementnih veziva i njihovih eluata, od kojih se dve metode sprovode koristeći energetske disperzivnu rendgensko fluorescentnu spektrometriju (EDXRF), a treća metoda se zasniva na optičko emisiojnoj spektrometriji sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES).

Metode razvijene pomoću EDXRF tehnike su:



- metoda za kvantifikaciju Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti i P kao glavnih elemenata, i Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb, Sr i Mn kao elementa u tragovima u cementnim vezivima sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita, i
- kvantifikacija As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita.

Validacija metode za ispitivanje cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita je obuhvatila određivanje sledećih parametara validacije: selektivnost, preciznost, radni opseg, linearnost, tačnost, robusnost, kao i limit detekcije i kvantifikacije. Merna nesigurnost je određena preko internog pristupa pomoću validacionih parametara. Robusnost je razvijena pomoću Youdenovog testa. Tačnost EDXRF metode potvrđena je uporednim analizama ICP-OES tehnikom na trideset i dva uzorka (tri sertifikovana referentna materijala i dvadeset i devet referentnih materijala). Multivarijatna korelaciona regresiona analiza korišćena je za istraživanje razlika između rezultata ove dve metode i za procenu da li EDXRF može biti alternativna tehnika ICP-OES metodi za hemijsku analizu cementnih veziva sa mineralnim dodacima.

Validacija metode za ispitivanje As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita je obuhvatila statističku ocenu podataka iz linearnog opsega kalibracije za svaki analizirani element, kao i granice detekcije i kvantifikacije. Preciznost i istinitost su procenjeni na različitim nivoima koncentracije. Robusnost je procenjena primenom multivarijantne statistike (PCA i CA). Mase uzoraka za ispitivanje koje se stavljaju u plastične posude i različite debljine poliesterske folije korišćene su kao glavni procesni parametri za određivanje robusnosti EDXRF tehnike za tačne uzorke. Sledljivost i nesigurnost merenja utvrđeni su internim postupkom pomoću validacionih parametara. Rezultati dobijeni modifikovanom EDXRF metodom dodatno su upoređeni sa rezultatima dobijenim ICP-OES metodom.

Metoda razvijena pomoću ICP-OES tehnike je:

- kvantifikacija 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Mo, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, V, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatima letećeg pepela, veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela.

Za 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Mo, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, V, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatima letećeg pepela, cementnih veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela pomoću ICP-OES tehnike određeni su sledeći parametri validacije: selektivnost, linearnost, limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ), preciznost (ponovljivost i reproduktivnost) i tačnost Za validaciju metode i proračun merne nesigurnosti korišćena su tri načina. Jedan od tri načina je interna validacija. Druga dva rešenja su pristupi od vrha prema dole (podaci o učešću u šemama za ispitivanje osposobljenosti (PT) i preko podataka datih u standardnoj metodi). Metoda je razvijena na eluatima letećeg pepela, a zatim je primenjena na eluatima dobijenim na usitnjenim uzorcima cementnih veziva i maltera. Za tumačenje korelacije između elemenata dobijenih analizom eluata letećeg pepela i različitih građevinskih materijala korišćene su hemometrijske tehnike. Eksperimentalni podaci su interpretirani pomoću analize glavnih komponenata (PCA) i klaster analize (CA). Ovi matematički alati su primenjeni na eksperimentalnim podacima (korišćeni kao deskriptori) u cilju karakterizacije i klasifikacije posmatranih uzoraka.

Predmet rada ove doktorske disertacije je pored razvoja metoda za ispitivanje cementnih veziva sa mineralnim dodacima (pepeo, zeolit i bentonit) i uticaj polaznih komponenti na svojstva veziva – t.j. sposobnost imobilizacije toksičnih elemenata. Ekološka prihvatljivost dobijenih građevinskih materijala na bazi cementa sa mineralnim dodacima (leteći pepeo, zeolit i bentonit) je dokazana pomoću adsorpcionih ekseprimenata i testova luženja. Eksperimenti sa adsorpcijom sprovedeni su pomoću pojedinačnih i multielementarnih rastvora jona  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ . Analizirane su Lengmirova (Langmuir) i Frojndlihova (Freundlich) izoterma i, kao i kinetički model adsorpcionih reakcija. Sedam različitih cementnih veziva sa različitim mineralnim aditivima (leteći pepeo, zeolit, bentonit) podvrgnuta su testu luženja. Eluati dobijeni na uzorcima cementa uz dodatak letećeg pepela i gline (zeolita ili bentonita) sadržale su niže koncentracije jona  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  od eluata dobijenih na uzorcima cementnog veziva sa letećim pepelom. Ovakvi rezultati su posledica adsorpcionih mehanizama i procesa hidratacije u toku kojih se vrši imobilizacija teških metala u cementnim kompozitima.

Naučni ciljevi ove doktorske teze su:

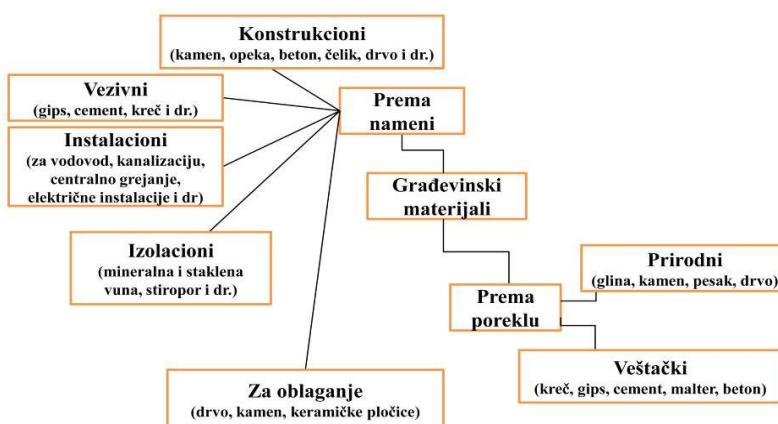
- Planiranje eksperimentalnog dizajna koji uključuje sinteze maltera i cementnih veziva sa različitim udelima mineralnih dodataka (pepeo, zeolit i bentonit);
- Ispitivanje eventualnog izluživanja teških metala iz pomenutih sintetisanih maltera u životnu sredinu;
- Optimizacija i validacija hemijskih metoda, energetsko-disperzivne rendgensko fluorescentne spektroskopije (EDXRF) i optičko emisijne spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) za ispitivanje hemijskih svojstava ekonomičnih i ekoloških veziva spravljenih uz delimičnu zamenu cementa elektrofilterskim pepelom, bentonitom i zeolitom;
- Ispitivanje sorpcionih svojstava bentonita i zeolita i efikasnosti adsorpcije pojedinih teških metala kao što su Ni, Cu, Pb i Zn na sintetisanim cementnim vezivima sa dodatkom prethodno-pomentutih mineralnih aditiva;
- Hemometrijski pristup pri obradi i sistematizaciji dobijenih rezultata ispitivanja u svrhu validacije metoda. Sprovođenje parametarskih metoda multivarijacione statističke analize radi ispitivanja robusnosti kao validacionog parametra, poređenja tehnika, tumačenja korelacije između elemenata i vizuelnog prikaza rezultata dobijenih izluživanjem uzoraka veziva.

Eksperimenti u okviru ove doktorske disertacije vezani su za ispitivanje hemijskog sastava u polaznim komponentama, gotovim vezivima i malterima, za ispitivanje procesa adsorpcije, kao i za ispitivanje eventualnog izluživanja metala iz cementnih veziva i maltera sa dodatkom pepela, zeolita i bentonita. Značajan doprinos ove disertacije se ogleda u tome što se po prvi put detaljno optimizuju i validuju metode u okviru EDXRF i ICP-OES tehnika na složenim matriksima sačinjenim od više komponenti kao što su cementna veziva sa dodatkom mineralnih aditiva (elektrofilterski pepeo, zeolit i bentonit). Za ove metode je takođe značajno da se dobijaju pouzdani rezultati za što kraće vreme i kao takve se mogu uspešno primenjivati u proizvodnji i kontroli ovakvih vrsta materijala. Ova istraživanja imaće i praktičan značaj jer predstavljaju značajan doprinos razvoju i primeni ekološki prihvatljivih materijala u građevinarstvu.

## II TEORIJSKI DEO

### 1.1. Veziva za izradu maltera

Građevinski materijali, kao materijali koji predstavljaju osnovnu jedinicu izgradnje rezidencijalnih, industrijskih i komercijalnih objekata, obuhvataju veoma veliki broj najrazličitijih proizvoda. Svaki od tih proizvoda je drugačijeg sastava i poseduje specifične performanse koje se međusobno razlikuju i dopunjuju u finalnoj konstrukciji. Najjednostavnija podela građevinskih materijala može biti prema njihovom poreklu i nameni. Osnovna klasifikacija građevinskih materijala prikazana je na slici 1.



Slika 1. Klasifikacija građevinskih materijala [1]

Malteri su veštački višekomponentni materijali koji nastaju očvršćavanjem homogenizovane mešavine sitnog agregata granulacije do 4 mm, vode i veziva. Primena maltera je široka u građevinarstvu. Razlikuju se injekcioni, konstrukcioni, reparaturni, malteri za završne slojeve, itd. [1-3]. U zavisnosti od primenjenog agregata, malteri se dele na lake i obične. Kod lakih maltera zapreminske mase u očvrslom stanju su do  $1500 \text{ kg/m}^3$ , dok se kod običnih maltera, zapreminske mase kreću u granicama od  $1800$  do  $2200 \text{ kg/m}^3$ .

Osnovne komponente maltera su:

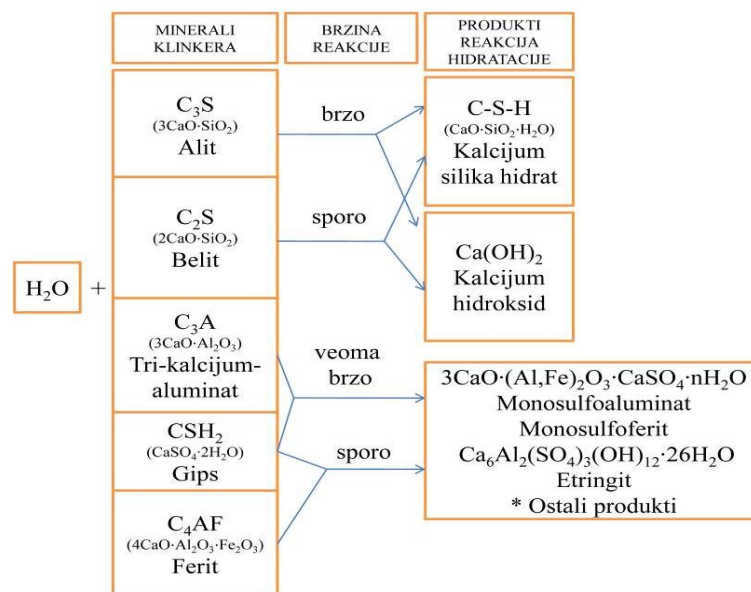
**1) Agregat** u malteru ostvaruje čvrstu vezu sa vezivom. Osnovna uloga mu je da ojača celokupnu strukturu maltera. U malterima se koristi agregat krupnoće zrna do 4 mm. Za izradu maltera se najčešće koristi rečni pesak, a mogu se koristiti kvarcni pesak, mermerna zrna, itd. Uslovi kvaliteta za agregat propisuju se u zavisnosti od primene maltera.

**2) Vezivo** je reaktivna komponenta maltera. Kao veziva za maltere najčešće se koriste neorganska mineralna veziva (cement, hidratizani kreč i gips). U novije vreme se često primenjuju i polimerna veziva. U zavisnosti od primenjenog veziva, može se govoriti o sledećim najvažnijim vrstama maltera: cementnom, krečnom, gipsnom, krečno-cementnom i krečno-gipsnom. Proces očvršćavanja maltera zasniva se na mehanizmu očvršćavanja upotrebljenog veziva. Najčešće primenjeno vezivo je cement.

**3) Voda** je osnovna komponenta maltera kada se za njihovo spravljanje koriste neorganska mineralna veziva. Uloga vode je dvostruka: tehnološka (omogućava povezivanje praškastih i zrnastih komponenti) i hemijsku (omogućava odvijanje procesa hidratacije).

### 1.1.1. Vezivanje i očvršćavanje cementa

Složen fizičko-hemijski proces hidratacije prati očvršćavanje cementne paste nastale mešanjem portland cementa sa vodom [4]. Reakcije procesa hidratacije su ilustrovane na slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz reakcija procesa hidratacije

Četiri glavna minerala klinkera koji čine portland cement su [5]:

- Alit odnosno, tri-kalcijum-silikat ( $3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$ ) koji sačinjava 45-60% cementa najviše doprinosi ranom očvršćavanju cementa. U brzom i egzotermnoj reakciji sa vodom, nastaju kalcijum silika hidrat ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O = C-S-H$ ) i kalcijum hidroksid ( $Ca(OH)_2 = CH$ ) kao što je i prikazano na slici 2;
- Belit, di-kalcijum-silikat ( $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$ ) koji sačinjava 20-30% cementa, sporije reaguje od alita u procesu hidratacije, mada nastaju isti proizvodi kalcijum silika hidrat ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O = C-S-H$ ) i kalcijum hidroksid ( $Ca(OH)_2 = CH$ ). Belit reaguje sporije, i na taj način doprinosi dugotrajnijim fizičko-mehaničkim karakteristikama;
- Tri-kalcijum-aluminat ( $3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$ ) koji sačinjava 4-12% cementa je najreaktivniji od svih minerala klinkera. Upravo zbog svoje reaktivnosti ovaj mineral doprinosi ranoj hidrataciji cementa. Dodatkom gipsa se smanjuje reaktivnost ovog minerala, a kao produkt reakcije stvara se mineral etringit ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O = C_6AS_3H_{32}$ ) Kada svi sulfatni joni iz gipsa izreaguju, tri kalcijum aluminat počinje reakciju sa etringitom i kao produkt ove reakcije nastaje monosulfoaluminat  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$  i
- Ferit, odnosno tetra-kalcijum-aluminat-ferit ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = C_4AF$ ) koji sačinjava 10-20% procesom hidratacije daje slične proizvode koji nastaju u reakcijama tri kalcijum

aluminatom. Razlika je da se u reakciji ferita i vode ne stvara etringit, pa ferit doprinosi smanjenju udela, a samim tim i delimičnom smanjenju reaktivnosti tri kalcijum aluminata [6-9].

Slika 2 pored reaktanata (minerali klinkera i voda) i produkta prikazanih hemijskih reakcija ilustruje i brzinu datih hemijskih reakcija.

Postoje četiri faze u procesu hidratacije, mada ih je teško precizno odrediti:

- (1) početna faza – kada tri-kalcijum-aluminat veoma brzo i egzotermno reaguje sa vodom;
- (2) faza u kojoj je reaktivnost cementa spora – traje kratko (do oko 5 sati), završava se kada cement počne da vezuje;
- (3) faza ubrzanja reaktivnosti cementa – traje do kraja vezivanja cementa, u ovoj fazi dominira reakcija alita prikazana na slici 2 i
- (4) faza usporavanja reaktivnosti cementa – kada dolazi do smanjenja brzine svih reakcija u cementnoj pasti [6].

Iz literature je poznato da cement postiže svoju konačnu čvrstoću 28-og dana, a nakon toga čvrstoća se jako malo menja [3].

## 1.2. Dodaci malterima

**Dodaci malterima** nisu osnovna komponenta maltera, ali dodaju se u cilju poboljšanja svojstava veziva, a samim tim i maltera.

Postoje hemijski i mineralni dodaci.

Hemijski dodaci, organskog ili neorganskog porekla dodati u malim količinama (2% u odnosu na masu cementa) svojim pre svega hemijskim, ali i fizičkim delovanjem menjaju svojstva maltera.

Od hemijskih dodataka za spravljanje maltera se koriste:

- Plastifikatori (superplastifikatori),
- Aeranti (uvlačivači vazduha),
- Akceleratori (ubrzivači vezivanja i/ili očvršćavanja),
- Retarderer (usporivači vezivanja),
- Zaptivači,
- Antifrizi (dodaci za betoniranje na niskim temperaturama).

Mineralni dodaci su obično neorganskog porekla i dodaju se kao zamena dela Portland-cementnog (PC) klinkera u cementu ili delimična zamena cementa u malterskim i betonskim mešavinama da bi se postigla ili poboljšala pojedina svojstva maltera i betona. Postoje dva tipa ovih dodataka, to su inertni i pucolanski [3, 10].

Inertni mineralni dodaci imaju svojstvo filera i najčešće utiču na pakovanje zrna u mikrostrukturi kompozitnog materijala tj maltera. Pucolani su materijali koji nemaju ili imaju slaba vezivna svojstva. Kada su fino sprášeni u procesu hidratacije reaguju sa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i na taj način formiraju jedinjenja koja poseduju i mogućnost očvršćavanja.

Postoje mineralni dodaci primarnog tipa koji podrazumevaju prirodne materijale kao što su zeolit, bentonit, metakaolin dr. i sekundarnog tipa koji podrazumevaju nusprodukte iz industrije kao što su elektrofilterski i deponijski pepeo, zgura iz visokih peći, jalovina iz prerade rude, silikatna čađ i dr. Primena mineralnih dodataka ima tehničku, ekološku i ekonomsku vrednost.

Postoje mnogobrojni primeri radova u kojima je cement delimično zamenjen mineralnim dodacima.

U radu N. Msinjili i saradnika [11] cement u malteru je zamenjen kaolinskom glinom i mešavinom gline sastavljene od 50% ciglarske gline i 50% kaolinitne gline. Proučavane su čvrstoća i izdržljivost maltera, kao i pore u strukturi napravljenog maltera. Sve kalcinisanе gline pokazale su pucolansku reaktivnost. Međutim, mešana glina je imala vrlo slične rezultate kao kaolinska glina, što ukazuje na održivost za optimalnu upotrebu opekarske gline u cementnim sistemima. Takođe, struktura maltera sa dodatkom glina je bila pogodnija za rad zahvaljujući tečnijoj koezistenciji dobijenog maltera; u poređenju sa portlandskim cementnim malterom.

U preglednom radu G. L. Thankam [12] istraživanja su pokazala da delimična zamena cementa metakaolinom u količinama od 10% do 30% u betonima i malterima su pokazala bolja mehanička svojstva od standardnih portland cement betona i maltera.

U radu A. Terzić i saradnika [13] ispitana je delimična zamena cementa zeolitom, bentonitom i letećim pepelom i napravljene su 3 vrste maltera. Prvi malter sadržao je zeolit, bentonit i pepeo u odnosu 1:1:1, u drugom malteru je bilo zeolita i bentonita u odnosu 1:2, a u trećem je odnos zeolita i bentonita u malteru bio 2:1. Ispitan je uticaj mineralnih dodataka na fizičko-hemijska, termička i mehanička svojstva maltera. U tu svrhu su primenjene instrumentalne metode (X-ray difrakcija, diferencijalno termijska i dilatometrijska analiza i FTIR spektroskopija). Dobijenim rezultatima je ustanovljeno da se primenom zeolita, bentonita i letećeg pepela mogu dobiti ekološki i ekonomični malteri sa zadovoljavajućim karakteristikama.

P. Chindraprasirt i saradnici [14] su u svom radu pokazali uticaj finoće letećeg pepela (delimična zamena cementa od 40%) na otpornost maltera pri dejstvu sulfata. Veća finoća ovako dobijenog maltera je pozitivno uticala na smanjenje ekspanzije uzoraka izazvane agresivnim dejstvom sulfata.

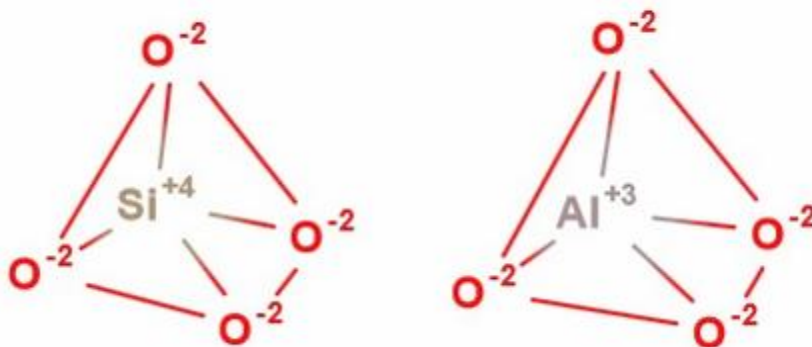
U radu H. Wang [15] deo cementa sa sadržajem šljake je zamenjen krečnjakom i kalciniranom glinom. Sinergijska interakcija između cementa, šljake, krečnjaka i kalcinisanе gline je utvrđena pomoću instrumentalne karakterizacije, uključujući TGA, XRD i SEM. Rezultati ukazuju da je dodavanjem kalcinisanе gline i krečnjaka poboljšana pritisna i savojna čvrstoća šljako-cementnih maltera. Zaključeno je da brža reakcija kalcinirane gline i nukleaciono dejstvo krečnjaka pospešuje ranu hidrataciju cementa dok šljaka doprinosi kasniji nastup. Sinergijski efekti hidratacije šljake, krečnjaka i kalcinisanе gline nudi jedinstvene mogućnosti za smanjenje CO<sub>2</sub> bez ugrožavanja ranih i dugoročnih performansi.

### 1.2.1. ZEOLIT- svojstva zeolita i primena zeolita kao mineralnog dodatka vezivima

Zeoliti su kristalni hidratizani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih metala. Kristalne umrežene strukture zeolita sa pravilnim porama i kanalima omogućuju prolaz određenim vrstama jona i molekulima vode [16].

Na slici 3 prikazani su osnovni strukturni [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> i [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> tetraedri zeolita. Povezivanjem ovih stukturnih jedinica u vidu tetraedara u sve tri dimenzije nastaje

karakteristična mikroporozna alumosilikatna kristalna struktura koja je ujedno i najvažnije svojstvo zeolita. U šupljinama kristalne rešetke zeolita nalaze se hidratirani katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala koji obezbeđuju elektroneutralnost pošto je sama alumosilikatna rešetka negativno naelektrisana [17].



Slika 3. Osnovni gradivni poliedri u strukturi zeolita- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> i [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> tetraedri [17]

Ovakva alumosilikatna mikroporozna kristalna rešetka omogućava zeolitima jono-izmenjivačka i sorpciona svojstva. Sorpcija (apsorpcija i adsorpcija, tj. fizička i hemijska sorpcija) je složen proces i može se odvijati i na spoljnim kristalografskim ravnima, kao i u porama i kanalima, ukoliko su dimenzije molekula koji treba da se sorbuje manje od dimenzija pora i kanala.

Kristalna rešetka zeolita se ne remeti prilikom desorpcije i sorpcije molekula vode iz kanala i šupljina do temperature do koje je kristalna rešetka temperaturno stabilna (400 °C). Izmena jona u zeolitima može da se ostvari na relativno niskoj temperaturi (100-150 °C). Na temperaturama koje su više od 400 °C i u jako kiselj sredini dolazi do razaranja kristalne rešetke. Pri pH > 6 prirodni zeoliti su stabilni [18]. Ovo svojstvo pruža zeolitima mogućnost široke primene, npr. za uklanjanje toksičnih katjona iz vode [19], za odigravanje različitih hemijskih reakcija (katalizator, senzor, nosač za kontrolisano otpuštanje različitih farmaceutski značajnih aktivnih supstanci i sl.) [20].

Osnovna podela zeolita je na prirodne i veštačke [21]. Prednost je ovde data prirodnim zeolitima, te će se iz tih razloga sva razmatranja isključivo odnositi na prirodne zeolite, jer je dostupniji i samim tim ekonomičniji za upotrebu u građevinskom materijalu.

Prirodni zeoliti se u ležištima mogu naći zajedno sa drugim primesama kao što su: kalcijum- ili magnezijum-karbonat, kvarc, feldspat i dr. [22]. U zavisnosti od primesa koje prate zeolite, kao i njihovog samog mineralogičkog sastava, stepena prerade – usitnjenosti itd. zeoliti imaju i različite karakteristike i specifičnosti. Prirodne zeolite obuhvata širok spektar mineralnih grupa: šabaziti, fožaziti, mordeniti, hojlandit-klinoptiloliti [21]. Najčešću primenu ima klinoptilolit.

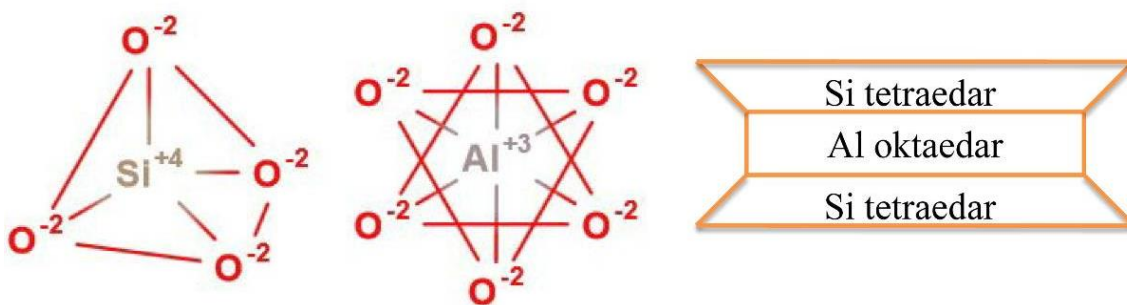
Primena prirodnih zeolita u građevinskoj industriji vezana je za poboljšanje svojstva betona i maltera, kao i za stvaranje novih građevinskih proizvoda. Široka primena prirodnog zeolita kao mineralnog dodatka u vezivu, betonu i malteru je u cilju smanjivanja upotrebe

klinkera i poboljšanja različitih fizičko mehaničkih svojstava [21]. Za veliku upotrebu zeolita kao mineralnog dodatka zaslužna su svojstva zeolita kao što su pucolanska aktivnost, mikro/mezzo poroznost zrna, kao i velika specifična površina. Zeolit ubrzava proces hidratacije cementa, pa samim tim doprinosi povećanju čvrstoća betona i maltera naročito u ranoj fazi. Upotreba zeolita smanjuje zapreminsku masu građevinskih proizvoda. Betonski blokovi ili cigle kojima je dodat zeolit imaju sposobnost regulisanja vlage u prostorijama sa povećanom vlažnošću. Dobra termička stabilnost zeolita je zaslužna za primenu zeolita u premazima za kolovoze koja se koriste protiv stvaranja poledice [21]. S druge strane sorptivna i jonoizmenjivačka svojstva zeolita su zaslužna za imobilizaciju teških metala iz građevinskih proizvoda u čijem su sastavu resursi sa teškim metalima (npr komunalni otpad, jalovina, pepeo zgura i sl.)

### 1.2.2. BENTONIT - Svojstva bentonita i primena bentonita kao mineralnog dodatka vezivima

Bentonit je alumosilikatni mineral, t.j predominantno mineral montmorilonit. Da bi bio pogodan za upotrebu kao industrijska mineralna sirovina (obično u keramičkim materijalima) porebno je da bentonit sadrži u svom sastavu oko 70% mineral montmorilonit. Montmorilonit spada u grupu smektita. Hemijska formula je:  $(\text{Mg,Al})_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{Na,Ca})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Montmorilonit je u bentonitu obično praćen feldspatom, biotitom, kaolinitom, ilitom, piroksenom i kristalnim kvarcem [23, 24]. Bentonit nastaje hidrotermalnim procesom odnosno transformacijom iz vulkanskog pepela pretežno u vodi (morskoj vodi, u alkalnim jezerima i u svežoj vodi) [25]. Bentonit je na dodir mastan. Boja bentonita varira od bele do blede zelene boje, a ukoliko je dugo površinski izložen može biti žute, crvene i smeđe boje [26].

Osnovna strukturna jedinica smektita sastoji od dva tetraedarski koordinisana sloja silicijumovih jona, između kojih je jedan oktaedarski sloj izgrađen od aluminijumovih jona (slika 4). Između slojeva postoji međuslojni prostor koji sadrži molekule vode i izmenjive katjone [27, 28].



Slika 4. Osnovni gradivni poliedri u strukturi montmorilonita -  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  tetraedri

Zbog pomenute strukture u montmorilonitu postoje dve vrste naelektrisanja; permanentno negativno i promenljivo ivično naelektrisanje.

Supstitucijom oktaedarskog  $\text{Al}^{3+}$  ili tetraedarskog  $\text{Si}^{4+}$  sa katjonima niže valence stvara se višak negativnog naelektrisanja u strukturi, koje se kompenzuje katjonima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ )



međuslojnjog prostora. Međuslojni prostor montmorilonita je promenljiv, a njegove dimenzije su određene brojem molekula vode koji su unutar tog prostora smešteni [29]. Ovakva struktura kao i izmena katjona mogu imati veliki uticaj na fizička svojstva montmorilonita (smektita) kao što su bubrenje i reološko ponašanje [29-31].

Montmorilonit ima poroznu strukturu kao i negativno naelektrisanje kompenzovano izmenljivim katjonima koji su slabo vezani tako da lako podležu reakciji jonske izmene. Reakcija jonske izmene se odigrava dejstvom vodenog rastvora određenog katjona na montmorilonit.

Struktura smektitnih minerala sačinjena od oktaedarskih i tetraedarskih slojeva doprinosi nezasićenim vezama koje nastaju na njihovim ivicama usled prekinutih veza. Ove nezasićene veze na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva doprinose kapacitetu katjonske izmene (CEC) sa oko 20%. Nekompenzovana naelektrisanja proizvedena izomorfnom supstitucijom sa čak 80% doprinose CEC-u. Metalni katjoni ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) na ivicama koji imaju naelektrisanje koje nije kompenzovano, reaguju sa molekulima vode ili  $\text{OH}^-$  grupama.

Kada je u pitanju sposobnost smektita za vezivanje molekula vode u međulamelarni prostor može se reći da to dovodi do povećanja rastojanja između slojeva. Ova pojava je poznata kao bubrenje smektita. Paralelni slojevi u strukturi smektita međusobno su povezani Van der Valsovim silama, a voda ugrađena u međulamelarni prostor solvativizuje katjone kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , i čini ih pokretnim unutar slojeva kristalne rešetke. Hidratirani katjoni se raspoređuju u ravni na jednakoj udaljenosti od dva sloja što dovodi do povećanja rastojanja između njih [32].

Vezivanje vode se povećava sa povećanjem veličine izmenljivog katjona ( $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ ) i sa porastom naelektrisanja izmenljivog katjona ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ).

Važno svojstvo minerala iz grupe smektita jeste kiselost njihove površine. Kod dioktaedarskih smektita kiselost centri su prisutni na ivicama kristala i predstavljaju spoljašnje  $\text{OH}^-$  grupe. Kiselost površine se smanjuje sa povećanjem količine rezidualne vode i vezana je za prirodu izmenjivih katjona što je veoma značajno za  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

Kao posledica kristalografskih i hemijskih svojstava, sledeća svojstva se izdvajaju kao presudne za posebnost smektita kao materijala [32]:

- velika specifična površina,
- visok kapacitet katjonske izmene (nezavisan od pH vrednosti okoline),
- mali kapacitet anjonske izmene (zavisi od pH vrednosti okoline),
- velika moć upijanja vode, bubrenje u vodi i
- visoka plastičnost

### 1.2.3. PEPEO - Definicija, podela

Pepeo nastaje kao nusprodukt pri sagorevanju uglja u kotlovima termoelektrana. U zavisnosti od mesta nastanka razlikuje se više vrsta pepela. Zajedničko za sve vrste pepela je da predstavljaju nesagorivi ostatak uglja. Tako se u termoelektranama koje koriste klasični sistem usitnjenog uglja razlikuju:

- šljaka (eng.: *bottom ash*), najkrupniji nesagorivi ostatak sagorevanja koji se izdvaja na dnu kotla,

- kotlovski pepeo (eng.: *boiler ash*), krupnije klase koji se iz kotla izdvaja zajedno sa dimnim gasovima, ali se na putu do elektrofiltera gravitacijski taloži i izdvaja ispod kanala dimnog gasa i ispod zagrejača vazduha, i
- elektrofilterski ili leteći pepeo (eng.: *fly ash*), najsitnije klase koji se iz kotla izdvaja sa dimnim gasovima, a izdvajanje iz struje dimnih gasova se vrši elektrostatičkom separacijom u elektrofilterima.

Mešavina navedenih vrsta pepela se naziva slojni pepeo (engleski: *bed ash*) i nastaje u termoelektranama gde se sagorevanje uglja vrše u fluidizacionom sistemu. Sa aspekta odlaganja pepela na deponiju važna je podela na šljaku i pepeo. Pri tome, šljaka podrazumeva krupnije frakcije i brže se taloži, dok pepeo čini mešavinu kotlovskog i elektrofilterskog pepela [33, 34].

U zavisnosti od konteksta u kome pepeo pominjemo postoje mnogobrojne podele pepela. Sa hemijskog aspekta podela je na kisele i bazne [34, 35]. Kiseli pepeli nastaju sagorevanjem kamenih ugljeva, a bazični mrkih i lignita. Po hemijskom sastavu kod kiselih pepela, odnosno F klase pepela osnovne komponente su:  $\text{SiO}_2$  (30-50%) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15-35%). Pepeli koji su klasifikovani u bazne, odnosno u C klasu pepela sadrže najviše  $\text{CaO}$  (20-50%).

Pepeli se često dodaju cementu zbog njihove pucolanske aktivnosti koje poseduju. Sa stanovišta pucolanske aktivnosti pepela, postoje četiri tipa [35]. To su :

- **tip I:** kiseli pepeli sa sadržajem  $\text{SiO}_2$  iznad 50% i velikom pucolanskom aktivnošću.
- **tip II:** alumosilikatni pepeli sa nižim učešćem  $\text{SiO}_2$  (40-50%) uz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17-25%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8-12%) i  $\text{CaO}$  (9-22%) kao osnovnim komponentama; ovi pepeli su pucolansko aktivni.
- **tip III:** pepeli baznog karaktera sa visokim učešćem  $\text{CaO}$  (40-46%) i učešćem slobodnog i aktivnog  $\text{CaO}$  do 10%; od ostalih komponenata najznačajniji su oksidi aluminijuma i gvožđa (6-8%) dok je učešće  $\text{SiO}_2$  veoma proređeno (2-5%); ovi pepeli nemaju pucolanske aktivnosti.
- **tip IV:** visoko sulfatni i visoko-bazični pepeli sa učešćem  $\text{SO}_3$  (iznad 26%) i  $\text{CaO}$  (više od 33% od čega aktivnog  $\text{CaO}$  ima iznad 23%); učešće  $\text{SiO}_2$  je niže nego kod bazičnih pepela; ovi pepeli nemaju nikakva pucolanska svojstva.

### 1.2.3.1. Elektrofilterski pepeo i karakteristike elektrofilterskog pepela

Najveći deo neorganske materije iz uglja koji sagoreva u termoelektranama između 900 i 1700 °C skuplja se na elektrostatičkim filterima termoelektrane kao leteći pepeo (eng. fly ash) kao pepeo. Ostatak sagorele neorganske materije se zajedno sa vodom iz procesa hlađenja i drugim otpadnim materijama na dnu peći skuplja u vidu šljake. Hidrauličkim putem veći deo elektrofilterskog pepela, čak 99% se odlaže na deponije koje su u neposrednoj blizini same termoelektrane. Oko 1% pepela prilikom sagorevanja uglja ispušta se kroz dimnjak u atmosferu. U svim zemljama u svetu produkcija pepela predstavlja ogroman ekonomski i ekološki problem [36].

Karakteristike elektrofilterskog pepela zavise od vrste uglja i načina prikupljanja pepela sa elektrostatičkih filtera. Što se fizičkih karakteristika tiče elektrofilterski pepeo je najčešće praškast materijal, različitih dimenzija čestica od 0,01 do 100  $\mu\text{m}$  u prečniku, sa najčešćom

veličinom zrna od oko 20  $\mu\text{m}$ . Fina frakcija pepela sadrži čestice veličine ispod 45  $\mu\text{m}$ . Grubu frakciju čine čestice iznad 45  $\mu\text{m}$ . Čestice su obično nepravilne, čvrste, šuplje i sferične (tzv. cenosfere) sa uglavnom amorfnom strukturom [37-39]. Boja može biti različita od bele i sive, preko žute i narandžaste, crvene i braon do tamne crne, što zavisi od sadržaja oksida gvožđa. Najrasprostranjenija je siva boja. Svetlije nijanse pepela ukazuju na bolji kvalitet pepela, dok tamna boja zavisi od količine nesagorelog uglja u pepelu [40].

Mineralni sastav letećeg pepela predstavljaju sledeće faze: kvarc, mulit, feldspat, i u tragovima anortit. Prisutna je i amorfna faza u određenom procentu. Pored amorfne faze i navedenih kristalnih faza, u pepelima se takođe mogu naći čestice čađi, a ponekad i minerali kao što su barit, anglezit, apatit i monacit [39].

Hemijski sastav pepela zavisi, kao i njegova fizička svojstva, od vrste uglja koji se koristi u termoelektrani. Pepero u svom sastavu sadrži kao makrokomponente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ .

Teški metali su mikrokomponente u sastavu pepela. Postoje tri kategorije teških metala: toksični metali (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, itd.), dragoceni metali (Pd, Pt, Ag, Au, Ru, itd) i radionuklidi (U, Th, Ra, Am, itd.) [41]. Sve tri kategorije teških metala kada dospeju u organizam imaju zajedničku osobinu da su kancerogeni i mutageni. Visok sadržaj zagađujućih materija u životnoj sredini se odražava na: zdravlje ljudi i životinja [42], eroziju objekata [43], smanjen prinos biljaka, promenu strukture zemljišta kao i na zagađenje podzemnih i površinskih voda [44]. Akumulacija zagađenja iz industrije ima veoma negativan uticaj na ekosistem [45, 46]. Poznavanje ponašanja elemenata u tragovima u toku i posle procesa sagorevanja od velikog je značaja, jer osim što se emituju u atmosferu, prisutni su u određenim koncentracijama i u pepelu koji se odlaže na deponije. Kako ovi elementi imaju potencijalnu mobilnost u vodenoj sredini, moguće je njihovo izluživanje u zemljište, podzemne, pa i površinske vodene tokove. U pepelima lignitskih, kao i bituminoznih ugljeva mogu se detektovati u tragovima elementi Ag, As, V, Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Su, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, U, Tl, V, Y, Zn i Zr. Mnogi od ovih elemenata su izuzetno otrovni, dok neki mogu biti vrlo korisni, pa se vrši njihova ekstrakcija iz pepela, kao na primer Ge. Distribucija i mobilnost ovih elemenata u elektrofilterskom pepelu intenzivno se proučavaju širom sveta [47-49].

## 2. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA MINERALNIH DODATAKA

### 2.1. Proces jonske izmene u glinenim mineralnim dodacima

Proces sorpcije u sistemu čvrsto-tečno i čvrsto-gasno obuhvata adsorpciju i apsorpciju i posledica je jonske izmene. Mera sposobnosti gline da vrši reakciju jonske izmene se naziva kapacitet katjonske izmene (*Cation Exchange Capacity* - CEC) i izražava se milimolovima na 100 g materijala. Adsorpcija je koncentrisanje materijala na graničnoj površini između faza. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat, a supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbens. Ako se adsorpcija ne dešava samo na granici faza, nego čestice adsorbata prodiru u unutrašnjost druge faze tada se ovaj proces naziva apsorpcija. Pošto je često nemoguće odrediti da li se radi o adsorpciji ili o apsorpciji upotrebljava se termin sorpcija [50].

U procesu sorpcije uspostavlja se dinamička ravnoteža između sorbovanog i nesorbovanog dela gasne ili tečne faze. Ravnotežna sorbovana količina sorbata na datom

sorbensu je konstantna za datu temperaturu, pritisak i početnu koncentraciju sorbata u gasnoj ili tečnoj fazi [50].

U slučaju sorpcije iz rastvora na čvrstom sorbentu, značajan uticaj na stepen i prirodu sorpcije ima liofobni karakter rastvorka u odnosu na rastvarač i afinitet rastvorka prema čvrstom sorbentu [50]. Ukoliko je stepen rastvorljivosti rastvorka u određenom rastvaraču veći, rastvorak će se teže sorbovati iz rastvora i obratno. Priroda i jačina veze koja se uspostavlja između molekula ili jona sorbata i površine sorbenta zavisi od afiniteta rastvorka prema sorbentu i u tom pogledu razlikuju se tri osnovna tipa sorpcije: jonska izmena, fizisorpcija i hemisorpcija. Jonska izmena je proces koncentrisanja jedne vrste jona na površini čvrste faze, usled elektrostatičkog privlačenja od strane suprotnog naelektrisanja na površini sorbenta. Fizisorpcija se javlja kao posledica delovanja Vandervalsovih sila. U slučaju fizisorpcije, sorbovani molekuli nisu vezani za određeno mesto na površini adsorbenta, nego može da se kreće po njoj translacionim kretanjem („idealna” sorpcija). U slučaju hemisorpcije dolazi do uspostavljanja hemijske veze između molekula, atoma ili jona sorbata i sorbenta. Ovako sorbovani molekuli se ne mogu kretati po sorpcionoj površini. U većini slučajeva, sorpcioni procesi predstavljaju kombinaciju više tipova sorpcije. Sorpcioni eksperimenti omogućavaju da se odredi ravnotežni pH i ravnotežno vreme potrebno da se ostvari zadovoljavajuća sorpcija. Ravnotežna koncentracija može se odrediti različitim tehnikama, pri čemu su spektroskopske i hromatografske najzastupljenije. Količina sorbovane supstance na sorbentu (izražena u g ili mol sorbovane supstance po jedinici mase sorbenta) u vremenu  $t$  označava se sa  $q_t$  i računa prema jednačini (2.1):

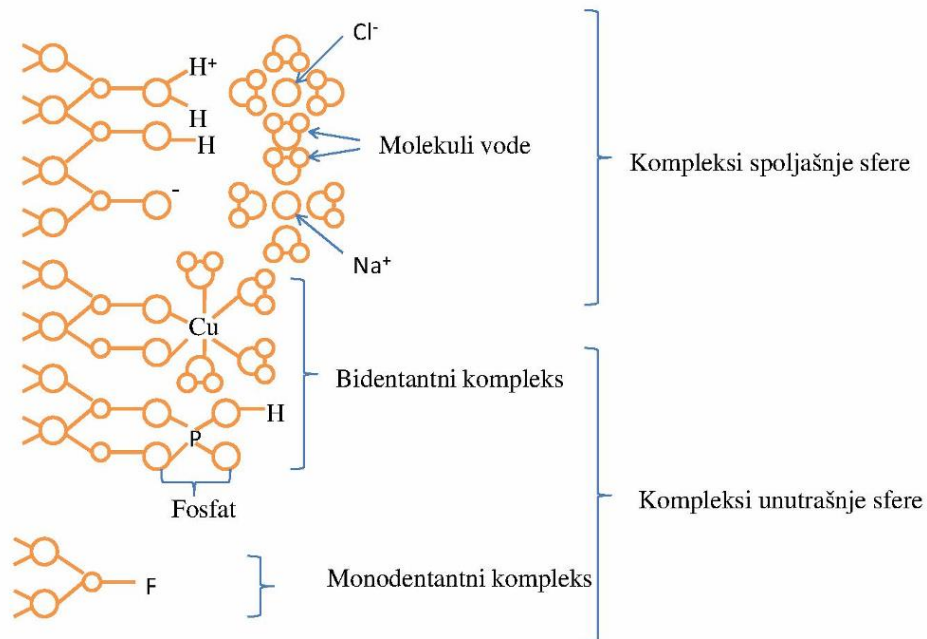
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2.1)$$

gde je:  $V$ -zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ ),  $C_0$  - početna koncentracija rastvora sorbata ( $\text{mg dm}^{-3}$  ili  $\text{mmol dm}^{-3}$ ),  $C_t$  -koncentracija rastvora sorbata u trenutku  $t$ ,  $m$  - masa sorbenta (g).

### 2.1.1. Sorpcija katjona metala na zeolitu i bentonitu, mogući mehanizmi sorpcije

Za prirodne zeolite, od kojih su najzastupljeniji klinoptiloliti, karakteristična je kristalna hidratizovana alumosilikatna trodimenziona struktura sa kanalima i šupljinama. Karakterišu se sposobnošću da gube i primaju vodu, i da bez promene strukture izmenjuju neke od svojih strukturnih katjona. Bentonit, u kome je montmorilonit glavna minealna faza, pripada grupi slojevitih alumosilikata i ima sposobnost jonske izmene, s tim da su izmenljivi katjoni smešteni u međuslojni prostor. Gline sadrže minerale koji imaju jak afinitet prema teškim metalima. Adsorpcija teških metala je složen postupak koji podrazumeva različite fizičko-hemijske procese, koji uključuju interakcije i rastvarača i rastvorenih supstanci sa čvrstom fazom. Najčešći tipovi interakcija između vodenih rastvora katjona metala i neorganskih sorbenata su: protonizacija/deprotonizacija površinskih funkcionalnih grupa sorbenta, jonska izmena, formiranje kompleksa sa površinskim funkcionalnim grupama sorbenta i rastvaranje/precipitacija [21]. Do sada nije potvrđeno koji je od ovih procesa dominantan, jer se predpostavlja da se često odigravaju istovremeno. Model površinskog kompleksiranja kao model za opisivanje sorpcije jonskih vrsta na čvrstoj fazi podrazumeva sledeće interakcije: od slabih, fizičkih veza i građenja elektrostatičkih kompleksa spoljašnje sfere (nespecifična sorpcija), što predstavlja proces jonske

izmene, do hemijskih interakcija koje uključuju građenje kompleksa unutrašnje sfere (specifična sorpcija). Građenje kompleksa unutrašnje sfere podrazumeva mehanizme izmene liganada, uspostavljanje kovalentne veze, vodonične veze, sternih ili orijentacionih efekata [21]. Na slici 5 prikazani su mehanizmi sorpcije. Za razliku od kompleksa spoljašnje sfere kod kompleksa unutrašnje se formira direktno koordinatno - kovalentna veza sa površinskim funkcionalnim grupama S-OH, bez obzira na prirodu naelektrisanja površine [21].



Slika 5. Šematski prikaz različitih tipova kompleksa koji se mogu javiti na čvrstim površinama pri sorpciji jona [21]

Tokom procesa sorpcije jona metala  $M^{Z+}$  na alumosilikatnim jedinjenjima (zeolit, bentonit), prvo se formiraju kompleksi spoljašnje sfere između jona  $M^{Z+}$  iz rastvora i jona iz strukture alumosilikata koji se lako menjaju (uglavnom joni alkalnih metala). Formiranje kompleksa spoljašnje sfere je brz i reverzibilan proces [22].

Reakcija jonske izmene zavisi od veličine hidratiranih jona, koncentracije i naelektrisanja jona. Što su joni manjeg hidratacionog radijusa lakše prodiru u pore alumosilikata u kojima su smešteni izmenljivi katjoni. Iz toga se može zaključiti da ako je moć izmene veća manji je stepen hidratacije. Stepem jonske izmene je veći što je veće naelektrisanje jona [51-53]. Sledeća faza procesa sorpcije je formiranje kompleksa unutrašnje sfere. Joni metala se vezuju za unutrašnja aktivna mesta alumosilikata. Kompleksiranje unutaršnje sfere je sporiji proces i može se smatrati nepovratnom reakcijom.

Mehanizmi sorpcije jona metala iz rastvora su zavisni od pH vrednosti rastvora, jer tokom procesa  $H^+$ -joni su sastavni deo ravnotežnih reakcija u mnogim reakcijama u rastvoru, ali i u čvrstoj fazi [21]. Sniženje pH vrednosti rastvora smanjuje sorpciju katjona metala i obrnuto povišenje pH vrednosti povećava sorpciju. Ako je sredina kisela povećava se protonizacija sorbenta, a samim tim se smanjuje mogućnost formiranja kompleksa unutrašnje sfere jer se  $H^+$ -joni brže i lakše izmene sa alkalnim jonima koji se nalaze u strukturi zeolita ili bentonita [21].

Adsorpcija jona teških metala može se razlikovati za svaki pojedinačni teški metal. U zavisnosti od pH sredine različit je oblik u kojem se nalazi katjon teškog metala. Visoke pH vrednosti forsiraju adsorpciju preko produkcije hidroksilnih katjona kao kod olova koje pri visokim vrednostima pH može biti u obliku olovo-hidroksida. Za živu kod koje porast vrednosti pH sredine ne prouzrokuje stvaranje hidroksida proces adsorpcije se smanjuje. Obzirom na veće tendencije teških metala da hidrolizuju u odnosu na zemnoalkalne metale visoke pH vrednosti mogu povećati sorpciju teških metala na glinenim materijalima [21].

Uopšteno, svi glineni minerali pokazali su se efikasnim i ekonomičnim sorbentima u procesima sorpcije raznih toksičnih materija, posebno teških metala. Razlika između zeolita i bentonita je u tome što prirodni zeoliti poseduju beskonačnu trodimenzionu strukturu sa kanalima i šupljinama i karakterišu se sposobnošću da gube i primaju vodu, menjaju neke od svojih konstitucionih katjona bez promene strukture. Bentonit pripada grupi slojevitih aluminosilikata i ima sposobnost jonske izmene, s tim da su izmenljivi katjoni smešteni u međuslojni prostor.

Znatno je veći afinitet manjih atoma s jačim pozitivnim naelektrisanjem prema zeolitu i bentonitu nego većih atoma slabijeg jonskog naelektrisanja. Teški metali imaju karakteristiku da su mali atomi snažnog katjonskog naelektrisanja. Esencijalni minerali imaju svojstvo da su velikih dimenzija i slabog katjonskog naelektrisanja. Stoga sledi da su glinene mineralne sirovine dobri sorbenti za teške metale i to za katjone sa +3 naelektrisanjem, a zatim i za katjone sa +2 naelektrisanjem. Postoje razna istraživanja u proučavanju sorpcije teških metala od strane prirodnih zeolita i bentonita. Nijanse u sorpcionoj moći svakako postoje. Zanimljivo je istraživanje gde je uporedno ispitana sorpcija Cu(II) jona na zeolitu, glini i diatomitu poreklom iz Republike Srbije [54]. Sastav zeolita je činio klinoptilolit, glina je sadržala minerale montmorilonita, dok je diatomit, odnosno diatomejska zemlja zapravo porozna stena izgrađena od amorfnih silikata [54]. Eksperimenti sorpcije su sprovedeni pri različitim pH vrednostima, i utvrđeno je da kod svih uzoraka sorpcija metalnog jona opada sa snižavanjem pH vrednosti i to redom u nizu zeolit (0,128 mmol/g) > glina (0,096 mmol/g) > diatomit (0,047 mmol/g), na osnovu čega je zaključeno da zeolit predstavlja najefikasniji potencijalni sorbent teških metala [54].

## **2.2. Luženje toksičnih/štetnih elemenata iz mineralnih dodatka sekundarnog porekla - pepela**

Luženje je proces u kome učestvuju najmanje dve faze (čvrsta i tečna) i zasniva se na difuziji, odnosno na selektivnom prevođenju komponenti iz polazne sirovine u rastvor pomoću različitih hemijskih reagenasa. U toku procesa luženja se može desiti da se ne menja oblik komponente koja difunduje u rastvor i da ne dolazi do hemijskih reakcija između komponente i rastvarača. Takođe, proces luženja mogu pratiti i hemijske reakcije (reakcije izmene, oksidoredukcione reakcije i reakcije stvaranja kompleksa) između komponente i rastvarača.

Postupci za luženje mogu biti različiti u zavisnosti od strukture i veza supstance i rastvarača. Tako postoje i različiti testovi luženja koji su osmišljeni da simuliraju proces luženja u realnosti na deponijama. Testovi luženja se koriste za ocenu mobilnosti zagađujućih supstanci iz otpada sa ciljem da se otpad klasifikuje kao opasan ili neopasan [55].

Postoje dva načina izvođenja ovih testova od kojih prvi podrazumeva direktno mešanje izdrobljenog otpada sa agensom za luženje i drugi koji uključuju prolazak agensa za luženje kroz kolonu u kojoj se nalazi otpad. Razlika sem načina izvođenja je i u vremenskom intervalu trajanja testova. Testovi koji podrazumevaju direktno mešanje traju kratko, vremenski interval se meri satima. Testovi luženja u koloni traju duže i oni su osmišljeni da daju bolju simulaciju luženja otpada u realnim uslovima. Međutim, kod testova luženja u koloni se mogu javiti problemi, kao što je zapušavanje kolone pa mogu dati pogrešne rezultate [55]. Faktori koji mogu uticati na luženje otpada su: pH vrednost tokom luženja, veličina čestica, odnos tečne i čvrste komponente u sistemu i vreme luženja. Na luženje polutanata iz otpada najveći doprinos ima pH vrednost. Izluženje mnogih metala se povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Što se tiče veličine čestica kao faktora koji utiče na luženje otpada bitno je naglasiti da što je otpad usitnjeniji veća je površina koja je izložena agensu za luženje. Što je odnos tečne faze u kontaktu sa čvrstim otpadom manji koncentracije izluženih polutanata su veće. Vreme luženja utiče na koncentracije izluženih polutanata dok se ne postigne vremenska ravnoteža. Po testovima za luženje ravnotežno stanje se postiže za vreme trajanja testa [55-57].

### 2.3. Imobilizacija teških metala u malterima na bazi veziva sa mineralnim dodacima

Imobilizacija teških metala se u kompozitnom građevinskom materijalu tipa maltera delimično odvija u toku solidifikacije (očvršćavanja). U ovom slučaju cement je imobilizacioni agens. On učestvuje u stabilizaciji toksičnih metala na dva načina: 1) svojom visokom pH vrednošću - jer alkalitet cementa može neutralisati određene polutante koji reaguju kiselo i na taj način ih učiniti manje toksičnim, i 2) kroz proces hidratacije u kome se teški metali inkorporiraju u strukture produkta cementnih minerala.

Za sprečavanje migracije teških metala istražuju se razne mogućnosti, a idealno rešenje bi bilo njihova imobilizacija u okviru samog građevinskog materijala. To se može postignuti dodavanjem glinenih mineralnih sirovina (zeolit i bentonit) u maltere sa udelom elektrofilterskog pepela. Na ovaj način glinene mineralne sirovine kao sorbenti teških metala minimiziraju mogućnost izluživanja teških metala iz pepela u životnu sredinu [48].

Pored sorptivnih svojstava zeolit i bentonit pokazuju i pucolonska svojstva, pa se i mehanizmi hidratacije u okviru samog veziva i maltera ubrzavaju i usložnjavaju. Teški metali bivaju delimično zarobljeni unutar kristalnih rešetki produkata hidratacije cementnih minerala. Materijali kao što su zeolit i bentonit imaju sposobnost da propuste molekule i jone veličine manjih od njihovih strukturnih pora. Molekuli i joni većih veličina kojima je prolaz kroz pore zeolita i bentonita otežan se adsorbuju i razgrađuju u strukturnim šupljnima dehidratisanih glina.

Veliki broj istraživanja dokazuje da adsorpcija teških metala u strukturi veziva cementa može sprečiti njihovo luženje u životnu sredinu [58-61].

Rad Z. Giergiczny i saradnika [62] prikazuje imobilizaciju teških metala ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) u kompozitima dobijenim iz običnog portland cementa (PC) i od veziva koja sadrže udeo mineralnih aditiva u njegovom sastavu (silikatni leteći pepeo i zgura iz visoke peći). Nađeno je da je većina analiziranih teških metala postigla visok nivo imobilizacije, u malteru na bazi veziva sa 85% šljake iz visoke peći i 15% cementa. Takođe je uočeno povećanje takozvanog stepena imobilizacije sa vremenom sazrevanja očvrstlog materijala. Mineralni dodaci

učestvuju u reakcijama hidratacije u malterskim smešama i favorizuju stvaranje specifične mikrostrukture u koju se većina teških metala inkorporira.

U radu L. Swierczeka i saradnika [63] razmatran je pristup koji eliminiše rizik od upotrebe pepela dobijenog iz kanalizacionog mulja. Takav pepeo korišćen je kao dodatak vezivu (standardnom Portland cement CEM I). Niskim procentom toksičnih metala u eluatu dobijenom izluživanjem očvrsljih uzoraka maltera i betona je dokazana efikasnost imobilizacije zagađivača pomoću ovakvih cementnih veziva sa dodatkom pepela.

Vyšvaril [64] se bavio ispitivanjem efikasnosti prirodnih cementnih pasti mešanih sa zeolitom u svrhu imobilizacije teških metala. Prirodni zeolit korišćen je za delimičnu zamenu običnog portland cementa od 0% i 20% masenog udela. Soli teških metala dodate su vodi za mešanje komponenti veziva u količini od 1% i 5% mase veziva. Otkrili su da je smanjeno izluživanje Ba, Cd, Cu, Ni i Pb u cementnoj pasti sa udelom zeolita.

### **3. PRIMENJENE INSTRUMENTALNE TEHNIKE ZA HEMIJSKU KARAKTERIZACIJU MATERIJALA**

Potreba građevinske industrije je da sa što efikasnijim rešenjima udovolji unapred definisanim zahtevima, koji uključuju uštedu u proizvodnji u cilju dobijanja ekološki prihvatljivih materijala. Ovakvi zahtevi generišu veliku produkciju novih višekomponentnih materijala. Takvi materijali pored primarnih prirodnih sirovina često sadrže i sekundarne sirovine iz termoelektrana, koji sadrže teške metale. Zbog kontrole kvaliteta dobijenih građevinskih proizvoda u pogledu sadržaja makro i mikro elemenata potrebno je izvršiti njihovu karakterizaciju u što kraćem roku. Zbog jako složenih matriksa ovakvih materijala i potrebama za što bržim hemijskim analizama sve je češća potreba za razvojem novih metoda u hemijskim laboratorijama. Kako je za razvoj hemijske metode potrebno dosta ponavljanja u cilju potvrđivanja i validacije metode, dobija se veliki broj podataka koji uključuje statističke modele odnosno hemometrijske metode u cilju smanjenja broja merenja, redukcije baze podataka i donošenja određenih statističkih zaključaka.

Fokus ove teze je hemijska karakterizacija i razvoj hemijskih metoda za ispitivanje građevinskih cementnih veziva primenjujući rendgensko-fluorescentnu spektrometriju (XRF) i optičku emisionu spektrometriju sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES).

#### **3.1. Rendgensko-fluorescentna spektrometrija (XRF)**

Rendgensko-fluorescentna spektrometrija (XRF) je nedestruktivna analitička tehnika kvalitativne i kvantitativne analize, zasnovana na merenju talasnih dužina, odnosno energija i inteziteta spektralnih linija X-zraka dobijenih sekundarnom ekscitacijom [65, 66]. Koristi se za određivanje elementarnog sadržaja jedinjenja, u čvrstom ili tečnom agregatnom stanju, u različitim opsezima koncentracija. XRF analizatori su u današnje vreme dosta komercijalizovani pa su neizostavni deo mnogih laboratorijskih i terenskih ispitivanja.

Rendgenske ili X-zrake je otkrio naučnik Rendgen 1895. godine. Pošto su do tada bile nepoznate karakteristike ovih zraka dobili su naziv nepoznati onosno X-zraci. Kasnije su dobili ime po naučniku Rendgenu. Rendgenski zraci spadaju u jonizujuće zračenje, sa frekvencijama od  $3 \times 10^{16}$  do  $3 \times 10^{19}$  Hz, odnosno talasnih dužina od 0,1 do 10 nm. U mnogim fizičkim procesima X-zraci ispoljavaju svoju korpuskularno-talasn dualizam [67].

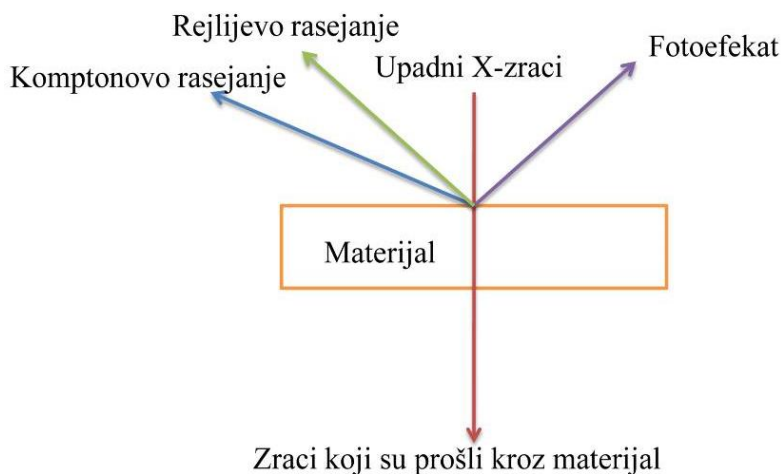


X-zračenje nastaje u rendgenskoj cevi konverzijom energije elektrona u energiju fotona. Kvantitet i kvalitet nastalog zračenja zavisi od fizičkih veličina kao što su napon (oko 50 KV) i jačina struje (oko 1 mA). Rendgenska cev konvertuje električnu energiju u druga dva različita oblika energije: X-zračenje (oko 1%) i toplotu kao neželjeni proizvod konverzije (oko 99%). Rendgenska cev je električni uređaj koji se sastoji od dva osnovna elementa: katode i anode. Električna struja teče duž cevi, kretanjem elektroni gube deo energije koja se pretvara u X-zračenje.

Nastanak X-zračenja u rendgenskoj cevi moguć je pod posebnim uslovima koji se odnose na izvor elektrona, metu, generator viskog napona i nivo vakuuma. U trenutku sudara brzih elektrona sa materijalom mete-anode nastaju fotoni X-zračenja. Zahvaljujući razlici potencijala između katode i anode elektroni putuju ka anodi velikom brzinom. U kontaktu sa metom upadni elektroni predaju svoju kinetičku energiju atomima mete. Tako nastaju fotoni X-zračenja. Postoje dva tipa interakcija elektrona sa atomima mete u kojima nastaje X-zračenje. Prvi proces odnosi se na interakciju upadnih elektrona sa jezgri atoma mete. Tom prilikom nastaje kontinualno, zakočno zračenje. U drugom procesu učestvuju brzi upadni elektroni i elektroni iz elektronskog omotača mete. U njihovom sudaru nastaje diskretno, karakteristično X-zračenje. Sve interakcije su površinske i odvijaju se na dubinama 0,25-0,5 mm. Anoda je komponenta na kojoj se proizvodi X-zračenje. Nalazi se na pozitivnom potencijalu i ima dve funkcije: konverzija energije elektrona u X-zračenje i disipacije nastale toplote. X-zračenje nastaje na malom delu površine anode koji se naziva fokus. Osnovna funkcija katode je proizvodnja i oblikovanje snopa elektrona usmerenog ka anodi. Tipična katoda se sastoji od navoja žice smeštenog u kalotu. Elektroni se u procesu termoelektronske emisije odvajaju od katode. Anoda i katoda su smeštene u stakleni omotač. Omotač obezbeđuje elektroizolaciju anode i katode i održava vakuum. Kućište rendgenske cevi koje je od olova ima nekoliko funkcija: apsorbuje zračenje u svim pravcima osim u pravcu prozora kroz koji prolazi koristan snop a relativno velika spoljna površina kućišta omogućava odvođenje toplote. Prostor između staklenog omotača i kućišta popunjen je uljem za hlađenje koje obezbeđuje i dodatnu elektroizolaciju [68].

**Interakcija X-zraka sa materijom** - Postoje nekoliko tipa interakcija X-zračenja sa materijom. Neki od tih interakcija su: Fotoelektrični efekat- fluorescencija, Komptonovo rasejanje i Rejljevo rasejanje (slika 6).

Pri fotoefektu dolazi do interakcije fotona i elektrona u omotaču atoma. Tada foton potpuno nestaje predajući elektronu celokupnu energiju. Elektron koji se naziva fotoelektron napušta atom. Ovaj efekat je dominantan u rendgenskoj fluorescenciji. Komptonov efekat dolazi do izražaja kod slabo vezanih elektrona, kod elektrona koji se nalaze na periferiji elektronskog omotača. U tom sudaru foton predaje deo svoje energije elektronu koji napušta atom (Komptonov elektron). Foton se ne apsorbuje, već predaje deo svoje energije i skreće sa prvobitnog pravca kretanja. Komptonov efekat dolazi do izražaja kod jonizovanog zračenja srednjih energija. Elastično rasejanje elektromagnetnog zračenja može se dogoditi i na vezanom elektronu. Ovakvo se rasejanje naziva Rejljevo rasejanje. Pri ovom rasejanju upadno elektromagnetno zračenje pobuđuje na oscilovanje vezane elektrone, posle čega isti emituju novo zračenje koje je iste talasne dužine kao i upadno elektromagnetno zračenje. Pri Rejljevom rasejanju foton blago menja pravac kretanja, a zadržava istu energiju. Ovaj efekat je dominantan u rendgenskoj difrakciji [68-71].

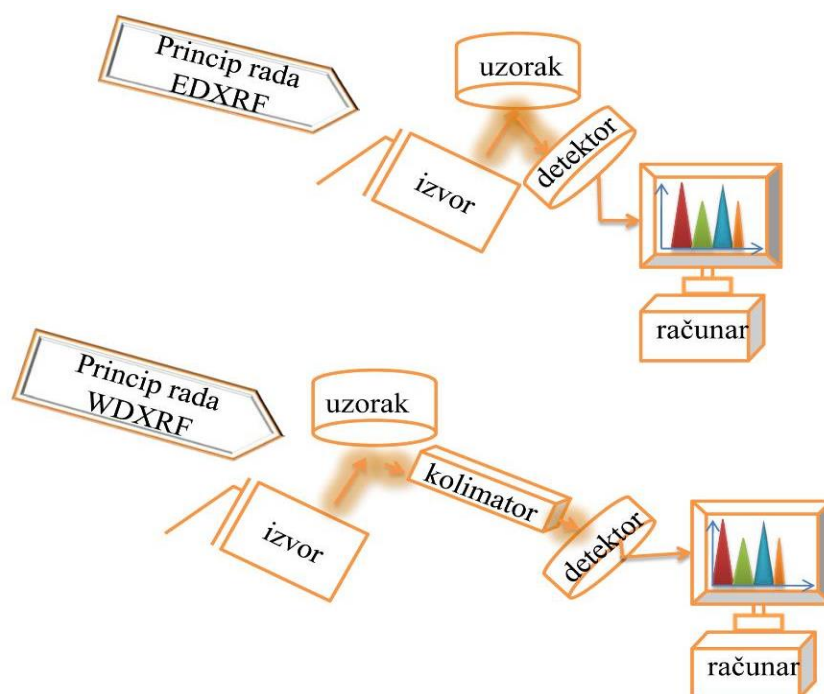


Slika 6. Interakcija X-zraka sa materijom [71]

**Zakočno zračenje** - Elektroni reaguju sa pojedinačnim atomima anode. U interakciji sa elektronskim omotačem nastaje karakteristično X-zračenje, dok u interakciji sa jezgrom nastaje zakočno zračenje. Većina fotona pripada zakočnom zračenju koje nastaje kao posledica usporavanja i promene putanje elektrona u polju jezgra. Izgubljena energija elektrona pretvara se u fotone X-zračenja različitih energija. Većina nastalih fotona ima značajno manju energiju od energije elektrona. Maksimalna energija fotona u spektru zakočnog zračenja jednaka je energiji elektrona.

**Karakteristično zračenje** nastaje u kolizionim procesima između elektrona iz rendgenske cevi i orbitalnih elektrona u atomima mete-anode. Ovaj tip interakcije je moguć samo ako upadni elektroni imaju veću energiju od energije veze orbitalnih elektrona. Tada orbitalni elektroni napuštaju atom a nastala šupljina se popunjava nekim od elektrona sa viših ljuski. Razlika u energijama početne i krajnje ljuske na kojoj se nalazi elektron emituje se u vidu karakterističnog zračenja. Zračenje se naziva karakterističnim jer je zapravo svojstvo hemijskog elementa od kojeg je načinjena anoda. Tipično, za dati materijal anode emituje se nekoliko karakterističnih linija, kao rezultat izbijanja elektrona iz različitih ljuski (K, L, M, ...). Oko 10% ukupnog intenziteta snopa odnosi se na karakteristično zračenje [70].

**Princip rada XRF spektrometra** - Sa slike 7 se vidi da su kod XRF spektrometara ekscitacija, optika i detekcija tri faktora koji karakterišu svaki XRF spektrometar. U zavisnosti od vrste optičkog i detekcionog sistema XRF spektrometri se mogu podeliti u dve grupe: Energetsko disperzivne (EDXRF) i talasno disperzivne spektrometre (WDXRF).



Slika 7. Delovi EDXRF i WDXRF spektrometara [71]

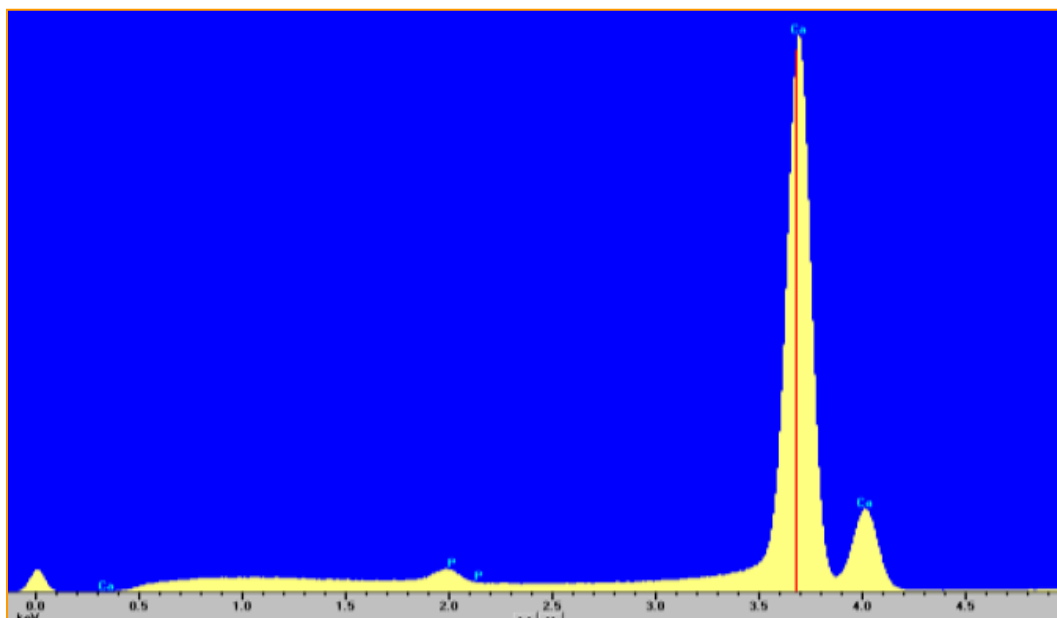
Snop primarnih X-zraka iz rendgenske cevi ozračuje uzorak i ekscitira sve hemijske elemente u njoj da emituju sekundarne spektralne linije - spektre X-zraka čije su talasne dužine karakteristične za elemente uzorka, a intenziteti proporcionalni njihovim intenzitetima. Filtri primarnog snopa su postavljeni između uzorka i rendgenske cevi, tako da uklanjaju neželjene i ometajuće komponente zračenja za određene primene i poboljšavaju odnos signal-šum.

Kod EDXRF-a sekundarni X-zraci su usmereni direktno na detektor. Detektor se koristi za pretvaranje energije X-zraka u strujne-naponske signale. Ove informacije se šalju u vidu impulsa, koji meri energiju signala i šalje ih preko elektronskog kontrolora do računara. Najčešći detektori su Si (Li) detektori sa Be prozorom, koji se moraju hladiti na niskim temperaturama sa tečnim azotom. Međutim, noviji sistemi često su opremljeni silicijum drift detektorima (SDD) sa Peltier rashladnim sistemima.

Kod WDXRF spektrometara sekundarni-karakteristični X-zraci prolaze isti put kao i kod EDXRF, samo što pre detektora sekundarni X-zraci prolaze najpre kroz primarni kolimator a onda padaju na analizatorski kristal, sa koga se difraktuju u skladu sa Bragovim zakonom. Detektor je u položaju da može da primi X-zrak bilo koje talasne dužine koji se difraktuje od analizatorskog kristala. Detektor se kao i kod EDXRF koristi za pretvaranje energije X-zraka u strujne-naponske signale, što je već opisano. Najčešći detektori kod WDXRF spektrometara su detektori sa Be prozorom punjeni inertnim gasovima, što WDXRF spektrometrima daje dosta bolje performanse u odnosu na EDXRF [71].

**Kvalitativna i kvantitativna analiza** - Rendgensko-fluorescentna analiza je tehnika nedestruktivne kvalitativne i kvantitativne analize. Kvalitativna analiza se zasniva na čitanju i tumačenju spektara. Primer rendgensko fluorescentnog spektra za  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dat je na slici 8.

Kvantitativna analiza se kod obe vrste spektrometara vrši pomoću metode kalibracione krive gde se nepoznata koncentracija elementa izračunava poređenjem intenziteta emisije ispitivanog uzorka sa referentnim materijalima. Referentni ili standardni uzorci treba da su što sličnijeg sastava kao i analizirani uzorak, zbog eliminisanja uticaja matriksa. Takođe, postoji mogućnost i semikvantitativne analize preko fundamentalnih parametara, koja je manje precizna od kvantitativne analize preko kalibracione krive [72,73].



Slika 8. Kvalitativni snimak  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sa uređaja EDXRF Oxford instruments, Institut IMS

**Prednosti i mane XRF metode** - Kao i svaka metoda, tako i XRF metoda ima svoje prednosti i mane u odnosu na druge metode. Te karakteristike su date u tabeli 1.

Tabela 1. Prednosti i mane XRF metode

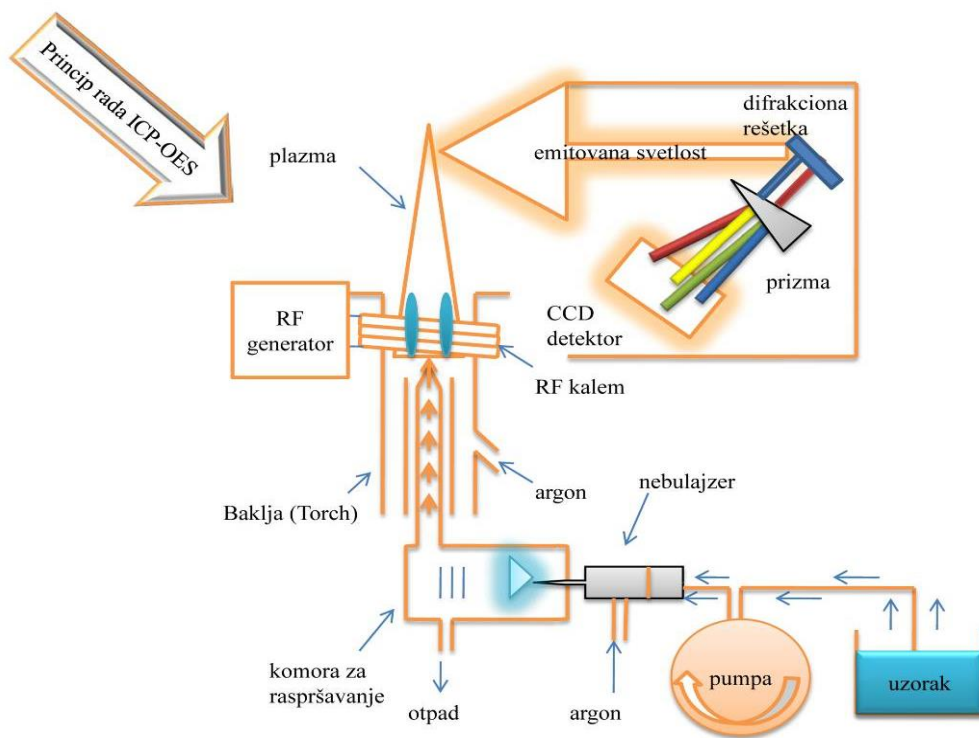
Prednosti:	Mane:
Brza priprema uzoraka, nema rastvaranja	Uticaj matriksa, koji se jedino rešava kalibracijom referentnim materijalima čiji je hemijski sastav sličan uzorku
Određuje veliki raspon koncentracija istovremeno	Skupi referentni materijali
Određuje veliki broj elemenata od Na do U	Velika potrošnja azota, ako su u pitanju detektori koji nemaju sistem hlađenja
Velika brzina rada uz mali utrošak uzorka-multielementarna analiza	Zakonom o jonizujućem zračenju XRF uređaji i analitičari moraju imati licencu za rad pod posebnim merama zaštite
Mobilni rendgeni omogućuju ispitivanja na terenu	Ne tako dobra osetljivost za lake elemente
Pogodan za različite delatnosti	Skup uređaj

**Primena XRF metode** - Zbog svoje velike osetljivosti i mogućnosti određivanja velikog broja analita u različitim uzorcima ova metoda je našla široku primenu u svim oblastima nauke i industrije. Primenjuje se u metalurgiji, građevinarstvu, mašinstvu, geologiji, arheologiji, a sve veći udeo zastupljenosti ove metode je u hemiji životne sredine.

### 3.2. Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) je analitička metoda koja se koristi za određivanje sadržaja većine hemijskih elemenata u visokim i niskim koncentracijama. Zahvaljujući svojim dobrim performansama ovaj instrument je u današnje vreme sastavni deo mnogih laboratorija.

ICP-OES je emisiona spektrometrijska metoda zasnovana na činjenici da pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje emituju energiju tačno određene talasne dužine, karakteristične za dati element. Intenzitet emitovane svetlosti je proporcionalan broju pobuđenih atoma odnosno koncentraciji elementa [74]. Opšti princip rada ICP-OES spektrometara je dat na slici 9.



Slika 9. Opšti princip rada i delovi ICP-OES spektrometra

**Uvođenje uzoraka** - Kod ICP-OES metode tečni uzorak se pomoću peristaltičke pumpe upumpava u koncentrični pneumatski raspršivač (eng. Nebulizer) koji rastvor pretvara u aerosol. Sprej komora (eng. Spray Chamber) uklanja velike kapi, a male kapi, koje čine svega 1-5% od

ukupnog rastvora, bivaju nošene strujom nebulajzer gasa u ICP Torch odnosno plazma plamenik [75].

**Induktivno kuplovana plazma** - Plazma plamenik se sastoji od tri koncentrične kvarcne cevi:

- kroz unutrašnju cev struji nebulajzer gas,
- kroz srednju cev ulazi argon, koji služi kao noseći gas i koji obezbeđuje primarne elektrone i jone za formiranje plazme
- kroz spoljašnju cev struji gas za hlađenje, tangencijalna struja Ar koja hladi zidove kvarcne cevi, stabilizuje i centriraju plazmu.

Na vrhu cevi nalazi se vodom ili vazduhom hlađeni indukcijski kalem koji napaja radiofrekventni generator 5-50 MHz, izlazne snage 1-5 kW [76].

Argonska plazma je elektroprovodljiv, visokojonizovan gas koji sadrži veliku količinu jona i elektrona argona [77].

Argon je prirodni, plemeniti, hemijski inertan gas koji ne reaguje sa jonima iz uzorka, ima visoku energiju jonizacije, emituje jednostavne spektre i može da eksitira većinu elemenata periodnog sistema [78].

Prolaz radiofrekventne struje kroz kalem indukuje magnetno polje sa linijama sila koje su paralelne osi cevi. Ovo polje u oblasti kalema indukuje električno polje u kome primarni elektroni vrše kružno kretanje i pri tom kretanju se ubrzavaju. Kada struja u indukcionom kalemu promeni smer, magnetno polje i vrtložna struja elektrona takođe menjaju svoj smer. Pri tome, ubrzani elektroni u sudaru sa atomima gasa izazivaju jonizaciju uz intenzivno zagrevanje gasa (6000 – 10000 K). Na taj način dolazi do formiranja plazme koja sadrži visoku koncentraciju elektrona i jona nosećeg gasa, pored neutralnih atoma u osnovnom i visokopobuđenim stanjima [75].

U plazmi mogu da se razlikuju tri oblasti različitih spektralnih osobina: visokotemperaturno jezgro u čijem centralnom delu uzorak podleže efikasnom isparavanju i atomizaciji; zona koja se nalazi 1-3 cm iznad indukcionog kalema, u kojoj se pobuđuje većina elemenata i nisko temperaturni deo tzv. rep plazme, u kome se pobuđuju elementi sa niskim energijama pobuđivanja [79].

Zračenje koje se emituje iz plazme je usmereno na ulazni otvor spektrometra sistemom konveksnih sočiva. Moguća su dva moda posmatranja plazme. Jedan mod je tzv. „sa strane” ili radijalni, gde se zračenja plazme posmatra ortogonalno kroz centralni kanal ICP-a i drugi „sa kraja” ili aksijalni kod koga se posmatranje zračenja plazme poklapa sa centralnim kanalom ICP-a. Moderni ICP-OES spektrometri mogu koristiti obe vrste gledanja plazme, u zavisnosti od vrste uzoraka koji se ispituje i analiza koji se određuje. Kada je za neke analize potrebna manja osetljivost npr. za veće koncentracije elemenata primenjuje se radijalna plazma, a za određivanja nižih koncentracija, naročito prelaznih elemenata, koristi se osetljiva aksijalna plazma [76].

**Spektrometar** - Uloga spektrometra je da, iz spektra koji emituje izvor plazme, izdvoji talasnu dužinu od interesa. Spektrometar, Echelle polihromator je optički sistem visoke rezolucije koji pomoću disperzionog elementa (difrakcione rešetke i kvarcne prizme) propušta svetlosni zrak na nekoliko talasnih dužina istovremeno. Kako se sastoji od velikog broja izlaznih razreza ovaj sistem ima veliku moć rezolucije. Echelle šablon je zasnovan na dvodimenzionalnoj separaciji emitovane svetlosti: u UV i VIS delu spektra [76].

**Detektor** - Nakon što je odvajanje talasnih dužina izvršeno uz pomoć odgovarajućih spektrometara, za „čitanje” dobijenih spektralnih informacija koriste se detektori sa kuplovanim naelektrisanjem (eng. *Charge-coupled device* – CCD) ili uređaj sa ubrizgavanjem naelektrisanja (eng. *Charge-injection device* – CID). Ovi detektori registruju stvorenu fotostruju čija je jačina srazmerna intenzitetu emitovane svetlosti odnosno koncentraciji elementa u uzorku [80].

**Kvantitativna analiza** se vrši pomoću metode kalibracione krive gde se nepoznata koncentracija elementa izračunava poređenjem intenziteta emisije ispitivanog uzorka sa standardima. Izbor radne talasne dužine zavisi od prirode matriksa uzorka i mogućih interferencija na izabranim talasnim dužinama.

Zbog minimiziranja uticaja matriksa i veće osetljivosti metode, kada je reč o uzorcima koji sadrže jako niske koncentracije elemenata koje su ispod limita kvantifikacije metode, za formiranje kalibracione krive neophodno je koristiti metodu standardnog dodatka. Ova metoda se sastoji iz najmanje dva koraka: a) merenja signala originalnog uzorka, b) merenje signala originalnog uzorka u koji je dodata poznata, standardna koncentracija analita. Budući da je linearnost rezultata merenja uslov pouzdanosti ove metode, obično se u drugom koraku dodaju dva različita standardna dodatka (1 i 2). Poželjno je da je koncentracija rastvora 2 dvostruko veća u odnosu na koncentraciju rastvora 1 i da su bliske pretpostavljenoj koncentraciji uzorka. Pomoću ove metode nepoznata koncentracija elementa se izračunava na osnovu nagiba prave koja koreliše merene intenzitete sa koncentracijama dodatim u uzorke. Druga mogućnost za uklanjanje matriks efekta je tzv. matriks podešavanje (eng. *Matrix matching*). Standardni kalibracioni rastvori treba da budu što sličniji uzorku. Treća mogućnost je da se uzorak razblaži, jer se razblaživanjem uzoraka smanjuje uticaj matriksa [79].

**Kvalitativna analiza** se zasniva na dobijanju i tumačenju spektara.

Interferencioni efekti kod ICP-OES metode mogu poticati od interferencije raspršivača, hemijskih interferencija, jonizacionih interferencija i spektralnih interferencija. Među navedenima interferencionim efektima koji se mogu javiti, spektralne interferencije predstavljaju najveću smetnju prilikom jedne ICP-OES analize.

Sve spektralne smetnje mogu se izbeći promenom linije analita, korekcijom pozadine ili nekom metodom hemijskog odvajanja [81].

**Prednosti i mane ICP-OES** - Najbitnije prednosti i mane u odnosu na druge metode date su u tabeli 2.

Tabela 2. Prednosti i mane ICP-OES metode

Prednosti:	Mane:
Nema interferencije izvora	Multielementalna analiza-velika mogućnost spektralnih smetnji
Velika osetljivost (niske granice detekcije)	F, Cl, Br posebno zahtevaju vrlo kratke talasne dužine
Određuje veliki raspon koncentracija istovremeno	Velika potrošnja argona
Određuje veliki broj elemenata	Dobro znanje i iskustvo analitičara
Velika brzina rada uz mali utrošak uzorka-multielementarna analiza	Priprema uzoraka-zahteva rastvaranje
Mogućnost otklanjanja smetnji	Skup uređaj

Zbog svoje velike osjetljivosti i mogućnosti određivanja velikog broja analita u različitim uzorcima ova metoda je našla široku primenu u svim oblastima nauke i industrije. Primenjuje se u metalurgiji, građevinarstvu, mašinstvu, medicini, biologiji, geologiji, organskoj i neorganskoj tehnologiji, poljoprivredi a najveći udeo zastupljenosti ove metode je u hemiji životne sredine. Takođe, ova metoda upravo zbog svojih karakteristika je veliki izazov za analitičare širom sveta. Tako se ICP-OES spektromeri iz dana u dan unapređuju i kombinuju sa drugim metodama. Razvoj i tehnologija uređaja za instrumentalnu analizu napreduju, te u neposrednoj budućnosti možemo očekivati da se odnos ekonomičnosti i kvaliteta bitno poboljša.



## 4. HEMOMETRIJSKE METODE

### 4.1. Izbor metode ispitivanja u laboratoriji

U skladu sa zahtevima korisnika ili bilo kog drugog cilja određena metoda se usvaja ili razvija u laboratoriji. Iz tog razloga se razlikuju dve vrste metoda: standardne i nestandardne. Standardna metoda ispitivanja predstavlja metodu koja je objavljena od strane međunarodnih, regionalnih ili nacionalnih organizacija [82]. Nestandardne metode ispitivanja su sve metode razvijene u laboratoriji, metode dostupne u naučnim časopisima/knjigama, kao i modifikovane standardne metode [82].

Osnovna razlika između ova dva tipa metoda je što su standardne metode već validovane od strane međunarodnih, regionalnih ili nacionalnih organizacija (npr AOAC ili ISO), dok nestandardne metode (engl. *in house*) se moraju validovati od strane laboratorija koje ih koriste. Standardne metode je zato lakše usvojiti, jer su one već razvijene. U svrhu primene standardne metode dovoljno je metodu verifikovati. Najčešći parametri koji se određuju prilikom verifikacije metode jesu tačnost i preciznost metode ispitivanja, dok validacija zahteva komplikovanije eksperimente prethodno isplaniranim postupcima [82].

### 4.2. Validacija

Validacija analitičke metode je eksperimentalni postupak dobijanja i provere karakterističnih analitičkih parametara na osnovu kojih se potvrđuje da je metoda pouzdana i primenljiva [83].

Postupci ispitivanja validacije analitičke metode su slični postupcima razvoja metode, pa je teško odrediti granicu kada se završava razvoj metode, a počinje validacija.

Mnogi parametri koji se koriste za razvoj metode se takođe koriste u postupcima validacije.

Validacija analitičke metode se vrši u sledećim okolnostima:

- a) kada se razvija nova metoda;
- b) kada postoji bilo koja sumnja da je vremenom došlo do promena parametara u razvijenoj metodi;
- c) kada se parametri razvijene metode koriguju zbog planova primene date metode i u druge svrhe.

Validacija analitičke metode podrazumeva određivanje parametara validacije. To su: tačnost, preciznost, selektivnost, limit detekcije, limit kvantifikacije, linearnost, radni (analitički) opseg i robusnost.

**Tačnost** je parameter validacije koji ukazuje na ispravnost merenja i procenjuje se na osnovu Recovery eksperimenta. Procenat prinosa (Recovery) je vrednost koji ukazuje koliko su eksperimentalni rezultati ispitivanja usaglašeni sa sertifikovanim ili nominalnim vrednostima. Tačnost je parameter koji se najteže validira.

**Preciznost** je parameter validacije koji se procenjuje standardnom devijacijom (SD) ili relativnom standardnom devijacijom (RSD) u uslovima ponovljivosti (ista metoda, isti uzorak,

isti analitičar, ista laboratorija, ista oprema, kratak period vremena) i reproduktivnosti (isti uzorak, ista metoda, drugi operator, druga laboratorija, druga oprema, dug period vremena). Relativna standardna devijacija (RSD) se izračunava prema jednačini (4.1)

$$RSD = \left( \frac{\sigma}{\bar{x}} \right) \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Gde je:  $\sigma$  - standardna devijacija;  $\bar{x}$  - srednja vrednost većeg broja merenja.

**Selektivnost i specifičnost** predstavljaju svojstvo metode da tačno i specifično odredi ciljni analit u prisustvu ostalih analita u matriksu uzorka pod utvrđenim uslovima ispitivanja. Često se u praksi pojmovi specifičnost i selektivnost poistovećuju, a suštinski su to dva različita svojstva metode. Specifična metoda je ona kojom se može odrediti samo jedan specifičan analit. Specifičnost je svojstvo sekventnih metoda gde instrumentalni signal daje samo jedan analit (npr. apsorpcione metode: atomska apsorpciona spektrofotometrija). Kod simultanih metoda (npr. emisione metode: ICP-OES, XRF, OES) istovremeno se dobijaju instrumentalni signali za više analita. Ukoliko svaki od analita pri određivanju ne smeta drugim, metoda se naziva selektivnom.

**Limit detekcije (LOD)** podrazumeva najmanju koncentraciju elementa koja se datom analitičkom metodom može detektovati, odnosno kvalitativno odrediti. LOD se određuje izračunavanjem odnosa standardne devijacije dobijenih vrednosti ( $\sigma$ ) i nagiba kalibracione krive ( $S$ ) iz sledećeg izraza:

$$LOD = 3 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (4.2)$$

Standardne devijacije dobijenih vrednosti ( $\sigma$ ) se mogu izračunati iz: standardne devijacije vrednosti slepe probe; standardne devijacije ostatka kalibracione prave i standardne devijacije odsečka kalibracione prave

**Limit kvantifikacije (LOQ)** podrazumeva najmanju koncentraciju elementa koja se datom analitičkom metodom može kvantitativno odrediti. LOQ se određuje izračunavanjem odnosa standardne devijacije dobijenih vrednosti ( $\sigma$ ) i nagiba kalibracione krive ( $S$ ) iz sledećeg izraza:

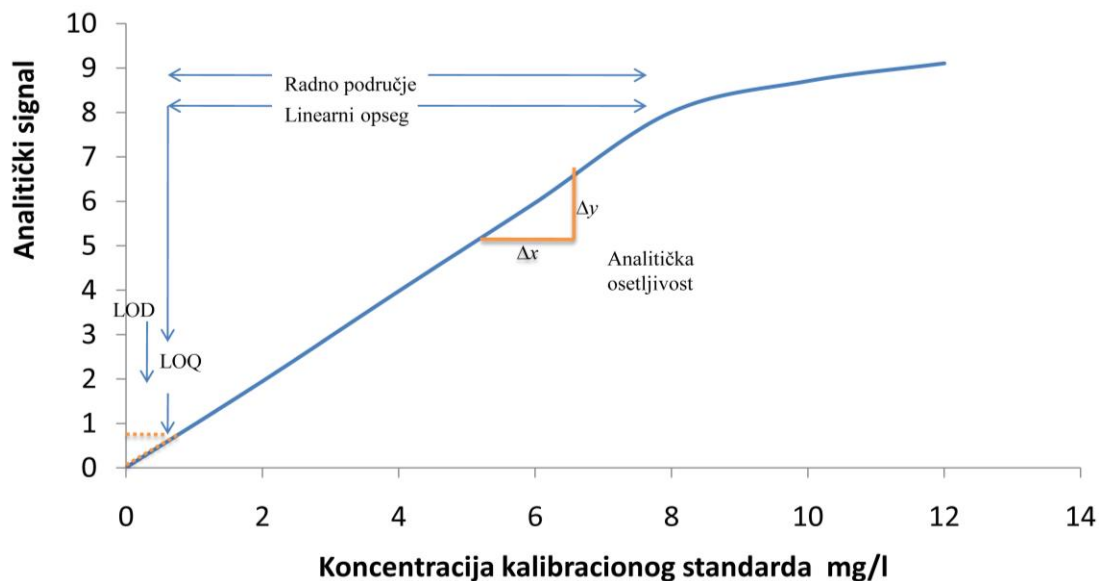
$$LOQ = 10 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (4.3)$$

Standardne devijacije dobijenih vrednosti ( $\sigma$ ) se mogu izračunati iz: standardne devijacije vrednosti slepe probe; standardne devijacije ostatka kalibracione prave i standardne devijacije odsečka kalibracione prave.

**Linearnost** je parameter validacije koji unutar radnog područja kalibracione krive ukazuje na tačno dobijene proporcionalne zavisnosti odziva analitičkog signala metode od koncentracije analita.

**Radni ili analitički opseg** predstavlja područje koncentracija u okviru kalibracione krive u kom važi linearnost. Definiše se preko podataka dobijenih na osnovu drugih parametara validacije: tačnost, preciznost i linearnost.

Neki od parametara validacije su ilustrovani grafički radi jasnijeg pregleda na slici 10.



Slika 10. Grafički prikaz krive dobijene instrumentalnom metodom, uz prikaz radnog područja metode, linearnog opsega, LOD, LOQ i analitičke osetljivosti [82]

**Robusnost** je parameter koji predstavlja meru otpora analitičkog postupka na male, namerne promene eksperimentalnih uslova. Robusnost metode se testira promišljenim uvođenjem malih promena i ispitivanjem posledica tih promena. Parametre koji bi mogli da utiču na rezultate, neophodno je držati pod kontrolom i jasno ih označiti prilikom opisa metode.

### 4.3. Nesigurnost merenja

Nesigurnost (engl. *uncertainty*) merenja predstavlja kvantitativnu procenu, odnosno interval vrednosti unutar koga se očekuje vrednost izmerene veličine, uzimajući u obzir sve izvore grešaka sa specificiranim nivoom poverenja [84]. Za izražavanje nesigurnosti, koriste se:

-standardna nesigurnost (engl. standard uncertainty' –  $u(x)$ ) i

-proširena nesigurnost (engl. expanded uncertainty –  $U(x)$ ).

Pojam standardne nesigurnosti se izražava standardnom devijacijom, parametrom koji definiše mernu nesigurnost, dok proširena nesigurnost definiše opseg koji obuhvata veliki broj vrednosti unutar koga se nalazi i vrednost merene veličine. Proširena nesigurnost dobija se množenjem standardne nesigurnosti faktorom pokrivenosti (engl. *coverage factor* -  $k$ ) prema jednačini (4.4).

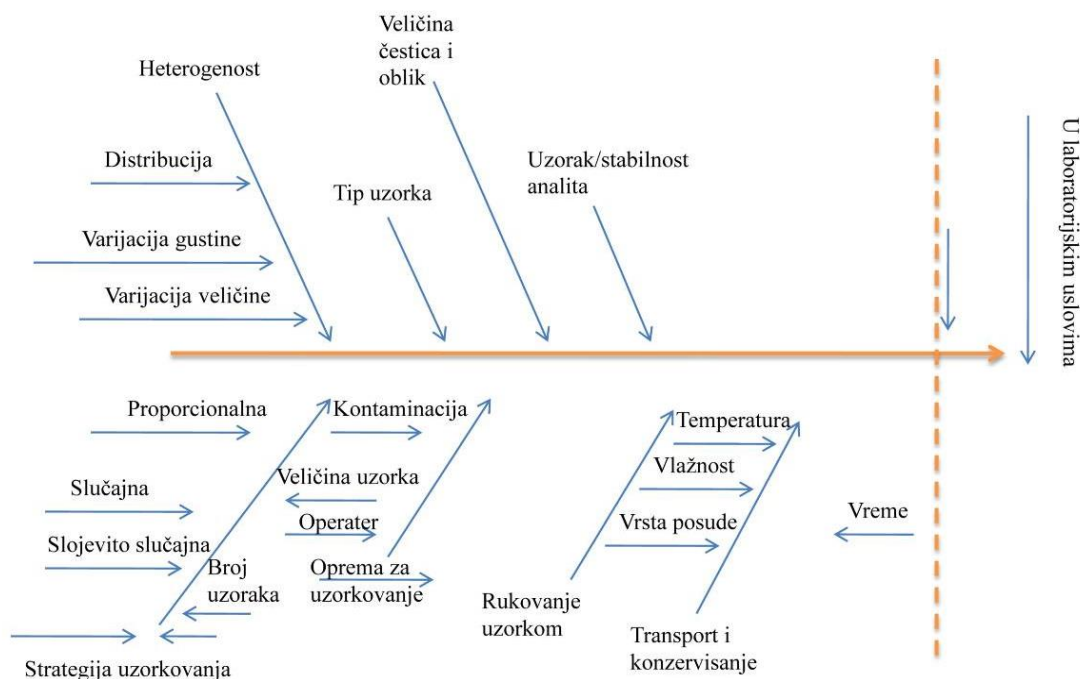
$$U(x) = k \cdot u(x) \quad (4.4)$$

Faktor pokrivenosti zavisi od nivoa poverenja, odnosno vrednost  $k$  može imati vrednost od  $\sqrt{3}$  do 3 zavisno od raspodele, a vrednost 2 je za vrednost od 95% intervala poverenja.

Prema autorki knjige A. Perić Grujić u cilju procene nesigurnosti primenjuju se dva pristupa [84]:

- pristup odozdo na gore i
- pristup odozgo na dole.

Kod pristupa odozdo na gore (engl. bottom-up) u procenjavanju merne nesigurnosti je uključen svaki odvojeni korak u analizi, uključujući i uzorkovanje kad je to moguće. Procenjuju se, a zatim i udružuju sve odgovarajuće slučajne i sistematske greške svakog koraka analize. Veliki problem ovog pristupa je što se svaki analitički proces sastoji iz mnoštva koraka, pa izračunavanje postaje komplikovano. Takođe je nekada teško definisati sve izvore grešaka.



Slika 11. Išikava dijagram procene merne nesigurnosti [85]

Na slici 11 su pomoću Išikava dijagrama prikazani faktori koji mogu uticati na procenu merne nesigurnosti. Slučajne greške mogu da budu direktno procenjene na osnovu ponovljenih merenja (merna nesigurnost tipa A), dok neke od sistematskih grešaka ne moraju da budu utvrđene eksperimentalno, već se mogu proceniti na osnovu iskustva ili informacija od proizvođača opreme, kao što su kalibracioni sertifikati ili specifikacije o etalovanju uređaja (merna nesigurnost tipa B). Sem složenosti postupka utvrđivanja grešaka ponekad je teško statistički obraditi i udružiti sistematske greške sa slučajnim greškama u cilju određivanja vrednosti standardne nesigurnosti.

**Pristup odozdo na dole** (engl. top-down) je dosta jednostavniji postupak za procenu merne nesigurnosti. Jedan od najjednostavnijih postupaka zahteva primenu rezultata šeme testa osposobljenosti iz velikog broja laboratorija, kako bi se došlo do procene ukupne nesigurnosti merenja. Ograničenje je u primeni ovog postupka kod metoda koje nisu podvrgnute učešću u šemama testa osposobljenosti. Međutim, sve više broj ovakvih šema raste i one mogu postati alternativa odozdo na gore metodama, u mnogim oblastima. Pored uštede u vremenu, jer rezultati šema ispitivanja osposobljenosti obezbeđuju procenu nesigurnosti direktno, ovaj pristup ne zahteva veliko znanje analitičara. Sa druge strane, šeme ispitivanja osposobljenosti primenjuju različite analitičke metode, pa ponekad merne nesigurnosti mogu biti veće što je za analitičare takođe povoljnije jer se rezultat može naći u većem opsegu. S druge strane ponekad je bitno da opseg u kome je rezultat bude manji, u tom slučaju nije preporučljivo mernu nesigurnost proceniti preko međulaboratorijskih podataka. Takođe, šeme ispitivanja osposobljenosti koriste pojedinačne uzorke materijala koji su pripremljeni sa velikom pažnjom i čija je homogenost ispitana, pa se eventualne greške uzorkovanja ne mogu proceniti.

U novije vreme, određena regulatorna tela predlažu jednostavnije metode, koje su dizajnirane sa ciljem da olakšaju procenu merne nesigurnosti, a da obuhvate što više koraka u analitičkim procedurama (npr. Nord test concept) [86]. Ove jednostavnije metode za procenu merne nesigurnosti su jako bitne za komercijalne laboratorije u kojima se koristi veliki broj analitičkih procedura. Osnovni principi na kojima se zasniva kreiranje ovakvih metoda se zasnivaju na parametrima dobijenim pomoću studija validacije. Faktori koji najviše učestvuju u procenu merne nesigurnosti su *Bias* dobijen pomoću ponovljivosti i reproduktivnost. Kombinovana merna nesigurnost se može dobiti primenom jednačine (4.5):

$$u_c (\%) = \sqrt{u(Rw)^2 + (u(Bias))^2} \quad (4.5)$$

Gde su:  $u_c$  - kombinovana merna nesigurnost;  $u(Rw)$  - neizvesnost procenjene obnovljivosti u laboratoriji;  $u(Bias)$  - neizvesnost procene pristrasnosti laboratorijskih rezultata i rezultata iz sertifikata za CRM, recovery testa ili srednjih vrednosti standardnih devijacija iz šema za ispitivanje osposobljenosti pod uslovom da je laboratorija više puta učestvovala u postupku merenja.

$u(Bias)$  se izračunava pomoću jednačine (4.6):

$$u(Bias) = \sqrt{RSM_{Bias}^2 + u(Cref)^2} \quad (4.6)$$

Gde su:  $u(Bias)$  doprinos mernoj nesigurnosti od *Biasa*;  $RSM_{bias}$  – laboratorijski bias;  $u(Cref)$  bias iz sertifikata.

Sistematske greške se ne uključuju u procene nesigurnosti, već se određuju na uobičajeni način, ponovljivošću primenom referentnih materijala, recovery testom ili uzimanjem srednje vrednosti standardne devijacije iz šema za ispitivanje osposobljenosti pod uslovom da je laboratorija više puta učestvovala. Najmanje 10 ponovljenih merenja se vrše na stabilnom i dobro karakterisanom reprezentativnom uzorku ili referentnom materijalu, što podrazumeva da nesigurnosti uzorkovanja nisu uključene u procene, ali se mogu naknadno proceniti.

Nesigurnosti se izračunavaju iz standardnih devijacija merenja izvršenih pod uslovima interne reproduktivnosti (više laboranata vrše analize, koriste se različite koncentracije, vrše se analize u svim odgovarajućim matricama). Za ovaj korak se često primenjuju kontrolne karte, koje analitičarima služe da prate rezultate ispitivanja kroz vreme.

Unutarlaboratorijska reproduktivnost  $R_w$  se izračunava prema jednačini (4.7):

$$R_w = (S_{Rw}/X_{sr}) \cdot 100\% \quad (4.7)$$

Gde su:  $R_w$  - unutarlaboratorijska reproduktivnost;  $S_{Rw}$  - standardna devijacija unutarlaboratorijske reproduktivnosti;  $X_{sr}$  - srednja vrednost svih uzoraka.

Standardna devijacija unutarlaboratorijske reproduktivnosti  $S_{Rw}$  se izračunava pomoću jednačine (4.8)

$$S_{Rw} = R_{sr}/d_2 \quad (4.8)$$

Gde su:  $S_{Rw}$  - standardna devijacija unutarlaboratorijske reproduktivnosti;  $R_{sr}$  - srednja vrednost standardnih devijacija;  $d_2$  - konstanta koja zavisi od broja serija uzoraka

Ovako dizajnirane metode koje uključuju doprinose koji su dobijeni iz eksperimentalnog rada (validacije, interne kontrole kvaliteta, rezultata međulaboratorijskih ispitivanja) kao i doprinose intervala poverenja za sertifikovane referentne materijale, u cilju dobijanja vrednosti koje značajno doprinose mernoj nesigurnosti metode su vrlo jednostavne za primenu. Često su i sasvim dovoljne, a u nekim slučajevima i jedine koje imaju praktičnu primenu.

Procene merne nesigurnosti nisu od značaja samo za razvoj metode, one su od suštinskog značaja za korisnike rezultata izvršenih analiza koji su sve više zainteresovani za opsege vrednosti u kojima se nalaze tačne koncentracije analita iz uzoraka. Izračunate merne nesigurnosti takođe pokazuju da laboratorija ima kapacitet da izvede analize u skladu sa zakonskim propisima. Koliko god je procena nesigurnosti dugotrajan, često zametan posao koji zahteva dodatno učenje i iskustvo, pokazalo se da kada se jednom, u određenoj laboratoriji, utvrdi vrednost nesigurnosti za određenu analizu u skladu sa odgovarajućom regulativom, postaje jednostavno.

#### 4.4. Pomoćni alat za razvoj metode

Pod pomoćnim alatom za razvoj metode se podrazumevaju referentni materijali (sertifikovani i interni), slepe probe i materijali/rastvori sa dodatkom ili spajkovani materijali.

Referentni materijali (RM) i sertifikovani referentni materijali (CRM) su definisani od strane Međunarodne organizacije za standardizaciju [87]:

- RM predstavlja material koji je homogen i stabilan sa ustanovljenim jednim ili više specificiranih svojstava, koja su uspostavljena za određenu nameravanu upotrebu u procesima merenja. Referentni materijal može biti bilo koji materijal koji se koristi kao osnova za poređenje, pri čemu upotrebljeni laboratorijski reagenasi moraju biti tačno poznate čistoće. Interni referentni material predstavlja materijal ili supstancu interno

pripremljenu i ispitano u eksternim laboratorijama i koristi se za kalibraciju i proveru tačnosti rada uređaja.

- CRM (eng. *Certified reference materials* - CRM) je referentni materijal, praćen uverenjem izdatim od nekog nadležnog tela, koji obezbeđuje jednu ili više određenih vrednosti svojstava sa pridruženom nesigurnošću i sledivost, koristeći određene metrološke procedure. CRM je praćen uverenjem koje sadrži vrednosti specificiranih svojstava, sa pridruženom nesigurnošću, i izjavom o metrološkoj sledivosti. Sama izrada sertifikovanih referentnih materijala je složeni zadatak od izrade referentnih materijala.

Iz ovih definicija zaključuje se da referentni materijal može biti supstanca, jedinjenje, ili materijal u bilo kom agregatnom stanju, sa tačno određenim sastavom ili nekom drugom veličinom. Ukoliko je CRM u tačnom agregatnom stanju i služi za kalibraciju uređaja uobičajeni naziv za takve CRM-ove je standardni rastvor. CRM imaju prateće uverenje, kojim se navodi tačna vrednost veličine koju reprodukuju, sa naznačenom mernom nesigurnošću. Merna nesigurnost je opseg u okviru kojeg se nalazi dati rezultat merenja. Korišćenjem CRM-ova rezultat merenja se dovodi u vezu sa osnovnim jedinicama SI sistema, odnosno obezbeđuje se sledivost merenja. Ako su ovi uslovi ispunjeni, rezultati merenja različitih laboratorija se mogu porediti čime se može proveriti kvalitet njihovog rada [87].

**Slepa proba**-Postoje različiti tipovi slepih proba, a njihova uloga je da pokažu u kojoj meri izmereni signal potiče od analita kao i koliko njemu doprinose ostali uticaji iz posmatranog sistema. Postoje različiti tipovi slepih proba kao što su [87]:

- *Slepa proba reagensa*. Reagensi koji se koriste u analitičkom procesu se analiziraju samostalno u cilju da se utvrdi koliko utiču na izmereni signal na osnovu čega se dobijeni analitički signal može adekvatno korigovati
- *Slepa proba uzorka*. Ona predstavlja matriks koji ne sadrže analit. Teško ih je dobiti ali takvi materijali su neophodni jer se uz pomoć njih utvrđuje realni uticaj interferencija koje se mogu javiti pri analizi ispitivanog uzorka.

**Materijali/rastvori sa dodatkom ili spajkovani materijali** su materijali/rastvori u koji je dodat analit od interesa. Spajkovanje nije neophodno uvek vršiti samo na analit koji se određuje. U uzorak se može dodavati bilo koja komponenta koja dovodi do promene efekta ispitivanog sistema usled tog dodatka. Tako npr., uzorak može biti spajkovani sa različitim količinom određenih analita da bi se utvrdilo da li neki od analita utiče na rezultat analita od interesa. Na ovaj način se takođe mogu praviti standardni rastvori koji su po matriksu slični uzorku. Oni služe za uklanjanje matriks efekta odnosno tzv. matriks podešavanje (eng. *Matrix matching*).

#### 4.5. Metode za proveru kontrole kvaliteta

Da bi rezultati, koji se dobijaju u jednoj analitičkoj laboratoriji, bili konzistentni tokom vremena i kako bi bili u saglasnosti sa rezultatima istih ispitivanja sprovedenih u drugim laboratorijama sprovode se metode za proveru kvaliteta koje mogu biti interne i eksterne.

#### 4.5.1. Metode interne provere kvaliteta

Metode interne provere kvaliteta daju vizuelni pregled zavisnosti vrednosti rezultata od vremena [82]. U tačno određenim vremenskim intervalima ispituju se kontrolni uzorci. Na osnovu vrednosti dobijenih rezultata i određenog vremena konstruišu se grafici koji zajedno sa ucrtanim kontrolnim statističkim granicama (gornja i donja) i centralnom linijom predstavljaju kontrolne karte.

Centralna linija predstavlja srednju vrednost dovoljnog broja merenja (oko 20 kontrolnih vrednosti) ili sertifikovanu vrednost ukoliko je reč o CRM materijalu. Pored centralne linije kontrolne karte sadrže i dve vrste granica:

- gornje i donje granice upozorenja koje predstavljaju statistički limit u vrednosti od  $\pm$  dve standardne devijacije od centralne linije  $-CL \pm 2s$  na nivou od 95% intervala poverenja i
- gornje i donje granice akcije koje predstavljaju statistički limit u vrednosti od  $\pm$  tri standardne devijacije od centralne linije  $-CL \pm 3s$  na nivou od 99,7% intervala poverenja.

U zavisnosti od položaja izmerenih vrednosti sa gornjim i donjim granicama, donose se odluke o postojanosti procesa [88].

U tabeli 3 je dat pregled kontrolnih uzoraka, primena i pogodnost praćenja i određivanja određenih validacionih parametara u odnosu na tip uzorka, kao i tip kontrolnih karti koje se crtaju u zavisnosti od namene.

Tabela 3. Pregled kontrolnih uzoraka, njihova primena i tip kontrolnih karti

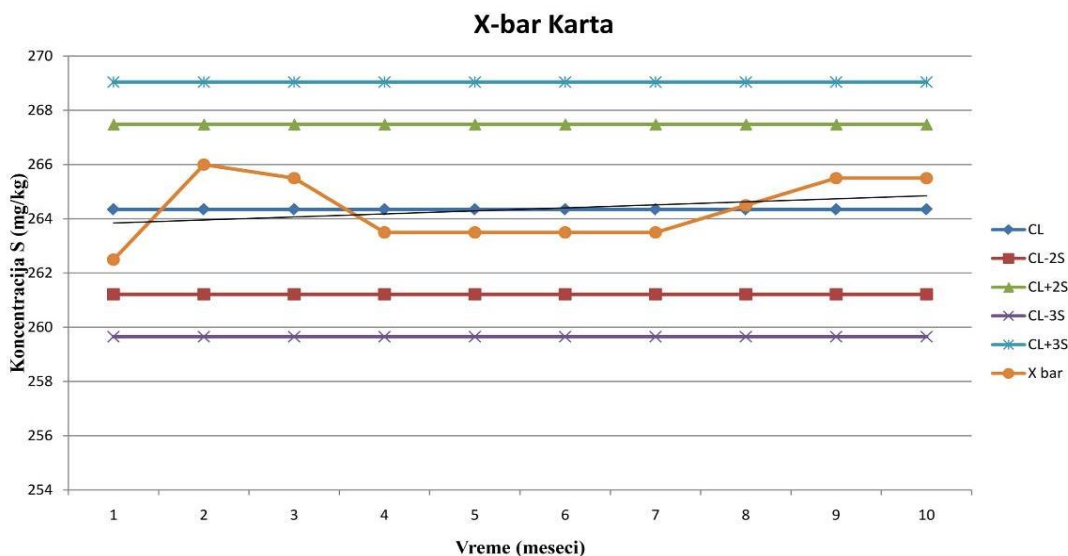
Kontrolni uzorci		Primena	Kontrolne karte
Tip I	sertifikovani referentni materijali, interni referentni materijali i sintetički uzorci	pogodan za praćenja tačnosti i preciznosti, primena kod proračuna merne nesigurnosti na osnovu validacionih parametara npr. Nord test koncepta	X, X-bar i R-karte
Tip II	stabilan prirodni uzorak poznate koncentracije	daje realnu sliku preciznosti rezultata kod prirodnih uzoraka i sistematskih grešaka	R-karte
Tip III	prirodan uzorak sa standardnim dodatkom	otkriva uticaj matriksa kod rezultata pojedinih metoda	D-karte
Tip IV	uzorak slepe probe	pogodan za praćenje limita detekcije i sistematskih grešaka na nivou niskih koncentracija	X-bar i R-karte
Tip V	prirodni uzorak sa ograničenom stabilnošću	pogodan za određivanje preciznosti	r-karte

Kontrolnim graphicima se vremenom može doprineti razvoju metoda, proračunu mernih nesigurnosti, otklanjanju mernih problema ukoliko postoje, kao i oceni da li je ispitivani analitički sistem u stanju statističke kontrole [82].



Iz tabele 3 se takođe vidi da postoje nekoliko tipova kontrolnih karata [88]:

- X-karta, odnosno karta srednjih vrednosti na kojoj je prikazana zavisnost srednjih vrednosti u odnosu na vreme (slika 12). U zavisnosti od toga kako izražavamo kontrolne vrednosti kontrolne karte srednjih vrednosti mogu biti: X-karta gde je kontrolna vrednost jedna rezultujuća vrednost za kontrolni uzorak i X bar-karta gde je kontrolna vrednost srednja vrednost dve ili više rezultujućih vrednosti (X bar-karta) za kontrolni uzorak u jednoj seriji. Koriste se za praćenje tačnosti i preciznosti.



Slika 12. Primer X-kontrolne karte (kontrola sadržaja sumpora u mg/kg u CRM uzorku otpadnog zemljišta), Institut IMS

- D-karta, odnosno karta tačnosti. Konstruiše se pomoću analize kontrolnog uzorka tipa III tj. prirodnog uzorka sa dodatkom poznatom koncentracijom analita. Kontrolna vrednost kod ovog tipa karata je razlika između rezultata za prirodni uzorak sa dodatkom i prirodni uzorak bez dodatka analita. Primenjuje se isključivo za ispitivanje prirodnih uzoraka i otklanjane matriks efekta.
- R-karta, odnosno karta opsega. Konstruiše se pomoću analize kontrolnog uzorka tipa II tj. prirodnog stabilnog uzorka poznate koncentracije u duplikatu u uslovima ponovljivosti i ubeležavanjem odstupanja u kartu u zavisnosti od vremena. Kontrolna vrednost je razlika rezultata ponovljenih analiza kontrolnog uzorka. Primenom ovih karata se uočavaju slučajne i sistematske greške.
- r-karta ili karta relativnog opsega. Konstruiše se pomoću analize prirodnih uzoraka tipa V, u uslovima ponovljivosti. a dobijeni relativni opseg se predstavlja grafički u odnosu na vreme. Kontrolna vrednost je odnos razlike između dva uzastopna merenja i njihove srednje vrednosti izraženoj u %. Ove karte su pogodne za praćenje stabilnosti uzorka.

Praćenjem kontrolnih karti moguća su tri ishoda u smislu provere metode [82]:

1. Metoda je u granicama kontrolnih granica;
2. Metoda je u granicama kontrolnih granica, ali vremenom rezultati izlaze iz opsega statističke kontrole;
3. Metoda nije u opsegu statističke kontrole.

Postoje nekoliko pravila koja potvrđuju da je metoda izvan statističke kontrole [88]:

- Ako je jedna kontrolna vrednost ispod ili iznad granica akcije;
- Ako su dve uzastopne vrednosti ispod ili iznad granica upozorenja;
- Ako sedam uzastopnih kontrolnih vrednosti imaju trend rasta ili opadanja;
- Kod X-karte postoji dodatni kriterijum: većina uzastopnih vrednosti je skoncentrisana sa jedne strane centralne linije, i
- Kod R-karte je dodatni kriterijum: 7 uzastopnih vrednosti je iznad centralne linije [88].

#### 4.5.2. Metode eksterne provere kvaliteta

Metode eksterne provere kvaliteta podrazumevaju učešće više laboratorija istovremeno. Razlikuju se dve metode eksterne provere kvaliteta: šeme ispitivanja osposobljenosti (engl. *proficiency testing - PT schemes*) i međulaboratorijsko ispitivanje (engl. *collaborative trial - CT*).

Razlika je što PT šeme omogućavaju učešće laboratorija sa različitim raspoloživim tehnikama u cilju da kompetentnost laboratorija bude praćena, upoređena i eventualno, unapređena [84]. Sa druge strane, međulaboratorijska ispitivanja imaju za cilj procenu preciznosti analitičkih metoda i obezbeđivanje rezultata koji nisu opterećeni greškom. Obično se vrši jednokratni eksperiment koji uključuje ekspertske, odnosno kompetentne laboratorije, od kojih sve, obavezno, primenjuju istu tehniku. Međulaboratorijska ispitivanja se opisuju kao ispitivanja karakteristika metode [84].

Zajedno sa internom proverom eksterna provera daje kompletnu ocenu razvijene laboratorijske metode da li je zadovoljavajuća za svoje namene.

#### 4.6. Multivarijacione analize

Savremeni trend u okviru analitičke hemije je da se za što kraće vreme dobije što veći broj tačnih i preciznih analiza. Posledica ovakvog trenda je generisanje velikog broja rezultata. U praksi se sve češće dešava da se iz jednog uzorka određuje veliki broj ispitivanih parametara. Na ovaj način, kada se analizira veliki broj uzoraka i ispitivanih parametara u okviru jednog uzorka dobijaju se multivarijacioni podaci, odnosno promenljive. Dobijeni podaci predstavljaju osnovu za multivarijacionu analizu i prikazuju se u vidu matrice podataka [84]. U zavisnosti od konačnog cilja istraživanja, tipa podataka i vrste problema biraju se adekvatne multivarijacione metode za analizu matrice podataka.

Metode multivarijacione analize primenjuju se u slučajevima kada treba izvršiti:

- smanjenje broja podataka;
- sortiranje i grupisanje podataka;

- ispitivanje zavisnosti između više promenljivih;
- predviđanje;
- postavljanje hipoteza i testiranje [84].

Za složene matrice sa velikim brojem podataka, bitne su multivarijacione metode za smanjenje broja podataka, odnosno dimenzija matrice. To su metode međuzavisnosti gde se mogu svrstati sledeće metode:

- Analiza glavnih komponenti (PCA);
- Faktorska analiza (FA);
- Klasterska analiza ili analiza grupisanja (CA);
- Višedimenziono proporcionalno prikazivanje
- Loglinearni modeli

Za razvoj analitičkih metoda je vrlo važno poređenje rezultata sa drugim metodama ili sertifikovanim referentnim materijalima. U tu svrhu se primenjuju metode zavisnosti gde spadaju:

- Multivarijaciona regresija
- Kanonična korelaciona analiza (CCA)
- Diskriminaciona analiza (DA) ili analiza diskriminante
- Multivarijaciona analiza varijanse (MANOVA)
- Logit analiza

Oblast multivarijacione analize se širi sa napretkom računarske tehnologije. U okviru ovog istraživanja predstavljene su samo odabrane metode multivarijacione analize. Izbor hemometrijske metode, koja je primenjena u okviru multivarijacione analize podataka u ovom istraživanju, zavisi od cilja ispitivanja. U ovom istraživanju primenjene su multivarijacione metode koje su doprinele razvoju i validaciji analitičkih metoda. To su: analiza glavnih komponenti (PCA), klaster analiza (CA) i kanonička korelaciona analiza (CCA) podataka.

**Analiza glavnih komponenti** (*Principal Component Analysis*, PCA) je multivarijaciona metoda analize podataka koja se koristi za analizu skupova podataka u cilju smanjenja dimenzionalnosti seta podataka. PCA linearno kombinuje dve ili više korelisane varijable u jednu promenljivu. Ukoliko je baza podataka za analizu velika PCA često predstavlja prvi korak u analizi podataka. Osnovni preduslov za uspešnu PCA je da su podaci koji se podvrgavaju analizi u međusobnoj korelaciji. Takođe, vrlo je važno pronaći adekvatan kriterijum za odbacivanje onih varijabli koje nose najmanji deo informacija u polaznom skupu podataka. Ne postoji određeno pravilo za izbor kriterijuma u cilju zadržavanja glavnih komponenti (PC). Suština je da broj zadržanih promenljivih ne bude veliki, ali da te promenljive nose najveći broj informacija i objašnjavaju najveći procenat varijanse [84]. Glavne komponente (PC) dobijaju se kao uravnotežena, odnosno ponderisana suma originalnih varijabli [88]. Najveći deo ukupne varijanse čini prva glavna komponenta (PC1), zatim druga i tako redom. Zbir svih varijansi glavnih komponenti čini ukupnu varijansu. Korisno je da glavni je komponente što moguće manje gube informaciju sadržanu u skupu originalnih promenljivih.

**Klaster analiza ili analiza grupisanja** (*Cluster analysis*, CA) je multivarijaciona metoda analize podataka koja se koristi za identifikaciju prirodnog grupisanja u skupu podataka na osnovu sličnosti uz poštovanje nekog unapred određenog kriterijuma selekcije [89]. Cilj CA je da se podaci grupišu, tako da stepen udruživanja bude jak između podataka koji pripadaju istoj grupi i slab među podacima iz različitih grupa. Ova multivarijaciona metoda se primenjuje u cilju smanjenja broja podataka u odnosu na broj objekata, a ne u odnosu na broj promenljivih kao kod analize glavnih komponenata. Klaster analiza se primenjuje kada analiza glavnih komponenti ne omogućava dobro razdvajanje dve grupe podataka.

Postoje dve grupe klaster analize: hijerarhijska i nehijerarhijska.

Hijerarhijski pristup je grafički prikaz klastera (grupa) u obliku povezanih stabala i uključuje jednake varijanse i normalnu distribuciju varijabli. Ovaj grafički prikaz se naziva dendrogram. Hijerarhijska klaster analiza je efikasno sredstvo za prepoznavanje grupe uzoraka koje imaju slične hemijske i fizičke karakteristike. U ovom postupku, svaki objekat ili jedinica posmatranja počinje kao sopstveni klaster. U narednim koracima, dva najbliža klastera se kombinuju u novi klaster, tako smanjujući broj klastera za jedan u svakom narednom koraku [89].

Nehijerarhijski pristup ili metod raščlanjivanja dopušta prelazak objekata iz jedne grupe u drugu i ne podrazumeva stablo (dendrogram) kao grafički prikaz podataka. Za razliku od hijerarhijske metode, koja grupiše klaster korak po korak i nakon toga određuje ukupan broj klastera, nehijerarhijski pristup grupisanja polazi od unapred određenog broja klastera koji istraživač sam definiše na osnovu iskustva, ranijih analiza ili preporuke statističkog softvera. Nakon toga, pristupa se razvrstavanju jedinica posmatranja. Ovaj pristup nije pouzdan za velike skupove podataka [89].

Postoji veći broj metoda za ispitivanje klastera. U najrasprostranjenijoj metodi grupisanja klastera bitan parameter je rastojanje između klastera. Dve tačke koje su međusobno najbliže, udružuju se u klaster. Zatim se porede rastojanja između klastera i najbliži klasteri se udružuju u novi klaster. Postupak udruživanja se ponavlja dok sve tačke ne budu grupisane. Postoje više načina za izračunavanje rastojanja između dva klastera koji sadrže više od jednog člana:

- metoda najbližeg suseda - minimalna udaljenost između svih mogućih parova vrednosti u dva klastera;
- metoda centroida - svaku grupu predstavlja prosečni subjekt tj. centroid, a udaljenost između klastera je Euklidovo rastojanje ili kvadrat ovog rastojanja između njihovih centroida;
- metoda najdaljeg suseda - maksimalna udaljenost između svih mogućih parova vrednosti u dva klastera;
- prosečna povezanost - prosečna udaljenost između svih mogućih parova vrednosti u dva klastera i
- Vordova (Ward-ova) metoda - jedina ne računa rastojanje između klastera, nego maksimizira homogenost unutar klastera. Merilo te homogenosti je zbir kvadrata unutar klastera [84].

**Kanonička korelaciona analiza podataka** (*Canonical-correlation analysis*, CCA) pripada metodama zavisnosti gde se uspostavlja linearna zavisnost između skupa nezavisnih i skupa zavisnih promenljivih. Formiraju se dve vrste linearnih kombinacija, od kojih je jedna za skup

zavisnih a druga za skup nezavisnih promenljivih. Što su korelacioni koeficijenti između ovih linearnih kombinacija bliži jedinici, to je korelacija bolja.

U literaturi postoje podaci da je kanonička korelacija najopštija od svih klasičnih metoda multivarijacione statistike [90-92]. Ova vrsta analize pruža bazu na osnovu koje se iz nje mogu izvesti i druge multivarijacine analize kao što su: regresiona analiza, analiza varijanse, diskriminaciona analiza, faktorska analiza i klaster analiza.

Osnovni zadatak kanoničke korelacione analize je da uspostavi maksimalno moguću zavisnost između promenljivih iz dva skupa. Prvo se traži po jedna linearna kombinacija promenljivih iz oba skupa sa maksimalno mogućom korelacijom, a zatim drugi par sa takođe maksimalnom mogućom korelacijom, ali tako da je linearna kombinacija drugog para ortogonalna na linearnu kombinaciju prvog formiranog para u istom skupu. Postupak kombinovanja se nastavlja do poslednjeg teoretski mogućeg para kanoničkih promenljivih.

#### 4.2.1. Eksperimentalni dizajn

Eksperimentalni dizajn podrazumeva strategiju i izvođenje bloka eksperimenata isplaniranih tako da se vrši promena više parametara eksperimenta istovremeno. Matematičkom interpretacijom dobijenih rezultata se omogućava definisanje uticaja svakog parametra pojedinačno i u interakciji sa ostalim parametrima. Ovakvim osmišljenim eksperimentima odnosno eksperimentalnim dizajnom se daje akcenat na ključne parametre procesa, smanjuje se varijabilnost, a istovremeno poboljšava kvalitet istraživanja. Svoju praktičnu primenu u razvoju i validaciji metoda hemijske analize ima tokom procesa optimizacije metode i testiranja robustnosti [93]. Suština eksperimentalnog dizajna je da se iz malog broja eksperimenata dobije što više značajnih informacija potrebno za definisanje eksperimentalnih faktora.

**Screening dizajn** služi za određivanje faktora koje je potrebno dalje ispitivati, pa se zato u okviru screening dizajna testira veći broj faktora. Cilj je da se isključe iz eksperimenta oni faktori koji nemaju značajan uticaj na odgovor sistema. Vrednosti ovih faktora će se u daljim istraživanjima držati konstantnim. U screening dizajn spadaju pun faktorski dizajn na dva nivoa i frakcioni faktorski dizajn, u okviru koga se mogu definisati faktori koji imaju uticaj na rezultat, veličinu tog uticaja i faktorske interakcije [93].

Detalnija analiza sistema i pronalaženje optimalnih uslova postiže se primenom optimizacionih vrsta dizajna, kod kojih se faktori od značajnog uticaja na odgovor sistema ispituju na više nivoa. U optimizacione vrste dizajna spadaju pun faktorski dizajn na tri nivoa, centralni kompozicioni, Box–Behnken-ov i Doehlert-ov, u okviru metodologije površine odgovora (RSM) [93].

## 5. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PRIMENE HEMOMETRIJSKIH METODA ZA HEMIJSKU KARAKTERIZACIJU NEORGANSKIH MATERIJALA POMOĆU EDXRF I ICP-OES TEHNIKE

U cementnoj industriji je sve češća primena mineralnih dodataka, kao što su zeolit, bentonit, metakaolin i dr. (primarni mineralni dodaci) i nusprodukti iz industrije kao što su pepeo, zgura iz visokih peći, jalovina iz prerade rude, silikatna čađ i dr. (sekundarni mineralni dodaci) [94-99]. Osnovne prednosti koje se postižu primenom mineralnih dodataka su poboljšana fizičko-mehanička svojstva materijala (poboljšana obradivost, pucolanska aktivnost povećana čvrstoća, dobra termička stabilnost povećana trajnost), snižena cena materijala, kao i sve veća zaštita životne sredine (ušteda energije i smanjenje emisije CO<sub>2</sub>) [94]. Godišnja proizvodnja cementa u svetu se približava iznosu 3000 Mt [94]. Prema Flower i Sanjayan [1], na svakih 1,0 t proizvedenog cementa emituje se 0,8 t CO<sub>2</sub>. Veliki sadržaj CO<sub>2</sub> je posledica potrošnje velike količine uglja da bi se dobila što veća električna energija. Takođe, i razlaganje krečnjaka u procesu proizvodnje doprinosi povećanju emisije CO<sub>2</sub>. Globalno zagrevanje je veliki problem čovečanstva, a cementna industrija ima udela (5-8%) u globalnoj emisiji CO<sub>2</sub> [94]. Korišćenjem alternativnih goriva i primenom mineralnih dodataka cementna industrija pokušava da optimizuje proizvodnju cementa sa što manje štetnih uticaja na životnu sredinu. Tendencija je da se što više istražuju i ispituju ekološki materijali.

Iako su proizvodne tehnologije i performanse cementa i njihovih mineralnih dodataka mineralnih sirovina temeljno istražene, još uvek nedostaje detaljnih studija o metodama hemijske analize koje se koriste u ispitivanju ovih materijala [100, 101]. Identifikacija glavnih elemenata i elemenata u tragovima u cementnim materijalima mogu se izvesti klasičnim laboratorijskim metodama (volumetrijske i gravimetrijske metode) za hemijsku analizu [102] ili instrumentalnim metodama kao što su: atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) [103], rendgensko fluorescentna spektrometrija, energetska ili talasno disperzivna (ED-XRF, WD-XRF) [100], indukovano spregnuta plazma - optička emisiona spektrometrija (ICP-OES) i induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija (ICP-MS) [104]. Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ali u savremenoj nauci o materijalima u građevinarstvu veoma je važna brzina i preciznost metode. Svi navedeni postupci, osim XRF tehnike, zahtevaju rastvaranje cementnog matriksa kako bi se postiglo kvantitativno oslobađanje glavnih elemenata i elemenata u tragovima u rastvoru. Kiseline kao što su fluorovodična kiselina je često potrebna za rastvaranje silikatnih materijala. Međutim, primenom fluorovodične kiseline onemogućuje se precizno određivanje sadržaja silicijuma, jednog od makro elemenata u cementima [105]. Suprotno tome, za pripremu EDXRF uzoraka potrebno je samo mlevenje uzoraka cementa praćeno presovanjem praha u tablete koje se mogu više puta upotrebiti u analitičke svrhe. AAS i ICP tehnike pokazuju niže limite kvantifikacije nego XRF tehnika. Takođe, AAS je sekventna metoda, jer omogućuje određivanje jednog elementa u toku jednog merenja. ICP i XRF su simultane tehnike, tj. određuju nekoliko elemenata u toku jednog merenja [106-112]. Jednostavna brza priprema uzoraka bez dodatnog hemijskog tretiranja kod EDXRF nudi dodatne prednosti u vezi s karakterizacijom cementa kao što su: brza procedura analiza, niski troškovi (bez zahteva u pogledu pomoćnih gasova, kiseline i digestora), mogućnost analize na terenu kao i na mestu proizvodnje [113].

U literaturi postoje istraživanja koja uključuju hemometrijski pristup za razvoj analitičkih metoda. Većina ovih istraživanja se odnose na analitička ispitivanja hrane, vode i lekova [107-110] a malo njih se bavi građevinskim i cementnim materijalima. Savremeni trend u analitičkoj hemiji je da se razvijaju metode sa što nižim limitima detekcije i kvantifikacije, a da u isto vreme budu brze, precizne i tačne. Retke su kompletne studije razvoja analitičkih metoda kada su u pitanju građevinski materijali.

Dugoročna istraživanja u toku razvoja analitičkih metoda podrazumevaju određivanja vrednosti većeg broja različitih parametara koji karakteriše visok stepen varijabilnosti [114-116]. Shodno tome, statističke studije generišu veliku bazu rezultata koje je teško tumačiti. U tu svrhu primenjuju se različite hemometrijske metode koje omogućavaju prezentaciju i vizuelizaciju svih dobijenih analitičkih podataka. Takođe, validacija određene metode obuhvata hemometrijsku statističku analizu radi proračuna validacionih parametara.

U radu Fiamegosa i saradnika [106] prikazana je strategija koja se koristi za validaciju metode energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF) za rutinsko određivanje elemenata u tragovima u organskim i neorganskim matriksima. Autori su koristili veliki broj referentnih materijala i empirijski utvrdili karakteristike metode koje se nisu podudarale sa performansama koje su date u radnom softveru i koje su prema tumačenju autora bile nerealne. Primenom metode koju su oni razvili su postignuti mnogo bolji i realniji rezultati ispitivanja od onih koje je sam proizvođač XRF aplikacija predvideo. Autori su validovali metodu koja je primenjena za određivanje 25 elemenata (Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sr, Ti, Zn, Zr) u organskim uzorcima i 12 elemenata (As, Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn,) u neorganskim uzorcima i za nju su iskazali sledeće validacione parametre: limit kvantifikacije (LoQ), selektivnost, ponovljivost, preciznost, istinitost, radni opseg, robusnost, kao i standardnu nesigurnost merenja. LoQ je empirijski proračunat na osnovu informacija prikupljenih iz odnosa između izračunatih i potvrđenih referentnih koeficijenata ( $C_{\text{calc}}/C_{\text{CRM}}$ ). Najniži LoQ, postignut je za Ni i iznosi 0,16 mg/kg, a najveći LOQ je za Si i iznosi 2348 mg/kg. Istinitost je procenjena korišćenjem 29 sertifikovanih referentnih materijala (CRM) i referentnih materijala (RM). Pronađeno je da ponovljivost i preciznost su u vezi sa masenom koncentracijom analita, što je veća koncentracija analita veća je ponovljivost. Ponovljivosti su za sve analite bile manje od 25%. Merne nesigurnosti su bile najveće za Ni i Cd i iznosile su 25%, a najniža za sadržaj Cl od 2%. Metoda se na zadovoljavajući način primenjivala na određivanje elemenata u tragovima u usevima, zemljištima, žitaricama (pšenica), duvanu, hrani za životinje.

U radu Janotková i dr. sprovedena je statistička analiza podataka dobijenih poređenjem EDXRF i ICP-OES tehnika na uzorcima glinovitih zemljišta na više lokaliteta primenom regresione analize [115]. Metode su upoređivane na temelju određivanja uobičajeno praćenih elemenata u tragovima Cu, Cr, Ni, Pb i Zn u uzorcima tla i sertifikovanim referentnim materijalima. ICP-OES i EDXRF metode upoređivane su pomoću linearne regresione analize kako bi se pronašla moguća sistematska ili slučajna greška. Uz uobičajenu metodu linearne regresije za vizuelno poređenje korišćen je prikaz zasnovan na analizi glavnih komponenata (PCA). Na osnovu svih statističkih operacija zaključeno je da su dobra slaganja između tehnika. Dati su korelacioni koeficijenti ( $R^2$ ) za svaki element redom: 0.9669 za Cr; 0.9841 za Ni; 0.9880 za Cu; 0.9793 za Zn i 0.9840 za Pb.

U radu koji su objavili Michałowski i saradnici primenjen je hemometrijski pristup na podatke dobijene EDXRF tehnikom da bi uočili razlike u hemijskom sastavu između keramičkih

proizvoda iz dva različita istorijska perioda. Ovi autori su primenili osnovnu deskriptivnu statistiku zbog velikog broja uzoraka. Kod makro elemenata (Al, Si i Ti) relativna standardna devijacija (RSD) bila je na nivou od 10%, a kod elemenata u tragovima (As, Co i Ta) RSD su bile veće od 300%, za većinu ostalih utvrđenih elemenata (Ca, Ce, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Rb, S, Sn, Sr, Ta, V, Zn, Zr) RSD vrednosti su bile ispod 100%. Primenili su i korelacionu analizu gde su ustanovili da su korelacioni koeficijenti preko 0,7 između varijabli zadovoljavajući da bi se povezali hemijski sastavi uzoraka keramike iz dva različita istorijska perioda. Takođe su primenili i Grabsov (Grubbs) test za otkrivanje usamljenih vrednosti, a zatim je na rezultate primenjena faktorska analiza na osnovu koje je uočena razlika u hemijskom sastavu. Faktorska analiza je potvrdila rezultate korelacione analize [116].

Veoma zastupljena su istraživanja gde se hemometrijska analiza primenjuje za otkrivanje sličnosti i razlika između fizičko-hemijskih svojstava veziva i maltera u koje su dodati mineralni dodaci [117-120]. U ovim radovima povezani su rezultati različitih instrumentalnih tehnika metodama multivarijacione analize i na taj način su autori došli do zaključka koliko cementa može da se zameni mineralnim dodacima, a da malter ne izgubi svoja fizičko mehanička svojstva. Ovde je takođe primenjena i studija eksperimentalnog dizajna da bi autori sa optimalnim brojem uzoraka došli do validnog zaključka. To je u ovom slučaju vrlo važno zbog racionalizacije vremena odnosno dužine eksperimenta i broja ispitanih uzoraka. Na ovaj način se optimizuju istraživanja i planiraju ispitivanja tako da broj analiziranih uzoraka ili merenih parametara bude optimizovan zbog vremenskog ograničenja, ali i troškova.

Za istraživanja sprovedena u ovoj doktorskoj disertaciji od posebnog značaja su podaci objavljeni u literaturi a koji se tiču ispitivanja teških metala iz eluata dobijenih izluživanjem čvrstih kontamiranih uzoraka.

U radu D. Ávila i saradnika data je kompletna studija validacije metode za ispitivanje gline koja se koristi kao dečija igračka za kreativno modelovanje ICP-OES i ICP-MS tehnikom [121]. Ovaj rad prikazuje optimizaciju i validaciju ICP-OES metode za određivanje 22 neorganska elementa (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, V i Zn) u uzorcima gline. Granice kvantifikacije (LoQ) su bile između 0,003 mg kg<sup>-1</sup> (Cd, Co i Sb) i 0,54 g kg<sup>-1</sup> (Ca). Tačnost i preciznost metoda ocenjene su analizom sertifikovanih referentnih materijala (CRM) zajedno sa *recovery* testovima. Uzorci gline za modelovanje su sadržali koncentracije As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb i Se u skladu s maksimalnim vrednostima utvrđenim pravilnikom od strane Nacionalnog instituta za merenje Kvaliteta i tehnologija (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO). Međutim, za druge elemente dobijene su koncentracije u sledećim opsezima: Al (0,83 ± 0,12–2,91 ± 0,04 mg kg<sup>-1</sup>), Ca (16,09 ± 0,20–24,56 ± 1,00 g kg<sup>-1</sup>), Cu (<0,30–30,01 ± 2,11 mg kg<sup>-1</sup>), Fe (<5,3 - 13,21 ± 3,94 mg kg<sup>-1</sup>), K (1,31 ± 0,33–33,47 ± 0,75 mg kg<sup>-1</sup>), Mg (0,90 ± 0,04–1,36 ± 0,05 mg kg<sup>-1</sup>), Mn (3,32 ± 0,10–121,05 ± 1,88 mg kg<sup>-1</sup>), Na (12,07 ± 0,88–36,77 ± 0,50 mg kg<sup>-1</sup>), Sr (4,23 ± 0,47–22,43 ± 6,95 mg kg<sup>-1</sup>), P (1,00 ± 0,13–57,43 ± 0,88 mg kg<sup>-1</sup>), V (0,25 ± 0,07–1,15 ± 0,19 mg kg<sup>-1</sup>), S (3,57 ± 0,77–48,49 ± 1,02 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (<4,4–11,82 ± 0,49 mg kg<sup>-1</sup>), Co (0,020 ± 0,002–0,060 ± 0,020 mg kg<sup>-1</sup>) i Ni (<0,03–1,33 ± 0,46 mg kg<sup>-1</sup>). Ti elementi nemaju minimum i maksimum ograničenja utvrđena pravilnikom za glinu, pa poređenje nije bilo moguće. Autori su postigli dosta niske limite detekcije i metoda je postigla odlične rezultate za rutinska ispitivanja. Najmanji limit detekcije je bio za Cu i iznosio je 0,09 mg kg<sup>-1</sup>, a najveći za Ca u vrednosti od



0,16 g kg<sup>-1</sup>. Najmanji limit kvantifikacije je bio 0,30 mg kg<sup>-1</sup> za Cu a najveći za Ca u vrednosti od 0,54 g kg<sup>-1</sup> [121].

Posebno su značajni primeri u literaturi koji se mogu naći vezano za primenu regresione analize na rezultate dobijenih različitim tehnikama (EDXRF i ICP-OES) [122-127]. U praksi se češće dešava da metode ICP-OES tehnike generišu preciznije, pouzdanije rezultate u odnosu na XRF tehniku, pa se ona zato najčešće usvaja kao referentna metoda za većinu matriksa. S toga se često rezultati dobijeni ICP-OES tehnikom koriste za kalibrisanje XRF uređaja [123]. Validovanje jedne metode pomoću rezultata druge metode u literaturi je poznato pod terminom *cross validacija* [124]. U studiji K. Chojnacka i saradnika opisano je da je u svrhu bržih i jeftinijih analiza biosorpcije razvijena metoda EDXRF tehnike pomoću ICP-OES tehnike. Autori su razvili matematički model u okviru korelacione analize kojim su rezultate dobijenim EDXRF tehnikom u slučaju da sumnjaju u rezultat mogli da preračunaju kao da je uzorak snimljen ICP-OES tehnikom. Linearna regresija podataka dala je gotovo 1:1 korelacije bez dodatne korekcije. Korelacioni koeficijenti su za Cu ( $R^2 = 0,9998$ ), za Mn ( $R^2 = 0,807$ ) i za Zn ( $R^2 = 0,979$ ). Kalibracija i kvantifikacija rezultata sa XRF-a dobijeni su pomoću ICP-OES merenja nakon mikrotalasne digestije uzoraka sa HNO<sub>3</sub>. Visoko pozitivne korelacije procenjene su za Cu, Mn, Zn. Pokazano je da se XRF tehnika može koristiti zajedno s drugim dobro uspostavljenim tehnikama (ICP-OES) za dobijanje kvantitativnih podataka iz studija biosorpcije. Razrada jeftine i brze analitičke metodologije važan je aspekt u razvoju novih procesa i proizvoda zasnovanih na procesu biosorpcije [123].

Sa napretkom tehnologije XRF uređaji u novije vreme daju sve više mogućnosti za analizu tečnih uzoraka. U radu C. Kilbride [125] i saradnika je pronađeno da su analize kod XRF tehnike preciznije ukoliko je vreme analize minimum 120 s. Ovi autori su analize dobijene XRF tehnikom upoređivali sa rezultatima ICP-OES tehnike i našli su dobre korelacije između uzoraka koji su na vodenoj osnovi poput eluata građevinskih materijala. Ispitivali su sledeće analite Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As i Mn, a najbolje korelacije su pronađene za Fe i Pb i u oba slučaja su iznosila  $R^2=0.97$ .

Slično tome, rezultati koji su predstavljeni u publikaciji Coetze i suradnika, odnose se na poređenje ove dve metode u studiji o određivanju elemenata u tragovima u uzorcima zemljišta i trave koja niče iz zemljišta [126]. Postignuta je dobra korelacija između metoda i slične preciznosti. Pokazano je da se koncentracije elemenata u tragovima do između 1 i 10 µg/g mogu utvrditi u uzorcima tla i trave metodom XRF tehnike. Rezultati se upoređeni sa vrednostima dobijenim metodom ICP-OES. Preciznost za obe metode kreće se između 5 i 10%.

U literaturi postoje radovi koji se bave ispitivanjem maltera i koji koriste podatke dobijene korišćenjem stacionarnog XRF za kalibraciju portabl EDXRF. Na ovaj način autori su postigli da na terenu osiguraju validne rezultate i da arheolozima pomognu da dođu brzo do rezultata kako bi očuvali kulturnu baštinu [127-132]. Analiza kvarca je vrlo važna u građevinskoj industriji. Za ovu vrstu materijala su D. Desrochesa i autori razvili metodu na portabl EDXRF uređaju [132]. Pored osnovnih parametara validacije (granice detekcije, preciznost, tačnost, istinitost) autori su proučavali i reprezentativnost površine i pripremu uzorka. U ovom istraživanju autori su utvrdili da je limit detekcije niži od 70 µg/g za TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO. Vrednosti koncentracija za TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO bile su slične vrednostima CRM-ova, dok su vrednosti za lake elemente niskih koncentracija (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO) bile manje tačne. Kada se uzorak

pripremi za laboratorijske uslove metodom presovanih tableta, rezultati su tačniji i precizniji u odnosu na određivanje na licu mesta na terenu, zbog neravnih površina.

Mnogi autori koriste Monte Carlo pristup za validaciju sadržaja elemenata dobijenih u geološkim uzorcima [133, 134]. Ovaj pristup se može primeniti kod velikog broja podataka, jer sam pristup se zasniva na računskim algoritmima preko kojih se veliki broj varijabli smanjuje.

Veći broj statističkih metoda je primenjen u radu koji se bavi analizom i karakterizacijom glina i keramičkih proizvoda pomoću portabl EDXRF spektrometra. Multivarijacionu analizu glavnih komponenata (PCA), klustersku analizu (HCA) i deskriptivnu statistiku autori koriste za vizuelni prikaz i proračun validacionih parametara za preko sto ispitanih uzoraka [135]. Što je veći broj podataka bolja je i multivariaciona statistika. Na taj način se može pouzdanije doći do rezultata kao što su poreklo gline, hemijske karakteristike između glina za koje je utvrđeno da su iz različitih vremenskih perioda. Takođe se sve to može dovesti u vezu sa proizvodima napravljenim od ispitanih glina. Ovako složene studije daju značajne podatke tehnolozima oko razvijanja i optimizacije što boljih keramičkih proizvoda.

U radu E. Chuparina i saradnika dato je uporedno ispitivanje pepela XRF tehnikom. Autori su pripremali uzorke na dva načina: metodom presovanja tableta i metodom topljenja tableta. U zavisnosti od ispitivanih analita odstupanja u rezultatima između dva načina pripreme bila su od 2 do 33% [136]. Poređenjem rezultata sa CRM materijalima autori su došli do zaključka da je metoda topljenih tableta dala preciznije rezultate, odnosno bliže CRM vrednostima sa Z-skorom u rasponu  $-2 < Z < 2$ . Naime, razlike u vrednostima između CRM i rezultatima dobijenim analizom topljenih tableta u određivanjima sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  su manje od 1%. Razlike za određivanje  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variraju od 2 do 6%. Za tehniku pripreme preko presovanih tableta čak i pri određivanju visokih sadržaja  $\text{CaO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dobijaju se razlike u vrednostima u odnosu na CRM-ove od 6,5 i 8,5%. Rezultati XRF-a dobijeni tehnikom pripreme preko presovanih tableta za određivanje  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{TiO}_2$  dobro se slažu sa CRM vrednostima (razlike u vrednostima nisu prelazile 2,5%, a Z-skor varira od -2 do 2). Velike razlike u određivanju  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{MnO}$  (9-12%) kada je u pitanju tehnika pripreme preko presovanih tableta povezane su prvenstveno sa niskim koncentracijama ovih elemenata u uzorku. Apsolutne vrednosti Z-skorova za  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variraju od 2 do 3 i ti se rezultati mogu prihvatiti kao sigurni. Priprema metodom presovanih tableta je bila prihvatljiva samo za grubu klasifikaciju materijala. Priprema uzoraka topljenjem tableta uklanjaju se mineraloški uticaji, pa se zbog toga dobijaju pouzdaniji rezultati.

Sve više se u svrhu razvoja metode koriste i međulaboratorijska ispitivanja koje pojedini autori organizuju planski. Takvi radovi daju širinu i jednu sveobuhvatnu sliku o proceni laboratorijskih validacionih karakteristika [137]. Tu se vidi povezanost pristupa, procedura koje su od ključnog značaja za razvoj metoda kao što su interna i eksterna laboratorijska ispitivanja, proračun merne nesigurnosti kao i izračunavanje validacionih parametara. Takođe sem razvoja metoda niz procedura u okviru međulaboratorijskih ispitivanja se koriste u svrhu proizvodnje sertifikovanih referentnih materijala [138]. Vrlo je bitno napomenuti da se referentni materijali koriste za razvoj metoda, a da se procedure i pristupi za razvoj analitičkih metoda koriste za proizvodnju referentnih materijala. Često laboratorije nisu u mogućnosti da kupe odgovarajuće ili dovoljan broj referentnih materijala. U radu T. Venelinov i saradnika dat je detaljan pregled kako vremenom laboratorije mogu doći do svojih internih referentnih materijala [138]. To je dugotrajan i težak proces, ali obzirom na cenu referentnih materijala dugogodišnjim planskim

eksperimentima laboratorija može uštedeti dosta novca. S druge strane, autori ovog rada napominju da ukoliko laboratorija ne može da postigne dovoljno dobru stabilnost i homogenost svojih internih referentnih materijala, da ih ne koristi u svrhu razvoja metoda. Velike kompanije koje se bave razvojem referentnih materijala poput NIST-a, LGS-a, BAS-a i mnogih drugih su dužne da obezbede garanciju da referentni materijali budu stabilni i homogeni za propisan vremenski period. U zavisnosti od materijala i njegove stabilnosti i homogenosti varira i cena sertifikovanih referentnih materijala.

Generalno je veći broj objavljenih radova gde su validovane metode na portabl XRF uređajima u odnosu na stacionarne XRF uređaje. To je razumljivo jer su ovi uređaji šire rasprostranjeni što zbog cene, ali i terenske primene. Takođe, ova vrsta uređaja u zavisnosti od predmeta ispitivanja često ima ograničenja u postojećoj kalibraciji napravljene od strane proizvođača, pa je samim tim veći izazov za analitičare da istražuju mogućnosti ovih uređaja. Često se hemijski analitičari zbog cene odlučuju za uređaje bez gotovih aplikacija. Ponekad se desi da ako u uređaju postoji gotova aplikacija od strane proizvođača za određenu vrstu materijala, često kalibracione krive budu konstruisane na osnovu malog broja referentnih materijala, pa rezultati ne ispunjavaju očekivanja [106]. U tom slučaju kao što je već u ovom pregledu dato koriste se dodatni referentni materijali ili/i rezultati drugih tehnika, uređaja da bi se kalibracione krive obogatile i bile što pouzdanije. Ispitivanja kod ICP-OES tehnike su još uvek ograničena na laboratorijske uslove. Sam rad ICP-OES spektrometara je složen i osetljiv za terenske uslove. Takođe, priprema čvrstih uzoraka je složena i zahteva rastvaranje, što je na terenu gotovo neizvodljivo.

U radu G. Mike dat je pregled i poređenje razvoja kalibracije na sekventnom i simultanom ICP-OES spektrometru. Ovaj rad indirektno govori o modernizaciji i tehnološkom napretku instrumenata [139]. Noviji uređaji češće imaju bolju softversku i hardversku podršku u odnosu na starije uređaje koji su bili zahtevniji za rad. S druge strane za same analitičare je radi sticanja znanja zahvalnije obučavati se na uređajima starije generacije jer oni često zahtevaju više znanja i veštine.

Studije temeljene na primeni EDXRF metoda za određivanje multielementarnih analiza tečnih uzoraka su još uvek u ekspanziji [140-142] S. Zhoua i saradnici su analizirali teške metale u zagađenoj vodi upotrebom prenosnog XRF-a i naznačili da najmanje dva razloga ograničavaju primenu ovog instrumenta za terenske analize uzoraka vode: visoki limiti detekcije i mogućnost oštećenja instrumenta vodom. Iako je granica detekcije metode za analizu nivoa slatke vode (ppm) bila relativno visoka, autori smatraju da se prenosni XRF može koristiti za ispitivanje otpadne vode [140]. E. Marguí i saradnici [141] su takođe pokazali da se XRF može koristiti za kvantitativnu analizu eluata otpadnih materijala. Autori su svoju tvrdnju potkrepili podacima dobijenim nakon niza sprovedenih ispitivanja luženja otpadnih materijala bogatom teškim metalima. D. Pearsona i saradnici [142] su uporedili rezultate XRF analiza sa rezultatima ICP-OES analiza tečnih uzoraka kako bi dokazali pouzdanost primenjenih nedestruktivnih metoda za određivanje hemijskog sastava uzorka vode. Prikupljeno je ukupno 256 uzoraka vode iz 10 različitih zemalja koji su analizirani pomoću XRF i ICP-OES tehnike. Pomoću portabl XRF je određen sadržaj Cl u uzorcima vode gde je linearnost kalibracione krive iskazana sa vrednošću koeficijenta korelacije  $R^2=0,77$ . Korelacioni koeficijent bi mogao biti bliži 1, ali obzirom da se radi o portabl uređaju i ispitivanju Cl u tečnim uzorcima za koje XRF tehnika nije referentna, ovaj podatak se može smatrati zadovoljavajućim.

Veliki je broj mogućnosti, načina, odnosno pristupa u razvoju instrumentalnih hemijskih metoda. Sama strategija zavisi od samih autora, ali i od cilja istraživanja. Razvojem hemometrijskih metoda mogućnosti su sve veće.

Ovo je samo kratka ilustracija korisnosti primene i velikog potencijala hemometrijskih metoda u analizi velikog skupa podataka, dobijenih višegodišnjim ispitivanjima uzoraka, u cilju dobijanja korisnih informacija o uzrocima varijacije, utvrđivanju glavnih izvora nesigurnosti merenja, definisanju ključnih parametara validacije, otkrivanju odnosa između promenljivih. Ova istraživanja doprinose efikasnijem razvoju metoda za ispitivanje različitih matriksa u analitičkoj hemiji.

Kada je u pitanju razvoj metoda za građevinske materijale u postojećoj literaturnoj bazi prikazani su samo delimično razvijeni postupci. Ova doktorska disertacija ima doprinos u potpunoj validaciji ICP-OES i EDXRF metoda. Takođe, dosadašnja istraživanja u pogledu razvoja hemijskih metoda u oblasti građevinskih materijala su ograničena na jednokomponentne materijale, dok su u ovoj disertaciji objekat istraživanja višekomponentni materijali (veziva i malteri sa mineralnim dodacima). U tom smislu je i proces razvoja hemijskih metoda kompleksniji i komplikovaniji. Najkreativniji deo istraživanja je ispitivanje robusnosti kao parametra validacije gde je razvijena posebna analitička i statistička strategija koja svakako doprinosi predstavljanju ove performanse validacije koja u literaturi u svakom pogledu nije dovoljno istražena.

### III EKSPERIMENTALNI DEO

#### 6. MATERIJALI I HEMIJSKI REAGENSI KORIŠĆENI U EKSPERIMENTALNOM ISTRAŽIVANJU

Plan eksperimenta obuhvatio je razvoj hemijskih metoda za ispitivanje maltera u kojima je cementno vezivo delimično zamenjeno mineralnim dodacima (leteći pepeo, bentonit i zeolit), kao i ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava koja se odnose na imobilizaciju teških metala (eksperimenti adsorpcije i testovi luženja). U tu svrhu korišćeni su sledeći materijali i hemijski reagensi: komponentni materijali za pripremu ispitnih maltera, sertifikovani referentni materijali i kalibracioni standardni rastvori, neorganske hemikalije i dejonizovana voda za pripremu uzoraka i za izvođenje eksperimenata adsorpcije i izluživanja.

- 1) Komponentni materijali korišćeni u ovom doktoratu su:
  - Portland cement CEM I 42,5R, fabrike cementa Lafarge BFC, Beočin
  - Elektrofilterski pepeo iz termoelektrana na teritoriji Republike Srbije: Kolubara, Kostolac, TENT A i TENT B
  - Prirodni zeolit nalazište Zlatokop, Vranjska Banja, Srbija
  - Bentonit, nalazište Šipovo, Bosna i Hercegovina
  - Rečni pesak krupnoće zrna do 4 mm, Savski rečni pesak.

Rečni pesak je primenjen kao agregat u dizajnu mešavine maltera. Zapreminska masa agregata u rastresitom stanju iznosila je  $1720 \text{ kg/m}^3$  i  $1980 \text{ kg/m}^3$  u zbijenom stanju. Sadržaj  $\text{SiO}_2$  u agregatu je 97,57 %. Rečni pesak se sastoji od kvarcakoji je praćen manjim sadržajem feldspata i liskuna (u tragovima).

Za eksperiment je pripremljeno ukupno dvadeset devet cementnih veziva. Ovi uzorci su korišćeni za pripremu referentnih materijala koji su služili za razvoj EDXRF metode i naknadno poređenje sa ICP-OES tehnikom. Takođe, uzorci (cementna veziva) su korišćeni za eksperiment izluživanja teških metala. Za eksperiment izluživanja teških metala pripremljene su i dve vrste maltera, običan malter i malter sa udelom pepela.

Hemijska karakterizacija komponentnih materijala je prikazana u tabeli 4.

Tabela 4. Hemijska karakterizacija komponentnih materijala

Hemijskisastav	Cement	Zeolit	Bentoni t	Kolubaraleteći peo	Kostolacleteći peo	TENT A leteći peo	TENT B leteći peo
Gubitakžarenjem na 950°C, %	1,4±0,3	13,7±0,7	19,6±0,8	1,8±0,3	4,5±0,7	2,9±0,4	2,9±0,4
SiO <sub>2</sub> , %	20,6±1,4	63,7±1,8	48,1±1,7	58,3±1,6	55,3±1,7	57,5±1,7	59,7±1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	5,6±0,7	13,4±0,6	11,6±0,7	18,9±0,5	17,4±0,5	17,7±0,5	21,0±0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	2,6±0,4	1,4±0,3	3,1±0,4	6,8±0,5	10,3±0,4	10,5±0,4	6,0±0,5
K <sub>2</sub> O, %	0,8±0,1	1,6±0,3	0,7±0,1	1,2±0,2	0,6±0,1	0,6±0,1	5,8±0,1
Na <sub>2</sub> O, %	0,20±0,02	1,2±0,1	2,9±0,2	0,5±0,03	0,4±0,03	0,40±0,03	0,40±0,03
CaO, %	61,6±1,3	3,5±0,8	3,5±0,8	8,7±0,9	7,9±0,9	7,0±0,8	5,8±0,7
MgO, %	2,4±0,4	1,2±0,3	2,4±0,4	2,3±0,4	2,3±0,4	2,0±0,4	2,2±0,4
SO <sub>3</sub> , %	3,6±0,9	0,3±0,02	1,1±0,2	1,3±0,2	0,9±0,05	1,1±0,2	0,50±0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , mg/kg	1000±190	500±80	800±100	300±50	300±50	200±40	200±40
As, mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	182±50	10±2	11±2	17±3
Ba, mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	86±20	49±10	52±10	62±10
Cd, mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	0,20±0,01	0,20±0,01	0,10±0,01	0,20±0,01
Co, mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	15±3	5±1	8±1	7±1
Cr, mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	135±40	105±25	98±25	170±50
Cu, mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	36±4	54±5	53±5	30±4
Mo, mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	10±1	5±0,5	5±0,5	3±0,3
Ni, mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	51±5	24±2	22±2	32±3
Pb, mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	25±4	14±3	16±3	18±3
Zn, mg/kg	46±4	<0,01	<0,01	57±5	50±5	53±5	27±3

Detaljni podaci o karakterizaciji (mineraloški sastav, granulometrijska analiza, zapreminske mase, specifične površine i veličine čestica) za cement, zeolit, bentonit i leteći pepeo dati su u Prilogu 1 ove doktorske disertacije.

2) Sertifikovani referentni materijali i referentni materijali za razvoj EDXRF metode dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Lista sertifikovanih referentnih materijala i referentnih materijala korišćenih za validaciju metode.

No.	Naziv CRM i RM	Matriks	Primena
1.	NIST CRM 1889a	Portland cement	Radni opseg, linearnost, selektivnost, preciznost, tačnost za makro elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P, Mn, Sr) i teške metale (Cr and Zn) u cementnim vezivima. LOD i LOQ za teške metale (As, Pb, Ni, Cu)
2.	NIST CRM 1887a		
3.	NIST CRM 1888a		
4.	NIST CRM 1881a		
5.	NIST CRM 2689	Leteći pepeo	Radni opseg, linearnost, selektivnost, preciznost, tačnost za makro elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P) i teške metale (Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb) u cementnim vezivima
6.	NIST CRM 2690		
7.	NIST CRM 2691		
8.	NCS DC CRM 60106	Glina	Radni opseg, linearnost, selektivnost, preciznost, tačnost za makro elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P, Mn,) u cementnim vezivima. LOD i LOQ za teške metale (As, Pb, Ni, Cu)
9.	NCS DC CRM 60102		
10.	NIST CRM 2711	Montana II zemljište	Radni opseg, linearnost, selektivnost, preciznost, tačnost za teške metale (As, Pb, Ni, Cu)
11.	NIST CRM 2710	Montana I zemljište	
12.	NIST CRM 2709	San Joaquin zemljište	
13.	NIST CRM 2586	zemljište	
14.	NIST CRM 1633b	Leteći pepeo	
15.	RM M <sub>0</sub>	Cementna veziva	Kalibracija za makro metale*
16.	RM M <sub>1-KOL</sub>		
17.	RM M <sub>2</sub>		
18.	RM M <sub>3</sub>		
19.	RM M <sub>4-KOL</sub>		
20.	RM M <sub>5-KOL</sub>		
21.	RM M <sub>6-KOL</sub>		
22.	RM M <sub>7-KOL</sub>		
23.	RM M <sub>8-KOL</sub>		
24.	RM M <sub>9</sub>		
25.	RM M <sub>10</sub>		
26.	RM Kolubara fly ash	Leteći pepeo	Kalibracija za teške metale
27.	RM-1 CaO	Čiste hemikalije (CaO, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O i K <sub>2</sub> O)	LOD i LOQ za makro elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P, Mn)
28.	RM-2 SiO <sub>2</sub>		
29.	RM-3 TiO <sub>2</sub>		
30.	RM-4 MgO		
31.	RM-5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
32.	RM-6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
33.	RM-7 Na <sub>2</sub> O		
34.	RM-8 K <sub>2</sub> O		
35.	Cement RM**	Portland cement	Testiranje robusnosti

\*Kalibracioni RM uzorci su ispitani u tri različite nezavisne laboratorije.

\*\*Cement RM je uzorak koji je učestvovao u PT semi gde je bilo 11 laboratorija učesnica.

3) Neorganske soli za ispitivanje sorpcije na zeolitu i bentonitu.

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , proizvođača V/0 SOJUZCHIMEXPORT, čistoće 98,5 %;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , čistoće *pro-analisi (p.a.)* 99,8 %, proizvođača Kemika;
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , čistoće *pro-analisi (p.a.)* 99,8 %, proizvođača Kemika;
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , proizvođača V/0 SOJUZCHIMEXPORT, čistoće *pro-analisi (p.a.)* 98,5 %.

4) Kalibracioni standardi za ICP-OES su pripremljeni Merck, Germany, standardnim rastvorima *pro-analisi (p.a.)*. Korišćeni su:

- Multi-elementarni standard za određivanje 22 elemenata redom u  $\text{mg dm}^{-3}$ : Al-998  $\pm$  10, Cd-1001  $\pm$  10, Co-1000  $\pm$  10, Cr-998  $\pm$  10, Cu-997  $\pm$  10, Fe-1003  $\pm$  10, Mn-1001  $\pm$  10, Ni-1000  $\pm$  10, Sr-1000  $\pm$  10, Zn-998  $\pm$  10, Pb-1002  $\pm$  10, Bi-1001  $\pm$  10, Ba-998  $\pm$  10, B-1003  $\pm$  10, Ag-1001  $\pm$  10, Mg-998  $\pm$  10, Ca-1003  $\pm$  10, K-1000  $\pm$  10, Na-1001  $\pm$  10, Ga-998  $\pm$  10, In-998  $\pm$  10, Li-998  $\pm$  10;
- Pojedinačni standardni rastvori za određivanje  $\text{SO}_4^{2-}$ , P, Se, Sb, Mo, As, Si, Ti, Be, Sn, V, Zr, W sa sledećim koncentracijama u  $\text{mg dm}^{-3}$  redom:  $\text{SO}_4^{2-}$ -1000  $\pm$  2; P-1000  $\pm$  6, Se-992  $\pm$  8; Sb-971  $\pm$  7; Mo-1003  $\pm$  5; As-987  $\pm$  5; Si-9492  $\pm$  70; Ti-1000  $\pm$  2; Be-1000  $\pm$  2; Sn-1000  $\pm$  2; V-1000  $\pm$  2; Zr-1000  $\pm$  2; W-1000  $\pm$  2.

Standardni rastvori su pripremljeni rastvaranjem multi elementarnog i singl rastvora u opsegu od 0,50  $\text{mg dm}^{-3}$  do 100,00  $\text{mg dm}^{-3}$  za sve elemente, osim za Ca i S. Koncentracioni opseg za Ca i S bio je između 0,50  $\text{mg dm}^{-3}$  i 1000  $\text{mg dm}^{-3}$ .

5) Dejonizovana voda, dobijena iz dejonizatora 0,5  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Heming, Srbija) je korišćena za ispiranje i za pripremu svih rastvora reagenasa i standarda. Takođe je korišćena za eksperimente luženja i sorpcione eksperimente.

6) Vosak (Cereox, vosak, Flukana) za pripremu tableta za EDXRF tehniku

7) Litijum tetra borat, za topljenje uzoraka za pripremu ICP-OES tehnike

8) 5 % hlorovodonična kiselina (HCl) i 5 % azotna kiselina ( $\text{HNO}_3$ )

## 7. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA

### 7.1. Utvrđivanje metodologije rada

Metodologija rada je koncipirana na osnovu svih ciljeva iz ove doktorske disertacije, pregleda literature iz oblasti nauke o građevinskim materijalima, kao i oblasti analitičke hemije i ekologije. Zbog složenosti postupka, razumevanja i sledivosti metodologija rada se sastoji iz nekoliko elemenata. Osnovni elementi ove metodologije su podeljeni u dve grupe:

1. eksperimenti vezani za razvoj metoda, i



2. eksperimenti vezani za ispitivanje svojstava veziva koja se odnose na imobilizaciju teških metala (adsorpcioni eksperimenti i testovi luženja)

Metode koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji su:

- za razvoj metoda, karakterizaciju polaznih sirovina i gotovih veziva korišćene su metode EDXRF i ICP-OES tehnika;
- za ispitivanje imobilizacije teških metala u okviru materijala korišćene su metode EDXRF, ICP-OES tehnika i metoda za mikrostrukturnu analizu (SEM);
- za obradu rezultata iz obe grupe eksperimenata korišćene su multivarijacione metode PCA i CA analiza kao i regresiona analiza za poređenje rezultata dveju metoda.

Obe grupe eksperimenata, eksperimenti vezani za razvoj metoda i eksperimenti za ispitivanje svojstava veziva koja se odnose na imobilizaciju teških metala (adsorpcioni eksperimenti i testovi luženja) obuhvatale su:

- izbor sirovina za pripremu cementnih veziva koji podrazumeva da se pored pepela kao industrijskog nusprodukta u cement dodaju sorptivni materijali zeolit i bentonit;
- planiranje pripreme uzoraka cementnih veziva u skladu sa eksperimentalnim dizajnom da se sa što manje vremena uz uštedu resursa odredi dovoljan broj uzoraka za istraživanje;

Pored prve dve faze, prva grupa eksperimenata, razvoj hemijskih metoda za ispitivanje hemijskog sastava veziva sa mineralnim dodacima (pepeo, bentonit, zeolit) obuhvatala je:

- strategiju, razvoj i validaciju hemijskih instrumentalnih metoda (EDXRF i ICP-OES) za ispitivanje novih ekoloških veziva i njihovih eluata;
- primenu multivarijacionih metoda u cilju razvoja i optimizacije metode.

Druga grupa eksperimenata pored prve dve faze obuhvatala je:

- eksperimente ispitivanja adsorpcije i izluživanja cementnih veziva sa mineralnim aditivima;
- poređenje rezultata ispitivanja eluata veziva sa dodatkom pepela, zeolita i bentonita sa cementnim vezivima bez mineralnih dodataka;
- primenu multivarijacionih tehnika za vizuelni pregled i potvrdu zaključaka koji proističu iz procesa koja se dešavaju u okviru samog materijala.

U eksperimentalnom delu (poglavlje 8) opisan je proces izrade uzoraka za ispitivanje, cementnih veziva sa udelom mineralnih dodataka (leteći pepeo, bentonit i zeolit). Napravljeno je 29 različitih veziva datih u tabeli 6.

Tabela 6. Sastav cementnih veziva

Cementna veziva				Cement, %	Leteći pepeo, %	Zeolit, %	Bentonit, %
M <sub>0</sub>				100	0	0	0
M <sub>1-Kol</sub> *	M <sub>1-Kos</sub>	M <sub>1-TA</sub>	M <sub>1-TB</sub>	70	30	0	0
M <sub>2</sub>				70	0	30	0
M <sub>3</sub>				70	0	0	30
M <sub>4-Kol</sub> *	M <sub>4-Kos</sub>	M <sub>4-TA</sub>	M <sub>4-TB</sub>	70	20	10	0
M <sub>5-Kol</sub> *	M <sub>5-Kos</sub>	M <sub>5-TA</sub>	M <sub>5-TB</sub>	70	10	20	0
M <sub>6-Kol</sub> *	M <sub>6-Kos</sub>	M <sub>6-TA</sub>	M <sub>6-TB</sub>	70	20	0	10
M <sub>7-Kol</sub> *	M <sub>7-Kos</sub>	M <sub>7-TA</sub>	M <sub>7-TB</sub>	70	10	0	20
M <sub>8-Kol</sub> *	M <sub>8-Kos</sub>	M <sub>8-TA</sub>	M <sub>8-TB</sub>	70	10	10	10
M <sub>9</sub>				70	0	10	20
M <sub>10</sub>				70	0	20	10

\* Cementna veziva sa dodatkom letećeg pepela iz različitih termoelektrana:

KOL – Kolubara; KOS - Kostolac; TA - Nikola Tesla A; TB - Nikola Tesla B.

Pošto se radi o nestandardnom materijalu najpre su razvijene metode za ispitivanje veziva EDXRF tehnikom. Radi uvida da li su eksperimentalna veziva ekološki prihvatljiva sprovedeni su testovi luženja, kao i adsorptivni eksperimenti. U cilju ispitivanja tečnih uzoraka (eluata i rastvora nakon adsorpcije) razvijene su metode za ispitivanje ICP-OES tehnikom.

### 7.1.1. Prilagodavanje, optimizacija i evaluacija vrednosti dobijenih EDXRF metodom za cementna veziva

Prilagodavanje EDXRF metode uključuje proveru već postojeće kalibracije za cement. Kalibracione krive za ispitivanje komercijalnih proizvoda poput cementa, krečnjaka i glina su napravljene od strane proizvođača EDXRF uređaja, ali te kalibracione krive su vrlo ograničene kada su u pitanju radni opsezi, broj ispitivanih analita kao i njihovaprimena na netipičnim uzorcima poput kompozitnih materijala. U ovoj studiji su napravljene netipični kompozitni uzorci na bazi cementa sa dodatkom pepela i glinenih sirovina (zeolit i bentonit). Rezultati na kalibracionim krivama proizvođača su bili prihvatljivi samo za makro elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P). Za mikro elemente (As, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Sr i Mn) nije bio dovoljan broj kalibracionih krivih. Takođe, za analite gde su kalibracione krive postojale nisu bili prilagođeni radni opsezi i limiti detekcije, jer cement kao sirovina obično ne sadrži teške metale poput As, Cu, Ni i Pb. Zbog toga je napravljena nova metoda na EDXRF uređaju, koja je naknadno validovana pomoću empirijskog pristupa [106]. Validacioni parametri koji su ispitani bili su: selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije, preciznost, tačnost i robusnost. U svrhu validacije korišćeni su sertifikovani referentni materijali (CRM) i referentni materijali (RM) koji su prikazani u tabeli 5.

Jedanaest (M<sub>0</sub>, M<sub>1-KOL</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4-KOL</sub>, M<sub>5-KOL</sub>, M<sub>6-KOL</sub>, M<sub>7-KOL</sub>, M<sub>8-KOL</sub>, M<sub>9</sub>, M<sub>10</sub>) od pripremljenih dvadeset devet eksperimentalnih uzoraka su uzeti kao “matrix match” referentni materijali (RM) za kalibraciju EDXRF metode. Uzorci koji sadrže udeo letećeg pepela iz Kolubare su ciljano izabrani za kalibraciju uređaja jer je sadržaj teških metala u toj vrsti pepela bio najveći [118,119]. Osam sintetičkih uzoraka je napravljeno od čistih hemikalija da bi se

detaljno istražio limit detekcije kao parameter validacije (CaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O). Jedan RM cementa koji je učestvovao u PT šemi upotrebljen je za određivanje robusnosti kao parametra validacije [143].

### 7.1.2. Procena performansi validacije EDXRF metode za cementna veziva sa mineralnim aditivima

Određeni su sledeći validacioni parametri za EDXRF metodu: selektivnost (sposobnost nedvosmislene procene analita u prisustvu komponenti za koje se očekuje da će se pojaviti u uzorku, tj. „matriks efekat“), linearnost, limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ), preciznost (ponovljivost i obnovljivost), tačnost i robusnost.

Selektivnost se izražava odnosom izračunate koncentracije analita i koncentracije sertifikovanog referentnog materijala ili referentnog materijala ( $C_{Cal}/C_{CRM}$ ). CRM ili RM koji nisu prethodno uključeni u kalibraciju se mogu koristiti za određivanje selektivnosti. Izračunati parametri linearnosti su: serija i energija emisionih linija, korelacioni koeficijenti (R), Y-odsečci i nagibi linearnih funkcija. Jednačine koje se koriste u validaciji EDXRF metode su sažete u tabeli 7.

Tabela 7. Jednačine korišćene u određivanju validacionih parametara

broj jednačine	Validacioni parametar	Jednačina	Simboli u jednačinama
1 (4.2)*	Limit detekcije	$LOD = 3 \cdot \frac{\sigma}{S}$	σ - SD „blank“ standarda, S – nagib regresione krive
2 (4.3)*	Limit kvantifikacije	$LOQ = 10 \cdot \frac{\sigma}{S}$	
3 (4.5)*	Kombinovana merna nesigurnost	$u_c(\%) = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(Bias))^2}$	$u(R_w)$ - neizvesnost procenjene obnovljivosti u laboratoriji; $u(Bias)$ - neizvesnost procene pristrasnosti laboratorijskih rezultata i rezultata iz sertifikata za CRM
4 (4.6)*	Doprinos mernoj nesigurnosti od Biasa	$u(Bias) = \sqrt{RSM_{Bias}^2 + u(Cref)^2}$	$RSM_{bias}$ – laboratorijski bias $u(Cref)_{bias}$ iz sertifikata
5 (4.4)*	Proširena merna nesigurnost	$U(x) = k \cdot u(x)$	$k$ – factor pokrivanja na nivou poverenja od 95 %
6	Distance robusnosti	$RobDist = \frac{R1 + R2 + R3 + R4 + R5}{5} - \frac{R6 + R7 + R8 + R9 + R10}{5}$	R1-R10 – rezultati dobijeni na uzorcima napravljeni različitim faktorskim kombinacijama

\* br. iz poglavlja II 4.3

Limit detekcije i limit kvantifikacije izračunavaju se pomoću jednačina 1 i 2 iz tabele 7, respektivno (ove jednačine su takođe date u teorijskom delu kao 4.2 i 4.3) [144,145]. Podatke za LOD izračunava softver instrumenta (Spectro XRF Analyzer Pro, Xepos C Software) kao koncentracije koje se mogu ispitati s prihvatljivom tačnošću i preciznošću [106]. LOQ se određuje odnosom  $C_{Cal}/C_{CRM}$  sa CRM-ovima i RM-ovima pa se niske koncentracije mogu ispitati s prihvatljivom istinitošću i preciznošću. Podaci za LOQ koriste se za utvrđivanje radnog raspona. Dobijene vrednosti za LOD i LOQ potvrđuju se ponovljenim merenjima šest puta koristeći „blank“ standard. Sintetički referentni materijali (tabela 5) primenjeni su kao „blank“ standard u ovom eksperimentu. Procena proširenih mernih nesigurnosti (kombinovana standardna nesigurnost, doprinos neizvesnosti iz *Biasa*) izvodi se pomoću jednačina 3–5 (4.4-4.6) [146, 147]. Prema GUM-u (priručnik za proračun merne nesigurnosti) [148] sve poznate izvore nesigurnosti unutar metode bi trebalo eliminisati. Bias može varirati zavisno od promena matriksa i koncentracije, pripreme uzoraka i uticaja operatera. Merne nesigurnosti u ovoj doktorskoj tezi izračunate su pomoću interne provere (tj. Nord test) pristupa [146]. U ovom pristupu reproduktivnost rezultata unutar laboratorije ( $R_w$ ) se kombinuje sa vrednostima laboratorijskog *Bias-a* (izabran jepristup preko CRM-ova). Koristi se eksperimentalno utvrđena kontrola kvaliteta ( $QC$ ) za procenu komponente nesigurnosti unutar laboratorijske reproduktivnosti ( $u(R_w)$ ). Redovno ponavljanje merenja CRM-ova, kao kontrolnih uzoraka, koristi se za procenu  $u(R_w)$ . Jedna tableta za svaki referentni materijal meri se u triplikatu. Urađeno je deset serija za ovaj eksperiment. Dva nezavisna operatera su sve uzorke i CRM-ove pripremili po potpuno istom postupku. Kombinovana standardna nesigurnost je izračunata prema jednačini 3 kada su poznati  $u(R_w)$  i  $u(Bias)$ . *Bias* obično uključuje laboratorijski ( $RSM_{bias}$ ) i *Bias* u odnosu na vrednost iz sertifikata za CRM ( $u(Cref)$ ) i izračunava se prema jednačini 4. CRM-ovi za procenu  $u(Bias)$  analizirani su u 5 različitih analitičkih serija u 5 različitih dana u triplikatu. Proširene nesigurnosti  $U(x)$  su izračunate prema jednačini 5. Celokupan proračun je izvršen pomoću Mathcad softvera.

Procena robusnosti EDXRF sprovedena je primenom metoda koju je predložio Youden [149]. Razlika rezultata faktorskih kombinacija (*RobDist*) je procenjena pomoću RM uzoraka cementa koji je učestvovao u PT šemi (tabela 5). Sadržaj  $SiO_2$ , kao drugi najzastupljeniji oksid u sastavu cementa, bio je određen u svim faktorskim kombinacijama. Takođe,  $ZnO$  i  $Cr_2O_3$  su uključeni u određivanje robusnosti, budući da su  $Zn$  i  $Cr$  elementi koji su prisutni u nižim koncentracijama u sastavu Portlanda cementa. Glavni parametri procesa koji utiču na rezultate EDXRF tehnike su: količina uzorka koja se koristi za pripremu tableta i trajanje mlevenja uzorka. Stoga su u ovom radu izabrane male varijacije u odnosu na nominalne vrednosti ova dva analitička parametara (5 različitih količina uzoraka i 5 različitih vremena mlevenja). Bilo je 25 kombinacija, odnosno 25 različitih uzoraka. Procena robusnosti izvršena je prema jednačini 6 iz tabele 7.

### 7.1.3. Multivarijantna analiza rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES tehnikama

Trideset i dva uzorka koji su pokrivali ceo radni opseg EDXRF-a paralelno su analizirani EDXRF i ICP-OES metodama. Dvadeset i devet ispitanih uzoraka cementnih veziva sa mineralnim aditivima (leteći pepeo, zeolit i bentonit) i tri CRM-a (NIST CRM 1881a - Portland cement sa dodatkom letećeg pepela, NIST CRM, 2689 – Leteći pepeo, i NCS DC CRM

60102 – Glina) su ispitivani ED XRF i ICP-OES tehnikama. Korelacioni koeficijenti između EDXRF i ICP-OES analiza su određeni pomoću Statistica software version 12 (Statistica, StatSoft Inc. 2012, USA).

## **7.2. Prilagodavanje, optimizacija i evaluacija rezultata dobijenih EDXRF metodom za eluate dobijene luženjem cementnih veziva**

Slična strategija kao kod razvoja metode EDXRF tehnike za cementna veziva, primenjena je i na razvoj metode za eluate dobijene luženjem cementnih veziva. Naime, gotova aplikacija napravljena od strane proizvođača za tečne uzorke nije davala zadovoljavajuće rezultate kada su u pitanju eluati. Zbog toga su napravljene nove kalibracione krive za As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn pomoću standardnih rastvora koji se inače primenjuju za razvoj kalibracionih krivih u ICP-OES tehnici. Validacioni parametri koji su ispitani bili su: selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije, preciznost, tačnost i robusnost. Sve je potvrđeno sertifikovanim referentnim materijalima (CRM) za ispitivanje otpadne vode sa testnim kodom 586 i 500 proizvođača ERA.

### **7.2.1. Procena performansi validacije EDXRF metode za eluate cementnih veziva**

Procena performansi validacije EDXRF metode za eluate cementnih veziva je sprovedena u skladu sa istom metodologijom kao i za čvrsta cementna veziva. Jednačine i pristup prethodno sudetaljno opisani u poglavljima iznad (7.1.1-7.1.3). Određeni su selektivnost, linearnost, limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ), preciznost (ponovljivost i obnovljivost), tačnost i robusnost.

Validacija je uključivala statističku ocenu podataka iz linearnog kalibracijskog područja za svaki analizirani element (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn), kao i limite detekcije i kvantifikacije. Preciznost i istinitost procenjivani su na različitim nivoima koncentracije.

### **7.2.2. Multivarijantna analiza rezultata robusnosti i rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES tehnikama**

Robusnost je procenjena primenom multivarijacione statističke analize. Količina uzorka i različita debljina poliesterskog filma koji se koristi za pripremu uzoraka u plastičnim posudama korišćeni su kao glavni procesni parametri za određivanje robusnosti EDXRF tehnike za tečne uzorke. Sledivost i nesigurnost merenja utvrđeni su primenom internog validacijskog pristupa. Rezultati dobijeni modifikovanom rentgenskom fluorescentnom metodom dodatno su korelisani s rezultatima dobijenim metodom ICP-OES.

### **7.3. Prilagodavanje, optimizacija i evaluacija vrednosti dobijenih ICP-OES metodom za eluate dobijene luženjem cementnih veziva i adsorpcionih rastvora**

Za potrebe ispitivanja eluata i adsorpcionih rastvora razvijena je metoda ICP-OES tehnike za određivanje i validaciju 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Mo, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, W, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li). Takođe, ova metoda je razvijena i za proveru metoda koje su razvijene EDXRF tehnikom. Za validaciju metode korišćen je eksperimentalni dizajn kao i kod razvoja EDXRF metoda, ali proračun mernih nesigurnosti dat je na tri načina. Jedan od tri načina je interna provera preko parametara validacije. Druga dva načina su pristupi za proračun mernih nesigurnosti na osnovu podataka o učešću u PT šemama i podataka datih u standardu metode SRPS EN ISO 11885:2011 koja je naknadno i validovana. Standard SRPS EN ISO 11885:2011 (Kvalitet vode – Određivanje odabranih elemenata pomoću indukovano spregnute plazme - optičko emisijske spektrometrije (ICP-OES) (ISO 11885:2007) je namenjen za površinske, podzemne i otpadne vode. Razvijena metoda je primenjena za eluate otpadnog materijala, u ovom slučaju letećeg pepela, kao i eluate dobijene na usitnjenim uzorcima cementnih veziva i maltera. Ova razvijena metoda je primenjena i za analizu rastvora dobijenih adsorpcionim eksperimentima.

#### **7.3.1. Procena performansi validacije ICP-OES metode za eluate cementnih veziva, maltera i adsorpcionih rastvora**

Primenom internog pristupa validacije, slično kao kod razvoja EDXRF metoda procenjeni su sledeći parametri: selektivnost, linearnost, limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ), preciznost (ponovljivost i obnovljivost) i tačnost. Merna nesigurnost je procenjena na 3 načina: Nord test konceptom, preko standardne devijacije dobijene preko PT šeme prema modifikovanoj jednačini 4.4 iz poglavlja II ( $U(x) = 2 \cdot s_R$ ), gde je  $s_R$  standardna devijacija uzeta iz izveštaja o učešću u PT i preko standardne devijacije date u standardu SRPS EN ISO 11885:2011 prema modifikovanoj jednačini 4.4 iz poglavlja II ( $U(x) = 2 \cdot s_R$ ), gde je  $s_R$  standardna devijacija uzeta iz standarda SRPS EN ISO 11885:2011.

Naime, u okolnostima da je ovu metodu bilo potrebno razvijati za matriks koji je dat samim standardom a to su površinske, podzemne i otpadne vode za potvrdu metode bi bila dovoljna samo verifikacija metode. Međutim, pošto je u pitanju naučni rad i eluat koji se odnosi na građevinske materijale u postavci i metodoliji eksperimenta je odlučeno da se i kod ove metode proceni većina validacionih parametara.

#### **7.3.2. Multivarijantna analiza rezultata dobijenih ICP-OES tehnikom**

Za bolje razumevanje međusobne povezanosti elemenata dobijenih analizom eluata letećeg pepela i maltera sa različitim udelom pepela korišćene su hemometrijske tehnike. Eksperimentalni podaci obrađeni su i interpretirani pomoću Analize glavnih komponenta (PCA) i Klaster analize (CA). Ovi matematički alati primenjeni su na eksperimentalne podatke (korišteni kao deskriptori) za karakterizaciju i razlikovanje posmatranih uzoraka.

## 8. PRIPREMA EKSPERIMENTALNIH VEZIVA I MALTERA

Za eksperiment je pripremljeno ukupno dvadeset devet cementnih veziva (tabela 6). Ovi uzorci su korišćeni za validaciju EDXRF metode i poređenje sa ICP-OES. Uzorak  $M_0$  je napravljen samo od cementa. Udeo mineralnih aditiva (pepeo, zeolit i bentonit) u cementnim vezivima  $M_1$ - $M_{10}$  bili su dodati prema eksperimentalnom dizajnu prikazanom u tabeli 6.

Cementna veziva sa dodatkom letećeg pepela ( $M_1$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$  i  $M_8$ ) su pripremljena u četiri različita pod-tipa (tabela 6). Suve komponente veziva su homogenizovane u laboratorijskoj mešalici u trajanju od 120 s. Postepeno je dodavana voda do optimalne konzistencije cementnih pasti. Smesa je prebačena u čelične kalupe ( $20 \times 20 \times 20$  mm) koji su naknadno pokriveni polietilenskom folijom i kondicionirani 48 h (uslovi kondicioniranja: temperatura  $20 \pm 2$  °C,  $95 \pm 5$  % vlage). Nakon 48 h, uzorci su izvađeni iz kalupa i čuvani su pod istim uslovima tokom narednih 5 dana. Do 28-og dana uzorci su kondicionirani na  $20 \pm 2$  °C i  $65 \pm 5$  % vlažnosti, kada su usitnjeni i sprášeni za dalje analize. Mlevenje uzoraka je sprovedeno u vibracionom mlinu Herzog (Nemačka). Vreme mlevenja je bilo 1 min. Finalna veličina čestica je 45  $\mu$ m.

Uzorci maltera pripremljeni su i sušeni prema metodi datoj u SRPS EN 196-1: 2018 (Metode ispitivanja cementa - Deo 1: Određivanje čvrstoće). Portland cement korišćen je kao vezivo u malteru sa 30 mas. %, dok je kao agregat korišćen rečni pesak (70 mas. %). U dizajnu mešavine maltera sa letećim pepelom primenjeno je vezivo čiji je sastav 70 % činio cement, a 30 % leteći pepeo.

## 9. TEST LUŽENJA

U ovom istraživanju korišćen je test opisan standardom SRPS EN 12457-4 koji podrazumeva jednostepeno šaržno ispitivanje pri odnosu tečno-čvrsto (odnos 10:1) od 10 L/kg za materijale sa veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja) [56].

Po standardima ukupna masa materijala koja se luži treba da odgovara masi od  $0,090 \pm 0,005$  kg suvog uzorka. Odnos tečne (destilovana voda) i čvrste komponente (uzorak) (L/S) treba biti  $10 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 2$  % za vreme luženja. S obzirom da realni uzorci imaju odedenu vlažnost, određuje se vlažnost uzorka, odnosno gruba vlaga izražena u procentima (na  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$$L = \left( 10 - \frac{M_C}{100} \right) M_D L \quad (9.1)$$

$$M_C = 100 \cdot \frac{M_W - M_D}{M_D} \quad (9.2)$$

gde je:

$M_C$  – vlažnost uzorka u %,  $M_D$  – masa suvog uzorka,  $M_W$  – masa vlažnog uzorka

Zatim prema izrazima (9.1) i (9.2) se izračunava koliko destilovane vode treba dodati da bi odnos tečne i čvrste komponente bio 10:1. Tako odmerene čvrste i tečne komponente

temeljno se mešaju. Za vreme procesa mešanja koji traje  $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$  treba obezbediti da čvrsta komponenta bude ravnomerno dispergovana unutar tečne faze pri brzini mešanja (vibriranja) od 0,5 rpm. Nakon luženja eluat je potrebno odvojiti od čvrste komponente filtriranjem kroz filter papir koji ima poroznost od  $0,45 \mu\text{m}$ .

U tabeli 8 dati su parametri koji klasifikuju otpad u inertni, neopasni ili opasni otpad [57].

Tabela 8. Parametri za ispitivanje eluata iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada [57]

Granične vrednosti koncentracija u drenažnoj tečnosti prema testovima izluživanja $L/S = 10 \text{ l kg}^{-1}$ , $\text{mg kg}^{-1}$			
Parametar	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
Antimon, Sb	0,06	0,7	5
Arsen, As	0,5	2	25
Bakar, Cu	2	50	100
Barijum, Ba	20	100	300
Kadmijum, Cd	0,04	1	5
Molibden, Mo	0,5	10	30
Nikl, Ni	0,4	10	40
Olovo, Pb	0,5	10	50
Selen, Se	0,1	0,5	7
Hrom ukupni, Cr	0,5	10	70
Zink, Zn	4	50	200
Indeks fenola	1		
Ostatak isparenja na $105^\circ\text{C}$ (TDS)	4000	60000	100000
Rastvorni organski ugljenik (DOC) pri svom pH ili pH 7,5-8,0	500	800	1000
Sulfati, $\text{SO}_4^{2-}$	1000	20000	50000
Fluoridi, $\text{F}^-$	10	150	500
Hloridi, $\text{Cl}^-$	800	15000	25000

Očvrslili uzorci cementnih veziva i maltera su najpre usitnjeni do potrebne veličine čestica. Luženje teških metala iz svakog uzorka (cementna veziva i malteri) sprovedeno je mešanjem ispitivanog materijala i dejonizovane vode u odnosu 1 : 10. Mešanje i mućkanje je sprovedeno u laboratorijskoj mešalici proizvedenoj u Institutu IMS u Centar za laboratorijsku opremu (zapremina 15 l i brzina mešanja  $10 \text{ rpm min}^{-1}$ ) na sobnoj temperaturi tokom 24 sata. Eluat je dobijen filtriranjem kroz filter papir sa veličinom pora od  $0,45 \mu\text{m}$ . Koncentracije elemenata u eluatima određivane su metodom ICP-OES tehnike.

## 10. EKSPERIMENTI ADSORPCIJE

### 10.1. Kinetika procesa adsorpcije

Adsorpcioni eksperimenti su sprovedeni pod istim eksperimentalnim uslovima za oba ispitivana adsorbensa: zeolit i bentonit. Zapremina rastvora jona teških metala ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) je bila  $v=50,0 \text{ cm}^3$ , masa adsorbensa  $m_{\text{adsorbensa}}=10,0 \text{ mg}$ , a početna koncentracija pomenutih jona teških metala  $C_0=0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Sprovedeno je: 1) ispitivanje adsorpcione moći zeolita i bentonita za svaki pomenuti jon metala pojedinačno, i 2) ispitivanje adsorpcione



moći zeolita i bentonita simultano iz istog rastvora gde su sve koncentracije jona metala ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )  $C_0=0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Temperatura na kojoj su ispitivane adsorpcije je bila  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eksperiment je sproveden korišćenjem magnetne mešalice (INTLLAB). Nakon adsorpcije, adsorbens je odvajan od supernatanta centrifugiranjem na  $17000 \text{ obrt min}^{-1}$  (Heittech Eva 21) u trajanju od 10 minuta. Ispitivanja adsorpcije, na oba adsorbensa, vršena su variranjem vremena adsorpcije u trajanju od: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 1440 min. Koncentracije jona u tako dobijenim rastvorima izmerene su metodom ICP-OES tehnike, SPECTRO GENESIS pri  $\lambda_{\text{Pb}}=220,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ni}}=231,6 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Cu}}=324,7 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{Zn}}=213,8 \text{ nm}$ .

## 10.2. Adsorpcione izoterme

Za ravnotežno vreme svih procesa usvojeno je vreme od 1440 min. Svi adsorbati pripremljeni su kao pojedinačni i multielementarni rastvori u različitim koncentracijama od 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 i 0,30  $\text{mmol dm}^{-3}$ . Rezultati adsorpcije dobijeni nakon 1440 min interpretirani su pomoću Langmirove (Langmuirove) i Frojndlihove (Freundlichove) adsorpcione izoterme.

## 11. PRIMENJENE INSTRUMENTALNE ANALIZE

Uzorci za EDXRF analizu pripremljeni su metodom presovanog praha. Samleveni uzorci (uzorak, referentni ili sertifikovani referentni materijali (5 g) i vezivno sredstvo (1 g) (Cereox, vosak, Flukana) su homogenizovani. Tako homogenizovani uzorak sa voskom prebačen je u aluminijske čamčice prečnika 40 mm. Tablete su presovane pomoću laboratorijske hidraulične prese Specac (UK) silom od 20 t, a vreme presovanja je bilo 2,5 min. po tableti.

Rastvori za ICP-OES analizu su pripremljeni postupkom topljenja sa litijum tetraboratom. Oko 0,1 g praškastog uzorka (cementno vezivo) je odmereno i pomešano sa 1 g litijum tetra boratom u platinske lončice nakon čega je izvršeno topljenje uzoraka na  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vreme topljenja uzoraka bilo je 45 min. Nakon topljenja uzorci su rastvarani pomoću 5 % hlorovodonične kiseline, a zatim su rastvori prebačeni u normalne sudove od 50 ml. Karakteristike korišćenih tehnika su opisane u tabeli 9.

Tabela 9. Karakteristike i uslovi merenja ispitnih tehnika (EDXRF i ICP-OES)

Instrumentalna tehnika	EDXRF, Spectro Xepos (Nemačka)	ICP-OES, Spectro Genesis (Nemačka)
Izvor emisije	Rendgenska cev od binarne kobalt/paladijum legure (50 W/60 kV) sa kombinovanom polarizovanom i direktnom ekcizacijom.	Plazma - radijalna plazma; generator snage - 1,7 KW i frekvencije - 27,12 MHz
Upotreba gasova	Helijum – ako su uzorci pripremljeni u čašicama. U slučaju uzoraka u vidu presovanih tableta helijum se ne koristi.	Argon visoke čistoće (99,9999 %) koristi se za inicijaciju plazme, kao noseći gas i za hlađenje kvarcnog sistema u kojem se razvija plazma. Potrošnja argona po analizi je $16 \text{ l min}^{-1}$
Detektor	Silicijumski detektor (SDD) hlađen Peltier-ovim hladnjacima.	Charge Coupled Devices (CCD).
Softver	Spectro XRF Analyzer Pro, Xepos C Softver.	Smart Analyzer Vision Softver.

## 12. PRIPREMA PODATAKA ZA MULTIVARIJACIONU ANALIZU

Kada je u pitanju veliki broj podataka poželjno je da se baza u kojoj su podaci pregleda i da se iz nje uklone svi rezultati koji su netipični (eng. *outlier*), odnosno vrednosti koje značajno odstupaju u setu merenja, tj. mnogo su manje ili mnogo veće od rezultata koji su dobijeni za istu vrstu ispitivanja. To je postupak koji ponekad može biti dugotrajan, ali je svakako važan korak u celokupnoj proceduri obrade podataka. Postupak otklanjanja podataka podrazumeva:

- traženje grešaka – podrazumeva pregled svih rezultata kako pojedinačnih, tako i svih srednjih vrednosti
- ispravljanje u datoteci podataka - ponekad se desi da je dobijena vrednost pogrešno upisana, takvu grešku je neophono odmah ispraviti. Ukoliko je vrednost ipak dobro napisana potrebno je ako je moguće eksperiment ponoviti, ili uzeti aritmetičku sredinu drugih vrednosti u setu merenja. Ako to nije moguće onda takvu vrednost treba eliminisati. U setu podataka može biti i više takvih vrednosti.

Priprema podataka se sprovodi u standardnim programima za obradu rezultata: *SPSS Statistics*, *Minitab*, *Statistica*, *Matlab* i dr., ali za ovu studiju su korišćeni *SPSS* softver verzija 20 i *Statistica* softver verzija 12 (*Statistica*, StatSoft Inc. 2012, USA). Posle pregleda datoteke podataka sledi deskriptivna faza analize podataka koja uključuje izračunavanje sledećih vrednosti: srednja vrednost, standardno odstupanje, odnosno standardna devijacija, minimum i maksimum vrednosti promenljivih, asimetrija i spljoštenost raspodele.

Nakon deskriptivne statistike se procenjuje kakva je raspodela podataka. Svaka statistička tehnika teži da raspodela rezultata bude normalna. U tu svrhu se koristi test normalnosti. U slučaju da rezultati ne zadovoljavaju normalnu raspodelu obavlja se transformacija podataka, odnosno promenljivih. Transformacija promenljivih podrazumeva primenu matematičkih funkcija kojim se modifikuju podaci i na taj način se podaci normalizuju. Neke od matematičkih funkcija koje se primenjuju za transformaciju su: z transformacija, logaritam, kvadratni koren, itd [89].

## IV REZULTATI I DISKUSIJA

### 13. VALIDACIJA METODE EDXRF ZA CEMENTNA VEZIVA

Zbog velike razlike u sastavu i svojstvima vezivnih materijala čija je glavna komponenta cement, analitički postupci koje su razvili proizvođači EDXRF spektrometara za ispitivanje cementa ne mogu tačno obuhvatiti celi radni opseg hemijskih elemenata prisutnih u cementnim kompozitima sa mineralnim dodacima. Zato je razvijena i validovana nova EDXRF metoda koja je potvrđena poređenjem sa ICP-OES metodom. Za potrebe razvijanja nove metode bilo je potrebno sintetisati veći broj referentnih materijala. Pomoću takvih referentnih materijala su napravljene adekvatne kalibracione krive koje mogu pokriti ekstremno niske koncentracije svih prisutnih hemijskih elemenata u cementnim kompozitima, što je važno za validacioni postupak (posebno za izračunavanje LOQ, koncentracije i uspostavljanja radnog opsega).

#### 13.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg EDXRF metode za cementna veziva

Parametri kalibracionih krivih (serija i energija emisionih linija, Y-isečak, nagib, LOD, LOQ, radni opseg i  $C_{cal}/C_{CRM}$  odnos) koji se koriste za kvantifikaciju 18 hemijskih elemenata sadržanih u sastavu ispitivanih cementnih pasti su prikazani u tabeli 10.

Tabela 10. Parametri kalibracionih krivih hemijskih elementata sadržanih u eksperimentalnim cementnim vezivima

El.	Emisione linije (energije), KeV	Y-odsečak, cps	Nagib, cp smgkg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	LOD, mgkg <sup>-1</sup>	LOQ, mgkg <sup>-1</sup>	C <sub>cal</sub> /C <sub>CRM</sub>	Korišćeni CRM i RM za C <sub>cal</sub> /C <sub>CRM</sub>
Si	K-α, 1,740	2,9660x10 <sup>-6</sup>	0,9885	0,99932	0,0033	0,0100	0,93	NIST CRM 1889a/ 1887a/1888a / 1881a/2689/ 2690/ 2691, NCS DC CRM 60106/60102
Al	K-α, 1,486	4,9289x10 <sup>-7</sup>	0,9638	0,99995	0,0029	0,0098	0,98	
Fe	K-α, 6,403	2,9210x10 <sup>-6</sup>	1,3345	0,99959	0,0036	0,0120	1,05	
Ca	K-α, 3,691	4,7567x10 <sup>-8</sup>	1,1659	0,99947	0,0031	0,0094	1,02	
Mg	K-α, 1,253	1,6778x10 <sup>-6</sup>	0,9608	0,99967	0,0033	0,0100	1,11	
S	K-α, 2,306	2,4285x10 <sup>-4</sup>	1,1068	0,99962	0,0030	0,0101	1,13	
Na	K-α, 1,041	5,5769x10 <sup>-6</sup>	0,8712	0,99977	0,0033	0,0100	1,10	
K	K-α, 3,310	7,5416x10 <sup>-6</sup>	1,0263	0,99978	0,0032	0,0098	1,06	
Ti	K-α, 4,504	9,4984x10 <sup>-8</sup>	0,9175	0,99942	0,0031	0,0093	1,07	
P	K-α, 2,012	1,5949x10 <sup>-5</sup>	0,9480	0,99952	0,0032	0,0096	1,02	
Mn	K-α, 5,898	2,0237x10 <sup>-5</sup>	0,9658	0,99969	0,0036	0,0108	0,99	
Sr	K-α, 14,163	4,5598x10 <sup>-6</sup>	1,0136	0,99929	0,0035	0,0105	0,96	NIST CRM 1889a/1887a

								/1888a/1881a
Cr	K- $\alpha$ , 5,414	$8,9710 \times 10^{-6}$	0,9175	0,99942	0,0045	0,0135	1,18	NIST CRM 1889a/1887a / 1888a/1881a /2689/2690/2691
As	K- $\alpha$ , 10,542	$1,2892 \times 10^{-4}$	1,1721	0,99949	0,0333	0,1000	1,15	NIST CRM 1889a/1887a
Cu	K- $\alpha$ , 8,046	$5,4508 \times 10^{-6}$	0,9583	0,99979	0,0317	0,0951	1,08	/1888a/1881a/2689/2690/2691/2711/2710/2709/2586/1633b.
Ni	K- $\alpha$ , 7,477	$1,3169 \times 10^{-4}$	1,0439	0,99969	0,0311	0,0933	1,06	
Pb	L- $\alpha$ , 10,550	$1,3731 \times 10^{-6}$	1,3111	0,99959	0,0332	0,0996	0,96	
Zn	K- $\alpha$ , 8,637	$1,9210 \times 10^{-5}$	0,9852	0,99989	0,0299	0,0897	0,98	NIST CRM 1889a/1887a/1888a/1881a

Za sve ispitivane elemente izabrane energetske emisione linije su pripadale K- $\alpha$  seriji, osim za Pb za koju je korišćena L- $\alpha$  emisiona linija. Energije emisionih linija su bile u intervalu od 1,041 KeV za Na do maksimalne vrednosti za Pb od 10,550 KeV. Izračunati Y-odsecci za 18 elemenata su bili od  $1,2892 \times 10^{-4}$  za As do  $9,4984 \times 10^{-8}$  za Ti. Najveći nagib je dobijen za Fe, dok je Na imao najmanji nagib na dijagramu kalibracione krive. Vrednosti koeficijenata korelacije ( $R^2$ ) bile su u uskom intervalu od 0,99932 (Si) do 0,99995 (Al). Koeficijenti korelacije koji su za ispitane elemente blizu 1 ukazuju na dobru linearnost kalibracionih kriva.

Granice detekcije kretale su se od minimalne vrednosti  $0,0029 \text{ mg kg}^{-1}$  za Al do maksimalne vrednosti  $0,0333 \text{ mg kg}^{-1}$  za As. Granica kvantifikacije bila je najmanja za Ti i iznosila je  $0,0093 \text{ mg kg}^{-1}$ , a najveća za As od  $0,1000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Dobijene granice kvantifikacije (LOQ) nisu u skladu s očekivanim pravilom koje podrazumeva da se za veći atomski broj - dobija niži LOQ [106-109]. Svi dobijeni trendovi LOD i LOQ rezultata nisu onakvi kako se očekivalo, mada su sve vrednosti za LOQ bile manje od  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (LOQ vrednost kod kalibracionih kriva koje su napravljene od strane proizvođača EDXRF). Ovo je veoma važno za kvantifikaciju elemenata u tragovima kao što su As, Pb, Cu i Ni, jer ti elementi obično nisu u hemijskom sastavu cementa.

Makro elementi (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P) koji su sadržani u eksperimentalnim cementnim vezivima imali su dovoljno širok radni opseg koncentracija u metodi koju je razvio proizvođač EDXRF, dok su elementi u tragovima (As, Cu, Ni, Pb, Zn) imali znatno užu radni opseg. U novoj metodi, radni opsezi su bili zadovoljavajuće široki za sve ispitivane elemente za EDXRF tehniku. Selektivnost, tj. odnos  $C_{\text{cal}}/C_{\text{CRM}}$ , bila je visoka za sve ispitivane elemente. Najveća vrednost selektivnosti je za Cr (1,18), dok je za Si selektivnost bila najniža (0,93). Visoke vrednosti selektivnosti znače da se svi razmatrani elementi mogu precizno i nedvosmisleno odrediti u prisutnosti očekivanih komponenata u uzorku cementnih veziva (matriks efekat).

### 13.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode EDXRF

Preciznost i tačnost su određeni ponavljanjem merenja sertifikovanih referentnih materijala prethodno navedenih u tabeli 11. Izračunavanja su sprovedena tokom deset dana od strane dva operatora. Izmerene vrednosti upoređene su sa koncentracijama sertifikovanih referentnih vrednosti. Preciznost u vidu ponovljivosti i reproduktivnosti (ponovljivost - primenjeni isti uslovi i reproduktivnost- primenjeni različiti uslovi) je izražena kao RSD u % i data je u tabeli 11, kao i tačnost koja je data u izračunatim *recovery* %.

Tabela 11. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost za hemijske elemente sadržane u cementnim vezivima

Element	Korišćeni CRM i RM	Ponovljivost* (RSD), %	Obnovljivost* (RSD), %	Recovery, %	Proširena merna nesigurnost, %
Si	NIST CRM	0,7	3,4	95,3	9,19
Al	1889a/1887a/	1,2	3,8	95,0	10,97
Fe	1888a/1881a/2689/269	3,1	4,5	104,0	11,96
Ca	0/2691, NCS DC CRM	2,3	4,1	97,0	12,62
Mg	60106/60102	2,7	4,9	98,5	13,05
S		2,7	3,4	96,0	11,91
Na		3,8	4,9	98,0	12,01
K		2,5	3,4	101,0	13,93
Ti		0,3	3,9	96,9	10,97
P		1,5	2,9	96,5	18,94
Mn	NIST CRM 1889a/1887a/1888a/18 81a, NCS DC CRM 60106/60102	1,7	3,3	97,5	11,63
Sr	NIST CRM 1889a/1887a/1888a/18 81a	1,8	4,3	98,0	19,55
Cr	NIST CRM 1889a/1887a/1888a/18 81a/ 2689/2690/2691	2,2	4,9	103,0	19,27
As	NIST CRM	1,9	4,7	98,5	19,48
Cu	1889a/1887a/1888a/18	2,3	4,6	97,0	19,29
Ni	81a/2689/	0,7	4,4	99,0	19,76
Pb	2690/2691/2711/2710/ 2709/2586/1633b NCS DC CRM 60106/60102	1,2	4,8	96,0	19,98
Zn	NIST CRM 1889a/1887a/ 1888a/1881a	0,9	4,5	94,0	20,05

\* *sednja vrednost tri nezavisna određivanja*

Rezultati predstavljeni u tabeli 11 pokazuju da je preciznost bolja kada se masena koncentracija povećava. Vrednosti RSD za ponovljivost i reproduktivnost su bile ispod 5 %. Naime, vrednosti za ponovljivost je u rasponu od 0,3 % (Ti) do 3,8 % (Na). Najniža reproduktivnost je bila za P (2,9 %), dok je najveća vrednost (4,9 %) dobijena za Mg, Na i Cr. Tačnost se kretala u uskom intervalu od 94 % za Zn do 104,1 % za Fe. Silicijum je imao najmanju vrednost proširene merne nesigurnosti (9,22 %). Najveća proširena merne nesigurnost (20,05 %) je izračunata za cink. Sve proširene merne nesigurnosti bile su ispod 21 %, što je u skladu sa GUM principima [148] koji impliciraju da vrednosti proširene merne nesigurnosti mogu odstupati od 20 do 30 % kada su u pitanju niske koncentracije elemenata [148].

Preciznosti i merne nesigurnosti merenja su u skladu sa očekivanim vrednostima za sve elemente, kao što je prikazano u tabeli 11. To znači da dobijene vrednosti za preciznost i merne nesigurnosti potvrđuju da su rezultati dobijeni EDXRF metodom pouzdani.

### 13.3. Robusnost EDXRF metode

Količina uzorka uzeta za pripremu uzoraka tableta i vreme mlevenja do potpune mikronizacije ispitivanog uzorka su glavni parametri vezani za pripremu uzoraka koji mogu uticati na rezultate EDXRF analize. Vreme mlevenja retko je testirano u radovima drugih autora jer su komercijalni referentni materijali već obično u praškastom obliku. Zato je robusnost ispitana na uzorku koji je učestvovao u PT šemi koji nije do kraja samleven i koji je bio dostupan u dovoljnim količinama za eksperiment. Priprema eksperimentalnih veziva uključuje mešanje mineralnih sastojaka raznih granulacija (tj. često grubo zrnastih materijala) i njihovo naknadno mlevenje u prah do veličine zrna od 45  $\mu\text{m}$ .

Izrađen je detaljan eksperimentalni dizajn za ispitivanje robusnosti EDXRF metode za ispitivana eksperimentalna cementna veziva. Date su vrednosti za sadržaj  $\text{SiO}_2$ , jer je silicijum dioksid jedan od glavnih sastojaka Portland cementa (tj. drugi najviše sadržan oksid). Takođe, kvantifikovani su  $\text{ZnO}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u uzorku cementa, pa je i za njih kao elemente sa niskim sadržajem u cementu prikazana robusnost (tabela 12). Cink i hrom su elementi koji jesu prisutni u nižim koncentracijama u sastavu cementa, dok se u čistom Portland cementu ne mogu naći drugi ispitivani teški metali, pa se nisu mogli razmatrati u pogledu robusnosti. Rezultati dobijeni ispitivanjem 25 različitih varijacija uzorka cementa prikazani su u tabeli 12.

Tabela 12. Faktorska kombinacija uzoraka napravljenih za izračunavanje robusnosti pomoću Youdenovog testa za okside Si, Zn i Cr

Faktorska kombinacija	Analitički parametar		Sadržaj oksida		
	Količina uzorka, g	Vreme mlevenja, min	$\text{SiO}_2$ , %	$\text{ZnO}$ , $\text{mg kg}^{-1}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{mg kg}^{-1}$
1	5	1	20,86	668	172
2		2	20,89	680	174
3		3	20,83	670	178
4		4	20,85	669	176
5		5	20,90	670	180
6	6	1	20,86	669	171

7		2	20,85	681	173
8		3	20,88	678	176
9		4	20,91	679	177
10		5	20,89	671	179
11	7	1	20,84	672	170
12		2	20,83	685	174
13		3	20,89	679	175
14		4	20,86	678	176
15		5	20,84	673	178
16	8	1	20,84	670	170
17		2	20,87	680	172
18		3	20,85	679	175
19		4	20,85	674	176
20		5	20,86	672	174
21	9	1	20,87	671	170
22		2	20,88	681	172
23		3	20,85	671	175
24		4	20,86	671	176
25		5	20,88	672	178
Analitički parametar	<i>RobDist</i> **		SiO <sub>2</sub> , %	ZnO, mg kg <sup>-1</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mg kg <sup>-1</sup>
	Količina uzorka				
	NC (5 g) – AC (6 g) *		-0,01	-4,2	0,8
	NC (5 g) – AC (7 g)		0,02	-6,0	1,4
	NC (5 g) – AC (8 g)		0,02	-3,6	2,6
	NC (5 g) – AC (9 g)		0,00	-1,8	1,8
	Vreme mlevenja				
	NC (1 min) – AC (2 min)		0,00	-11,4	-2,4
	NC (1 min) – AC (3 min)		-0,01	-5,4	-5,2
	NC (1 min) – AC (4 min)		-0,02	-4,2	-5,6
NC (1 min) – AC (5 min)		-0,02	-1,6	-7,2	

\*NC – nominalni uslovi; AC – promenjeni uslovi

\*\**RobDist* oksida = srednja vrednost za nominalne vrednosti – srednje vrednosti za promenjene uslove AC

Primena Youdenovog testa [150], koja je objašnjena u poglavlju 7.1.2 ukazuje da se metoda EDXRF pokazala vrlo robusnom u pogledu sadržaja SiO<sub>2</sub>, ZnO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kada su varijacije dva analitička parametra u pitanju. Naime, kako bi se procenio učinak svakog parametara (masa uzorka i vreme mlevenja), prosek pet vrednosti koje odgovaraju izmenjenim uslovima oduzimaju se od proseka pet vrednosti dobijenih pri nominalnim uslovima kako je pokazano u jednačini 6 (tabela 7). Nominalni uslovi u ovom slučaju su: masa uzorka 5 g i vreme mlevenja 1 min. Razlika u rezultatima, robusna distanca (*RobDist*) za sadržaj SiO<sub>2</sub> je različita i kreće se od -0,02 % do 0,02 % za oba analitička parametra. Robusna distanca za ZnO kreće se od -6,0 mg kg<sup>-1</sup> do -1,8 mg kg<sup>-1</sup> u odnosu na masu uzorka i od -11,4 mg kg<sup>-1</sup> do -1,6 mg kg<sup>-1</sup> u odnosu na vreme mlevenja. Za Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, robusna distanca kretala se u rasponu od 0,8 mg kg<sup>-1</sup> do 2,6 mg kg<sup>-1</sup> i od -7,2 mg kg<sup>-1</sup> do -2,4 mg kg<sup>-1</sup> u odnosu na masu uzorka i vreme mlevenja, respektivno. Najniža vrednost *RobDist* za SiO<sub>2</sub> od -0,01 % dobijena je za izmerenu masu uzorka

od 6 g kada je masa uzoraka posmatrani parametar. U slučaju vremena mlevenja kao posmatranog parametra, najniža vrednost je -0,02 % za dva uzorka: vreme mlevenja (4 min) i (5 min). Najveća vrednost bila je 0,02 za mase uzoraka (7 g) i (8 g) u slučaju mase uzorka kao posmatranog analitičkog parametra. U slučaju vremena mlevenja kao posmatranog analitičkog parametra, najviša vrijednost 0,00 je dobijena za vreme (2 min). Najniža vrednost *RobDist* za ZnO dobijena je za masu uzorka (7 g) kada je masa uzorka bila praćeni parametar. Kad je vreme mlevenja bio posmatrani parametar, najniža vrednost za ZnO za *RobDist* je za vreme mlevenja (2 min). Najviša vrednost je dobijena za masu uzorka od 9 g u slučaju mase uzorka kao posmatranog parametra. U slučaju vremena mlevenja kao posmatranog analitičkog parametra, najviša vrednost je za vreme mlevenja (5 min). Što se tiče Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, najniža je bila vrednost *RobDist*-a od 0,8 % za masu uzorka (6 g) i za vreme mlevenja (5 min). Najviše su bile vrednosti za masu uzorka (8 g) i za vreme mlevenja (2 min) u slučaju kada su masa uzorka i vreme mlevenja posmatrani analitički parametar. Kao što se vidi, nijedan od dva posmatrana analitička parametra nije značajno uticao na sadržaj SiO<sub>2</sub>. Varijacije u vezi sadržaja ZnO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takođe su bile relativno male. Koncentracije SiO<sub>2</sub> su bile su u skladu s Youdenovim testom za dobijene rezultate u svim testiranim uslovima. Najveća varijacija sadržaja SiO<sub>2</sub> iznosila je 0,02 %. Te su vrednosti znatno niske i stoga se ne smatraju značajnim u rutinskoj hemijskoj analizi [151].

#### 13.4. Multivarijantna analiza i poređenje rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES metodama

Nagib, koeficijent korelacije i odsečaka kao dobijenih rezultata korelacione analize EDXRF i ICP-OES metode dobijeni su multivarijantnom analizom i dati su u tabeli 13.

Tabela 13. Parametri linearne regresije za rezultate analiza EDXRF i ICP-OES

Oksid/element	Korelacioni koeficijent*	Nagib	Odsečak
SiO <sub>2</sub>	0,99990	1,00427	0,10067
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99990	0,99359	-0,08748
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99990	0,99661	0,01793
CaO	1,00000	0,999	-0,00343
MgO	0,99950	1,02527	-0,02855
SO <sub>3</sub>	0,99890	1,00004	0,00472
Na <sub>2</sub> O	0,99710	1,03219	-0,00833
K <sub>2</sub> O	0,99720	0,98627	0,03747
TiO <sub>2</sub>	0,99870	0,98028	-0,00431
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,95950	0,89799	0,01208
MnO	0,99910	1,00185	-0,07940
SrO	0,99050	1,00086	0,02168
Cr	0,99950	0,98528	-0,04549
As	1,00000	0,94568	-0,01952
Cu	0,99990	0,92179	0,05104
Ni	0,99990	0,98536	-0,03061
Pb	0,99980	0,91162	0,06335
Zn	0,99740	0,97185	-0,03443



Za svih 18 ispitanih analita (tabela 13) odsecci se ne razlikuju značajno od 0, dok je nagib bio blizu 1. Koeficijenti korelacije bili su u rasponu od 0,9595 do 1,0. Maksimalno 1,0 je za CaO i As. Viši koeficijenti korelacije impliciraju dobru metodologiju validacije EDXRF metode. To se odnosi na limite detekcije i jedne i druge metode, što znači da su moguće unakrsne kalibracije [152] između EDXRF i ICP-OES tehnike za različite matrikse. Naime, rezultati dobijeni ovim metodama mogu se povezati kako bi se omogućila preračunavanja rezultata sa EDXRF na složeniju metodu ICP-OES (bolja osetljivost i niže granice otkrivanja) ako je potrebno. Koeficijenti korelacije za sve analite bili su izuzetno dobri ( $\approx 1,0$ ) što znači da se razvijene kalibracione tehnike EDXRF metodom mogu primeniti s visokom preciznošću za materijale na bazi cementa. Ovo je važno jer glavna prednost EDXRF tehnike u odnosu na ICP-OES tehniku je brza hemijska analiza bez dodatnog rastvaranja uzoraka. Jedini nedostatak EDXRF analize je jak uticaj matriks efekta koji se može rešiti odgovarajućom kalibracijom sa setom uzoraka koji se matrično podudaraju sa realnim uzorcima koji se ispituju i koji obuhvataju širok raspon koncentracija [153] (u ovom slučaju jedanaest referentnih materijala).

#### **14. VALIDACIJA METODE EDXRF ZA ELUATE DOBIJENE LUŽENJEM CEMENTNIH VEZIVA**

Potpuna validacija razvijene metode za elemente As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima dobijenim luženjem cementnih veziva obuhvata interpretaciju kalibracionih kriva, linearnost, selektivnost, granicu detekcije (LOD), granicu kvantifikacije (LOQ), preciznost (ponovljivost i reproduktivnost), istinitost i robusnost. Takođe je utvrđena sledivost kao i merna nesigurnost EDXRF metode za tačne uzorke.

##### **14.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg EDXRF metode za eluate dobijene luženjem cementnih veziva**

Kako bi se eksperimentalno potvrdio LOQ, pripremljeno je i analizirano šest standardnih rastvora sa bliskim koncentracijama LOQ. Parametri kalibracije određeni su pomoću Merck multi-elementarnog standardnog rastvora sa opsegom koncentracija od 0,10 do 100,00 mg dm<sup>-3</sup>. Eksperimentalni dizajn za kalibracione krive predvideo je merenje vrednosti do 100 mg dm<sup>-3</sup>. Sertifikovana koncentracija u ovom standardnom rastvoru za sve elemente je ista i iznosi 1000 mg dm<sup>-3</sup>. Kalibraciona kriva za svaki hemijski element konstruisana je pomoću sledećih sedam nominalnih tačaka (radnih rastvora) dobijenih razblaživanjem osnovnog rastvora 1000 mg dm<sup>-3</sup> (0,10, 1,00, 5,00, 10,00, 20,00, 50,00 i 100,00 mg dm<sup>-3</sup>) uz dodatak nominalnog slepog uzorka koji je u ovom slučaju destilovana voda. Srednje vrednosti koncentracija za tačke kalibracionih kriva dobijene su na osnovu ponovljivosti dve serije trostrukih merenja. Za izračunavanje kalibracionih parametara uključujući i kreiranje kalibracionih i rezidualnih dijagrama za sve analite korišćena je ANOVA (MS Excel). Kalibracioni i rezidualni dijagrami za svaki element su prikazani u prilogu 2 ove doktorske teze.

Energije emisionih linija, Y-odsecci, nagibi, korelacioni koeficijenti određivanja ( $R^2$ ), LOD, LOQ, radni opseg i selektivnost kalibracione krive za svaki element su prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. Parametri kalibracionih kriva 10 hemijskih elemenata sadržanih u uzorcima eluata

Element	Serijska i energija emisije linija, KeV	Y-isečak mg dm <sup>-3</sup>	Nagib	R <sup>2</sup>	LOD, mg dm <sup>-3</sup>	LOQ, mg dm <sup>-3</sup>	Radni opseg, mg dm <sup>-3</sup>	Odnos* c <sub>Cal</sub> /c <sub>CRM</sub>
As	K-α, 10,542	0,048	0,999	0,999	0,028	0,092	0,092-110	1,07
Ba	K-α, 32,188	0,045	0,999	0,999	0,024	0,079	0,079-103	1,08
Cd	K-α, 23,170	0,054	0,998	0,999	0,044	0,102	0,102-108	1,01
Co	K-α, 6,929	0,064	1,001	0,999	0,068	0,224	0,224-105	1,05
Cr	K-α, 5,414	0,048	0,999	1,000	0,024	0,079	0,079-115	1,28
Cu	K-α, 8,046	0,080	0,999	0,999	0,087	0,287	0,287-110	1,03
Mo	K-α, 17,476	0,046	1,000	0,999	0,031	0,102	0,102-105	1,07
Ni	K-α, 7,477	0,076	0,999	0,999	0,084	0,277	0,277-105	1,08
Pb	L-α, 10,550	0,039	0,999	0,999	0,022	0,073	0,073-108	0,98
Zn	K-α, 8,637	0,065	1,000	0,999	0,068	0,224	0,224-110	0,96

\*odnosi između koncentracije analita koja je odziv instrumentalnog uređaja i koncentracije date u sertifikatima referentnih materijala (c<sub>Cal</sub>/c<sub>CRM</sub>)

Selektivnost je dobijena kao odnos izmerene koncentracije ispitivanog elementa (u mg kg<sup>-1</sup>) i sertifikovane koncentracije tog konkretnog elementa (CRM) tj. selektivnost je data izrazom c<sub>Cal</sub>/c<sub>CRM</sub> (u mg kg<sup>-1</sup>). Ako je ovaj odnos blizu 1,00, selektivnost ukazuje da će razvijena metoda EDXRF uspešno odrediti sadržaj analita u prisustvu pratećih komponenata za koje se očekuje da će se pojaviti u rastvoru (Matrix efekt).

Emisione linije svih elemenata su pripadale K-α seriji, osim olova čija emisiona linija pripada L-α seriji. Izračunati Y-odsečki za deset elemenata kretali su se od 0,039 mg dm<sup>-3</sup> za olovo do 0,080 mg dm<sup>-3</sup> za bakar. Nagibi kalibracionih krivih su bili u opsegu između 0,998 za Cd i 1,001 za Co.

Dobijena linearnost bila je zadovoljavajuća za sve ispitivane elemente. Koeficijenti korelacije (R<sup>2</sup>) bili su u intervalu od 0,999 (As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn) do 1,000 (Cr). Dobijene vrednosti za LOD varirale su između 0,022 mg dm<sup>-3</sup> za Pb i 0,087 mg dm<sup>-3</sup> za Cu, dok je LOQ bila između 0,073 mg dm<sup>-3</sup> za Pb i 0,287 mg dm<sup>-3</sup> za Cu. Izračunate vrednosti za LOD i LOQ takođe su u skladu sa kriterijumima datim u pravilniku o karakterizaciji otpada za eluate dobijene iz neorganskog otpada [57]. Najviše granične koncentracije dobijene za radne opsege za sve ispitivane elemente bile su od 103 mg dm<sup>-3</sup> za Ba do 115 mg dm<sup>-3</sup> za Cr. Dobijene vrednosti za selektivnosti, prikazane kao odnos c<sub>Cal</sub>/c<sub>CRM</sub>, bile su najviše za hrom (1,28). Cink je pokazao najniže vrednosti za selektivnost od 0,96 za ovu metodu. Visoke vrednosti za selektivnost ukazale su da matriks kalibracionih standarda dobro odgovara matriksu ispitivanih prirodnih uzoraka (realnih uzoraka).

## 14.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode EDXRF za eluate cementnih pasti

Sledivost metode je procenjena upoređivanjem rezultata dobijenih analiziranjem sertifikovanih referentnih materijala (CRM) sa vrednostima iz sertifikata [154]. Preciznost je procenjena korišćenjem uslova koji se obično koriste za određivanje ponovljivosti i reproduktivnosti. Naime, preciznost (koja se izražava kao ponovljivost i reproduktivnost) i istinitost razvijene EDXRF metode su izračunati pomoću rezultata ispitivanja sertifikovanih referentnih materijala za otpadne vode (ERA 500 i ERA 586). Uz to su korišćeni spajkovani uzorci eluata za četiri različita nivoa koncentracija (u četiri uzorka eluata je dodato redom: 0,05, 2,5, 30 i 80 mg dm<sup>-3</sup> multi-elementarnog standardnog rastvora). Istinitost je izražena kao *recovery* u procentima (R). Izračunavanje preciznosti i istinitosti podrazumevali su 10 nezavisnih merenja CRM-a u roku od dva sata u cilju ponovljivosti i 20 nezavisnih merenja (dva operatora na 10 merenja) CRM-a tokom dva uzastopna dana. Sva merenja su urađena u triplikatu. Dobijeni rezultati za preciznost, istinitost i proširenu nesigurnost merenja za 10 elemenata u tečnim uzorcima za različite nivoe koncentracija (niske, srednje, visoke) radnog opsega (0,05-80,0 mg dm<sup>-3</sup>) prikazani su u tabeli 15.

Tabela 15. Vrednosti za preciznost, istinitost i proširenu nesigurnost za 10 elemenata pronađenih u uzorcima eluata

CRMs i standardni rastvori	ERA 500	ERA 586	Nivo1 (0,05 mg dm <sup>-3</sup> )	Nivo 2 (2,5 mg dm <sup>-3</sup> )	Nivo 3 (30 mg dm <sup>-3</sup> )	Nivo 4 (80 mg dm <sup>-3</sup> )
As						
Ponovljivost RSD, %	1,8	1,7	1,2	1,7	1,1	1,6
Reproduktivnost RSD, %	2,5	2,3	2,1	2,4	2,2	2,4
Tačnost „Recovery“, %	95,3	99,1	98,1	98,0	98,8	99,1
Proširena nesigurnost merenja, %	11,0	10,2	13,9	13,7	11,6	9,9
Ba						
Ponovljivost RSD, %	1,2	1,1	1,0	1,1	1,2	1,3
Reproduktivnost RSD, %	1,8	1,7	1,9	1,7	1,9	1,9
Tačnost „Recovery“, %	99,2	100,3	98,8	98,9	102,2	103,2
Proširena nesigurnost merenja, %	10,1	11,9	12,1	10,3	10,5	11,3
Cd						
Ponovljivost RSD, %	1,8	1,5	1,4	1,6	1,7	1,6
Reproduktivnost RSD, %	1,9	2,1	1,9	1,7	2,1	1,9
Tačnost „Recovery“, %	101,3	100,5	97,7	98,3	99,8	97,9
Proširena nesigurnost merenja, %	11,4	14,9	13,1	14,0	11,1	12,0
Co						
Ponovljivost RSD, %	1,3	1,5	1,7	0,8	0,7	0,7
Reproduktivnost RSD, %	2,1	2,0	2,5	1,9	1,9	1,8
Tačnost „Recovery“, %	98,8	98,3	98,5	98,7	99,3	98,5
Proširena nesigurnost	12,2	12,9	14,8	13,0	9,5	12,0

merjenja, %						
	Cr					
Ponovljivost RSD, %	0,8	1,6	1,0	1,2	1,8	1,3
Reproduktivnost RSD, %	1,6	2,3	1,7	1,4	2,0	1,8
Tačnost „Recovery“, %	101,3	100,5	100,3	100,1	98,8	98,9
Proširena nesigurnost merjenja, %	11,5	11,0	15,2	14,0	9,1	11,8
	Cu					
Ponovljivost RSD, %	2,5	2,4	2,8	3,1	2,8	3,4
Reproduktivnost RSD, %	2,8	2,7	3,6	4,2	3,6	4,5
Tačnost „Recovery“, %	98,8	97,8	99,8	96,5	97,9	98,8
Proširena nesigurnost merjenja, %	15,8	17,3	15,2	14,3	13,5	12,6
	Mo					
Ponovljivost RSD, %	2,7	2,8	2,9	2,1	2,8	2,3
Reproduktivnost RSD, %	2,9	3,2	3,7	4,0	3,1	4,1
Tačnost „Recovery“, %	97,8	98,9	95,8	96,6	98,8	97,8
Proširena nesigurnost merjenja, %	16,3	17,4	15,1	14,1	13,3	12,9
	Ni					
Ponovljivost RSD, %	0,9	1,7	1,8	1,9	1,9	1,8
Reproduktivnost RSD, %	1,8	2,3	1,9	1,6	2,8	2,8
Tačnost „Recovery“, %	100,1	97,5	98,0	100,5	99,7	95,8
Proširena nesigurnost merjenja, %	15,5	13,9	14,8	13,3	12,6	11,3
	Pb					
Ponovljivost RSD, %	1,1	1,9	1,8	1,9	2,2	2,3
Reproduktivnost RSD, %	2,6	2,4	2,7	2,4	2,8	3,8
Tačnost „Recovery“, %	99,3	98,5	98,7	97,3	95,8	100,5
Proširena nesigurnost merjenja, %	11,6	11,1	18,2	13,3	12,6	16,3
	Zn					
Ponovljivost RSD, %	0,8	0,7	1,0	0,8	0,7	1,1
Reproduktivnost RSD, %	1,5	1,3	1,2	1,3	1,3	1,6
Tačnost „Recovery“, %	98,3	100,1	99,5	98,8	100,1	97,7
Proširena nesigurnost merjenja, %	9,2	10,3	19,1	18,0	15,2	12,4

Dobijeni rezultati za ponovljivost varirali su od 0,4 % za kobalt u standardnom rastvoru ( $80 \text{ mg dm}^{-3}$ ) do 3,4 % za bakar u standardnom rastvoru ( $80 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Vrednosti RSD za reproduktivnost bile su od 1,2 % za cink u standardnom rastvoru ( $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ ) do 4,5 % za bakar ( $80 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Razvijena analitička metoda može se smatrati preciznom, jer su dobijeni parametri preciznosti bili ispod 10 % [155, 156]. Tačnost izražena kao recovery u % je varirala od 95,3 % za As u CRM ERA 500 do 103,2 % za Ba u standardnom rastvoru ( $80 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Proširene nesigurnosti merjenja, izražene kao procenat koncentracije analita, bile su između

9,1 % za hrom u standardnom rastvoru ( $30 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i 19,1 % za cink u standardnom rastvoru ( $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Pošto merna nesigurnost nije određena zahtevom ispitivanja, upotrebljen je kriterijum koji je propisan u GUM-u od 20-30 % [148]. Visoke vrednosti mernih nesigurnosti za niske koncentracije elemenata mogu se objasniti manjim preciznostima za ispitivanje niskih koncentracija.

### 14.3. Robusnost EDXRF metode za analizu eluata cementnih pasti primenom hemometrijskih metoda

Robusnost EDXRF metode i korelacija između dobijenih rezultata i eksperimentalnih uslova procenjena je kroz varijaciju dva parametra: mase tečnog uzorka i debljine upotrebljenog poliesterskog filma. Uzorci su pripremljeni sa sledećim količinama ispitivane tečnosti (referentni materijal ERA 500): 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 i 6,0 g. Posude za tačne uzorke prekrivene su poliesterskim filmom različite debljine: 3,6, 4,0 i 5,0  $\mu\text{m}$ . Izvršeno je petnaest testova na EDXRF instrumentu kako bi se pratio uticaj svakog ulaznog parametra na konačni rezultat. Rezultati dobijeni sa 5,0 g tečnog uzorka i poliesterskim filmovima debljine 4,0  $\mu\text{m}$  prihvaćeni su kao optimalni na osnovu uputstava proizvođača. Koncentracije elemenata u eluatima veziva za različite mase uzorka i debljine filma dati su u tabeli 16. Svaka vrednost prikazana u tabeli je srednja vrednost tri ponavljanja. Vrednosti standardnog odstupanja date su u zagradama.

Tabela 16. Eksperimentalno dobijene koncentracije elemenata u eluatima primenom EDXRF metode u zavisnosti od mase uzorka i debljine filma

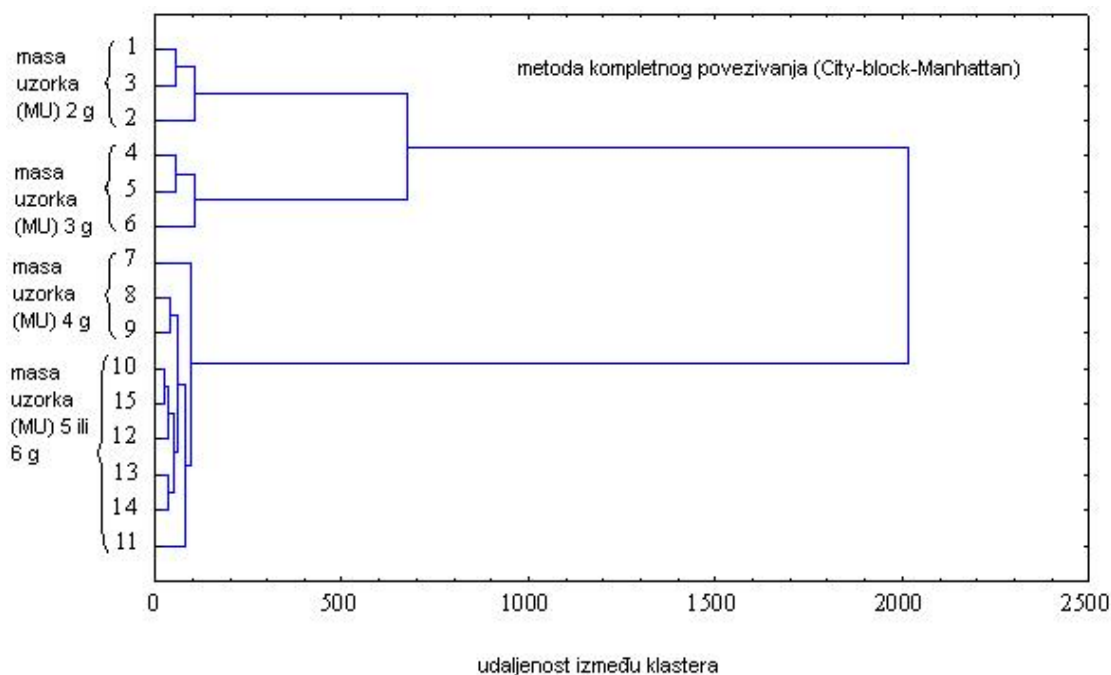
Masa uzorka, g	Debljina poliestarske folije, $\mu\text{m}$	Koncentracija, $\text{mg dm}^{-3}$									
		As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
2,0	3,6	482,3 (3,5)*	1232,7 (2,5)	67,7 (2,5)	621,3 (1,5)	392,0 (3,5)	313,7 (11,8)	42,3 (2,5)	814,7 (12,7)	546,0 (3,6)	960,7 (3,1)
2,0	4,0	492,3 (2,5)	1296,0 (5,3)	73,3 (3,1)	618,3 (3,5)	397,3 (0,6)	317,0 (12,0)	45,0 (2,6)	823,3 (2,1)	545,0 (2,6)	956,0 (5,3)
2,0	5,0	491,7 (4,5)	1253,3 (7,6)	66,3 (3,1)	620,3 (0,6)	394,0 (1,0)	319,7 (1,5)	41,3 (1,5)	822,0 (2,6)	551,7 (1,5)	957,0 (3,0)
3,0	3,6	504,7 (2,5)	1476,7 (15,3)	98,0 (2,0)	659,0 (1,0)	402,7 (2,5)	428,3 (4,7)	54,0 (1,0)	854,0 (3,6)	569,3 (7,0)	1000,3 (1,5)
3,0	4,0	516,7 (3,1)	1504,3 (4,0)	96,7 (1,5)	662,3 (2,5)	403,3 (2,1)	424,0 (3,6)	52,7 (1,2)	851,7 (3,2)	568,7 (1,5)	1004,7 (0,6)
3,0	5,0	517,3 (5,0)	1528,3 (20,2)	99,0 (3,6)	666,7 (1,5)	403,7 (1,5)	431,7 (1,5)	53,3 (2,5)	852,3 (2,1)	587,7 (7,1)	1009,7 (0,6)
4,0	3,6	583,3 (3,5)	1620,0 (17,4)	114,7 (3,5)	713,3 (1,5)	593,3 (3,1)	526,3 (5,5)	109,0 (3,6)	1219,7 (1,5)	751,7 (1,5)	1158,0 (2,0)
4,0	4,0	591,7 (1,5)	1648,0 (11,3)	112,3 (2,5)	711,0 (1,0)	598,3 (1,5)	528,7 (5,0)	115,0 (1,0)	1204,0 (2,6)	751,7 (2,1)	1158,3 (0,6)
4,0	5,0	595,0 (1,0)	1653,3 (25,2)	118,0 (1,0)	716,3 (1,5)	595,0 (1,7)	529,3 (1,2)	115,3 (2,5)	1210,3 (2,5)	757,0 (3,6)	1161,7 (1,5)
5,0	3,6	587,0 (2,6)	1633,3 (7,6)	124,7 (1,5)	717,3 (1,5)	598,3 (1,5)	523,7 (3,5)	120,3 (2,5)	1215,3 (1,5)	751,7 (2,1)	1160,3 (1,5)
5,0	4,0	585,7 (2,3)	1657,7 (6,8)	124,7 (1,2)	721,3 (1,5)	598,0 (1,7)	534,7 (5,0)	124,7 (1,5)	1223,0 (9,8)	757,0 (2,6)	1160,3 (1,5)
5,0	5,0	591,0 (2,6)	1637,7 (17,5)	122,3 (1,2)	721,0 (1,0)	599,0 (1,0)	531,0 (1,0)	124,0 (1,0)	1215,7 (1,5)	757,3 (4,9)	1157,3 (1,2)

6,0	3,6	590,3 (6,5)	1643,0 (9,5)	122,0 (1,0)	718,0 (1,0)	596,3 (1,2)	525,7 (2,5)	118,3 (6,5)	1222,3 (3,1)	752,0 (1,0)	1155,0 (5,0)
6,0	4,0	591,0 (4,6)	1659,3 (16,7)	122,0 (1,0)	718,3 (0,6)	601,0 (1,0)	529,0 (1,7)	117,3 (1,5)	1218,3 (8,6)	754,0 (1,0)	1158,0 (2,0)
6,0	5,0	593,7 (1,5)	1630,0 (3,5)	122,7 (1,5)	719,0 (1,0)	599,3 (2,1)	527,0 (3,6)	121,3 (2,5)	1210,7 (2,1)	751,7 (1,5)	1156,3 (3,8)

\* (SD) – standardna devijacija tri ponavljanja

Kao što se može videti iz tabele 16, postojale su veoma značajne razlike (nivo  $p < 0,05$ ), između uzoraka dobijenih variranjem ova dva parametra tj. primenom različite količine uzorka i debljine folije.

Grupisanje uzoraka postignuto je klaster analizom (CA), a rezultati su ilustrovani na slici 13. Dendrogram je dobijen grupisanjem promenljivih korišćenjem metode Complete linkage-Citi-block (Manhattan).



Slika 13. Dendrogram za robusnost EDXRF podataka za tečne uzorke

Formirane su četiri grupe uzoraka (4 klastera). Prva grupa sadrži uzorke težine 2 g, druga grupa sadrži uzorke od 3 g, a treća uzorke pripremljene sa 4 g praha, dok četvrta grupa obuhvata uzorke od 5 g odnosno 6 g praha. Najkraća udaljenost, odnosno najjača korelacija je postignuta između prve i druge grupe uzoraka.

ANOVA pokazuje značajan efekat nezavisnih promenljivih kao i interakcije ovih promenljivih (tabela 17). Ova analiza je pokazala da su linearni izrazi mase uzorka (MU) u polinomskom modelu drugog reda (SOP) statistički značajni na nivou  $p < 0,01$ , za proračun svakog od elemenata. Kvadratne vrednosti uslova za količine uzorka ( $MU^2$ ) u SOP modelima bili su statistički značajni za izračunavanje Ba, Cd, Co, Cu i Zn, na nivou  $p < 0,01$ , dok je uticaj

kvadratnih vrednosti uslova za količinu uzorka u SOP modelima za As, Mo i Pb na nivou  $p < 0,05$ . Vrednost  $MU^2$  za Ni je statistički značajna na nivou  $p < 0,10$ .

Tabela 17. ANOVA test procene prinosa (suma kvadrata) za sadržaj svakog elementa u uzorcima eluata

	MU	$MU^2$	DF	$DF^2$	$MU \times DF$	Greška	$R^2$
df	1	1	1	1	1	9	
As	22828,5 <sup>+</sup>	3080,0*	168,1	40,5	9,9	2758,96	0,907
Ba	236038,9 <sup>+</sup>	81664,4 <sup>+</sup>	940,9	2187,6	502,2	6125,4	0,982
Cd	5116,6 <sup>+</sup>	1023,5 <sup>+</sup>	0,2	0,3	0,6	51,288	0,992
Co	18807,7 <sup>+</sup>	3777,8 <sup>+</sup>	20,5	0,4	0,2	455,55	0,981
Cr	106476,4 <sup>+</sup>	9103,2**	6,9	21,1	0,3	23834,6	0,833
Cu	79441,6 <sup>+</sup>	22773,4 <sup>+</sup>	44,1	11,7	5,2	1495,0	0,986
Mo	14483,5 <sup>+</sup>	1329,8*	12,8	6,9	10,0	2009,62	0,889
Ni	390389,8 <sup>+</sup>	37640,2**	22,5	0,2	63,7	78372,2	0,849
Pb	100809,2 <sup>+</sup>	12058,8*	120,2	2,3	47,1	17996,0	0,866
Zn	88579,5 <sup>+</sup>	13849,1 <sup>+</sup>	5,9	0,1	1,6	11044,8	0,905

MU-Masa uzorka (g); DF - debljina folije ( $\mu\text{m}$ ); df - stepeni slobode. Značajno na nivou: +  $p < 0,01$ , \*  $p < 0,05$ , \*\*  $p < 0,10$ ; izrazi grešaka statistički beznačajni

#### 14.4. Multivarijantna analiza i poređenje rezultata dobijenih EDXRF i ICP-OES metodama

Rezultati dobijeni metodama EDXRF i ICP-OES primenjenim na eluatima upoređivani su i korelisani linearnom regresionom analizom. Parametri linearne regresije za koncentracije elemenata u analiziranim eluatima cementnih veziva predstavljani su u tabeli 18.

Tabela 18. Parametri linearne regresije za rezultate EDXRF i ICP-OES analiza

Element	Korelacioni koeficijent*	Nagib	SD	Odsečak	SD
As	0,9994	1,00357	0,01000	-0,01432	0,00014
Ba	0,9995	1,00045	0,00838	-0,02958	0,00029
Cd	0,9996	0,99894	0,00914	0,019277	0,00019
Co	0,9998	1,00102	0,00771	-0,03803	0,00038
Cr	0,9995	1,00701	0,00999	0,00226	0,00002
Cu	0,9994	1,00016	0,00826	0,00989	0,00010
Mo	0,9971	1,00042	0,00902	-0,00665	0,00007
Ni	0,9982	0,99527	0,00833	1,00101	0,01000
Pb	0,9989	0,99939	0,00769	0,00035	0,00000
Zn	0,96998	0,99889	0,00910	0,01008	0,00010

\* Korelacije značajne na nivou:  $p < 0,01$ ; Vrednosti nagiba i preseka su statistički značajne na nivou  $p < 0,01$ .

Dobijeni koeficijenti određivanja za analizirane hemijske elemente bili su u intervalu pouzdanosti na nivou od 95 %. Koeficijenti određivanja bili su u rasponu od 0,96998 (Zn) do 0,9998 (Co). Koeficijenti određivanja ( $\approx 1,0$ ) ukazali su da nema značajnih razlika između rezultata ovih dveju primenjenih metoda analize. Statistički parametri Y-odsečaka i nagiba za deset proučavanih elemenata pokazali su da su odsecci bili u rasponu od -0,03803 (Co) i 1,00101

(Ni). Nagibi (0,99527 za Ni - 1,00701 za Cr) nisu se značajno razlikovali od 1. Regresioni parametri potvrdili su dobru korelaciju između rezultata EDXRF i ICP-OES, što znači da su obe tehnike adekvatne za određivanje elemenata sadržanih u eluatu veziva na bazi cementa.

Što se tiče analitičkih performansi, predložena i potvrđena EDXRF metoda je jednostavna metoda kvantifikacije. S druge strane, ICP-OES metoda pokazuje superiorne mogućnosti detekcije za niske koncentracije elemenata. Troškovi analiza, reagenasa i troškovi osoblja nesumnjivo podržavaju primenu obe tehnike (ICP-OES i EDXRF) za tačne uzorke. Međutim, analize na terenu daju prednost EDXRF metodi, jer je priprema uzoraka znatno jednostavnija.

## **15. VALIDACIJA METODE ICP-OES ZA ELUATE DOBIJENE LUŽENJEM CEMENTNIH VEZIVA I MALTERA**

### **15.1. Selektivnost, linearnost, limit detekcije i kvantifikacije i analitički radni opseg ICP-OES metode za eluate dobijene luženjem cementnih veziva i maltera**

Parametri kalibracionih linija (talasne dužine emisionih linija ( $\lambda$ ), limiti detekcije (LOD), limiti kvantifikacije (LOQ), koeficijenti korelacije (R), Y-odsecci, nagibi linearne funkcije) i selektivnost dati su u tabeli 19.

Parametri linearnosti i selektivnosti određeni su korišćenjem standardnih rastvora (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) u rasponu koncentracija od 0,50 do 100,00 mgdm<sup>-3</sup>. Iz biblioteke talasnih dužina softvera odabrane su četiri najosetljivije linije. Radne talasne dužine sa minimalnim spektralnim smetnjama i najmanjim uticajem matriks efekta za analizirani tip uzorka izabrane su upoređivanjem odnosa nagiba dve kalibracione linije – jedne napravljene od originalnih standardnih rastvora i druge koja je napravljena pomoću standardnih spajkovanih rastvora (tabela 19). Odabrana talasna dužina iz baze podataka talasnih dužina je ona u kojoj je odnos ovih nagiba najbliži 1,00. Po odabiru odgovarajućih talasnih dužina pozadina svake od izabranih linija je korigovana kako bi se postigao što veći broj veza sa intenzitetom signala [157]. LOD, LOQ, koeficijenti korelacije, Y-odsecci i nagibi linearne funkcije automatski su proračunati pomoću softvera Smart Analyzer Vision.

Ako je koeficijent korelacije blizu 1, tada je linearnost metode bolja. Tabela 19 pokazuje da su koeficijenti korelacije veći od 0,99. Kalibracione krive su napravljene u odgovarajućem opsegu koncentracija tako da su direktno proporcionalne koncentracijama elemenata u uzorku eluata letećeg pepela [158]. Time se postižu kvalitetnije analize bez dodatnih razblaženja rastvora koje nose dodatne greške. Rezultati LOD i LOQ su pokazali da su zadovoljene vrednosti iz Standarda SRPS EN ISO 11885: 2011 (Kvalitet vode - Određivanje izabranih elemenata pomoću induktivno spregnute plazme - optičke emisije spektrometrije (ICP-OES) (ISO 11885: 2007)) primenom ove metode. Dobijene vrednosti su dosta niže od vrednosti propisanim u navedenom standardu.



Tabela 19. Parametri kalibracionih linija za 35 hemijskih elemenata koji se nalaze u eluatu letećeg pepela

Element	Talasne dužine, nm	Y-odsečak, cps	Nagib, cps dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	LOD, mg dm <sup>-3</sup>	LOQ, mg dm <sup>-3</sup>	Vrednost iz standarda, mg dm <sup>-3</sup>	Odnos nagib standardnog rastvora/ nagib spajkovanog standardnog rastvora
Al	394,401	2,5341x10 <sup>-5</sup>	0,0052	0,99992	0,0028	0,0096	0,0100	0,92
Sb	206,883	9,5849x10 <sup>-5</sup>	0,4919	1,00000	0,0029	0,0098	0,0100	0,98
As	189,042	1,6497x10 <sup>-4</sup>	0,0405	0,99999	0,0036	0,0120	0,0180	1,09
Ba	455,404	8,2659x10 <sup>-8</sup>	0,0081	0,99999	0,0001	0,0004	0,0060	1,12
Be	313,042	1,5763x10 <sup>-7</sup>	0,0210	0,99999	0,0003	0,0012	0,0020	1,10
Bi	190,241	2,4285x10 <sup>-4</sup>	0,0224	1,00000	0,0030	0,0101	0,0400	1,15
B	249,773	6,4484x10 <sup>-6</sup>	0,0057	1,00000	0,0011	0,0037	0,0040	1,11
Cd	226,502	7,5416x10 <sup>-6</sup>	0,0350	0,99998	0,0002	0,0008	0,0040	1,07
Ca	317,833	9,4984x10 <sup>-8</sup>	0,2107	0,99992	0,0021	0,0071	0,0260	1,06
Cr	205,552	1,5949x10 <sup>-5</sup>	0,1918	0,99999	0,0002	0,0006	0,0010	1,03
Co	228,616	1,4980x10 <sup>-5</sup>	0,1804	0,99999	0,0016	0,0055	0,0060	0,97
Cu	324,754	4,5598x10 <sup>-6</sup>	0,2239	0,99999	0,0015	0,0054	0,0090	0,98
Ga	417,206	8,9710x10 <sup>-6</sup>	0,0111	0,99999	0,0145	0,0482	0,0500	1,16
In	230,606	1,2892x10 <sup>-4</sup>	0,2404	0,99999	0,0131	0,0439	0,0500	1,12
Fe	259,941	5,4508x10 <sup>-6</sup>	0,0477	0,99979	0,0017	0,0060	0,0060	1,06
Pb	220,353	1,3169x10 <sup>-4</sup>	0,2294	0,99999	0,0031	0,0103	0,0140	1,04
Li	670,780	1,3731x10 <sup>-6</sup>	0,1575	0,99999	0,0015	0,0058	0,0060	0,97
Mg	279,079	9,1418x10 <sup>-6</sup>	0,4919	0,99995	0,0096	0,0323	0,0330	0,99
Mn	259,373	1,5278x10 <sup>-6</sup>	0,2378	0,99999	0,0002	0,0008	0,0010	0,90
Mo	202,095	1,5598x10 <sup>-6</sup>	0,2341	0,99999	0,0010	0,0036	0,0300	0,97
Ni	231,604	2,5065x10 <sup>-5</sup>	0,4055	0,99996	0,0036	0,0119	0,0150	0,97
P	213,618	1,4806x10 <sup>-5</sup>	0,4647	0,99998	0,0035	0,0192	0,0500	1,04
K	766,491	2,0712x10 <sup>-4</sup>	0,0613	1,00000	0,0092	0,0306	0,0660	1,11
Se	196,090	1,9653x10 <sup>-4</sup>	0,1300	0,99999	0,0333	0,1000	0,1000	1,12
Si	288,158	3,5882x10 <sup>-5</sup>	0,3960	0,99999	0,0086	0,0287	0,0300	0,96
Ag	328,068	5,0701x10 <sup>-6</sup>	0,1781	0,99999	0,0019	0,0035	0,0200	1,03
Na	585,502	7,8290x10 <sup>-6</sup>	0,5188	0,99998	0,0146	0,0398	0,0930	1,07
Sr	460,733	1,0766x10 <sup>-5</sup>	0,3004	0,99998	0,0020	0,0080	0,0100	1,08
S	182,034	1,9909x10 <sup>-4</sup>	0,6526	1,00000	0,0087	0,0291	0,0390	1,06
Sn	242,949	4,6390x10 <sup>-4</sup>	0,1429	0,99998	0,0277	0,0923	0,1000	1,05
Ti	336,121	1,4184x10 <sup>-6</sup>	0,3767	0,99999	0,0017	0,0056	0,0100	1,03
W	207,911	5,9536x10 <sup>-5</sup>	0,0017	0,99991	0,0010	0,0032	0,0300	0,99
V	292,464	9,8196x10 <sup>-6</sup>	0,0704	1,00000	0,0030	0,0096	0,0100	1,03
Zn	213,856	5,4978x10 <sup>-6</sup>	0,2391	0,99999	0,0007	0,0023	0,0030	0,98
Zr	339,198	1,3639x10 <sup>-6</sup>	0,0636	0,99993	0,0100	0,0320	0,0500	1,05

## 15.2. Preciznost, tačnost i proširena merna nesigurnost metode ICP-OES za eluate cementnih pasti i maltera

Tačnost i preciznost predložene metode testirani su određivanjem sadržaja svakog od analiziranih elemenata i poređenjem ovih vrednosti sa koncentracijama sertifikovanih standardnih rastvora. Ovaj korak validacije određen je pomoću Merckovih standardnih rastvora odgovarajućih koncentracija. Koncentracija od  $2,00 \text{ mg dm}^{-3}$  primenjena je za većinu elemenata, osim Ca, S, Al, Si, K i Na. Standardni rastvori od  $100,00 \text{ mg dm}^{-3}$  korišćene su za Ca i S. Koncentracija od  $20,00 \text{ mg dm}^{-3}$  korišćena je za Al, Si, K i Na. Ovi standardni rastvori su izabrani za određivanje tačnosti i preciznosti na osnovu približnog sadržaja navedenih elemenata u stvarnim uzorcima eluata letećeg pepela u kojima je sadržaj svih izluženih elemenata povećan.

Ponovljivost i reproduktivnost su pokazatelji preciznosti merenja. Rezultati dobijeni za ponovljivost izvedeni su na šest paralelnih uzoraka od strane jednog operatera koristeći istu opremu. Takođe su procenjene varijacije između dnevnih merenja. Preciznost (reproduktivnost) je procenjena na osnovu šest paralelnih uzoraka od strane dva operatera koristeći istu opremu. Ponovljivost i reproduktivnost su izražene u % RSD (tabela 20). Tačnost se daje kao razlika u recovery % između ciljane vrednosti CRM i dobijene vrednosti (tabela 20).

Tabela 20. Tačnost (srednja vrednost „Recovery“ u %) i preciznost (ponovljivost i reproduktivnost kao RSD u %) za 35 elemenata pronađenih u eluatu letećeg pepela

Element	$\bar{x} \pm sD$ , $\text{mg dm}^{-3}$	„Recovery“, %	RSD (ponovljivost), %	RSD (reproduktivnost), %
Al	19,07±0,148	95,3	0,7	0,8
Sb	1,900±0,023	95,0	1,2	1,3
As	2,081±0,064	104,0	3,1	3,3
Ba	1,942±0,045	97,0	2,3	2,5
Be	1,971±0,053	98,5	2,7	3,0
Bi	1,920±0,052	96,0	2,7	2,9
B	1,962±0,076	98,0	3,8	4,1
Cd	2,023±0,071	101,0	3,5	3,8
Ca	96,984±0,265	96,9	0,3	0,7
Cr	1,935±0,049	96,5	2,5	2,9
Co	1,954±0,056	97,5	2,7	3,2
Cu	1,963±0,054	98,0	2,8	3,2
Ga	2,064±0,067	103,0	3,2	3,3
In	1,975±0,039	98,5	1,9	2,3
Fe	1,942±0,045	97,0	2,3	2,7
Pb	1,981±0,076	99,0	3,8	4,0
Li	1,920±0,068	96,0	3,5	3,7
Mg	1,892±0,076	94,5	4,0	4,5
Mn	1,909±0,065	95,0	3,4	3,7
Mo	1,977±0,076	98,5	3,8	4,1
Ni	1,962±0,089	94,0	4,5	4,7
P	1,862±0,076	93,0	4,1	4,3
K	20,051±0,187	100,3	0,9	1,1

Se	1,891±0,065	94,5	3,4	3,7
Si	20,011±0,187	100,1	0,9	1,1
Ag	1,931±0,067	96,5	3,4	3,7
Na	19,972±0,176	99,9	0,9	1,2
Sr	1,894±0,056	94,5	2,9	3,1
S	101,635±0,298	101,6	0,3	0,5
Sn	1,955±0,045	97,5	2,3	2,5
Ti	1,927±0,056	96,0	2,9	3,2
W	1,948±0,052	97,0	2,7	3,0
V	1,929±0,050	96,0	2,6	2,9
Zn	1,976±0,038	98,5	1,9	2,2
Zr	1,980±0,058	94,5	2,9	3,2

Rezultati dati u tabeli 20 pokazuju da su tačnosti za sve elemente uglavnom bili unutar  $\pm 7\%$  od nominalnih srednjih vrednosti. Preciznost (ponovljivost i reproduktivnost) za sve analizirane elemente je bila ispod  $5\%$ . Izračunate vrednosti RSD za ponovljivost su niže od vrednosti RSD za reproduktivnost. Najviša vrednost RSD za ponovljivost bila je za Ni i iznosila je  $4,5\%$ , a najniža vrednost je bila za Ca i S i iznosila je  $0,3\%$ . Najviša vrednost za reproduktivnost je određena za Ni ( $4,7\%$ ), dok je najniža vrednost utvrđena za S ( $0,5\%$ ).

Korišćena su tri postupka za procenu merne nesigurnosti. Prvi postupak se zasnivao na podacima o validaciji (tj. Interni pristup validaciji). Drugi postupak zasnovan je na podacima o učešću u šemama za ispitivanje stručnosti (PT), a treći postupak zasnovan je na podacima datim u standardnoj metodi (tj. Pristupi odozgo prema dole).

### 15.2.1. Merna nesigurnost izračunata pomoću podataka dobijenih validacionim postupkom

Merenje nesigurnosti izračunato je pomoću koncepta Nord testa, tj. pristupa preko validacionih parametara [159, 160]. Ovaj pristup je zasnovan na korišćenju podataka o kontroli kvaliteta ( $u(Rw)$ ) i validacionih podataka ( $u(Bias)$ ) za procenu nesigurnosti merenja za rutinske analize prema jednačinama 4.4-4.8 datih u okviru teorijskog dela.

Glavni izvori merne nesigurnosti u ovom slučaju bili su: nesigurnost standardnih rastvora korišćenih za validaciju, nesigurnost korišćenog posuđa u toku analize i u toku izvođenja *recovery* testa. Primenom *recovery* testa eliminisane su moguće smetnje u metodi za uzorke sa odabranim matrkсом gde spadaju eluati pepela, maltera i cementnih pasti. Konačni rezultat je dat kao proširena nesigurnost  $U(k)$ , na nivou pouzdanosti od  $95\%$  poverenja. Proračuni su rađeni pomoću softvera Mathcad koji je proveren i potvrđen pre primene. Rezultati mernih nesigurnosti izračunatih koristeći podatke validacije za 35 elemenata iz uzorka eluata letećeg pepela sumirani su u tabeli 21.

Tabela 21. Nesigurnost merenja za 35 elemenata pronađenih u uzorcima eluata pepela

Element	Radni opseg	Merna nesigurnost preko validacionih parametara, %	Merna nesigurnost preko podataka dobijenih PT aktivnostima, %	Merna nesigurnost preko podataka uzetih iz standarda metode, %
Al	0,05-10	±9,04	±12,04	±17,44
Be	0,05-10	±9,22	-	±17,02
Cd	0,05-10	±9,98	-	±14,95
Co	0,05-10	±9,04	-	±12,04
Cr	0,05-10	±9,06	±24,14	±11,36
Cu	0,05-10	±9,08	-	±12,28
Fe	0,05-10	±9,02	-	±13,32
Mn	0,05-10	±9,57	-	±12,97
Mo	0,05-10	±9,42	±18,21	±12,32
Ni	0,05-10	±9,32	-	±12,32
V	0,05-10	±9,48	±19,91	±11,08
Sr	0,05-10	±4,91	±5,52	±10,21
Zn	0,05-10	±8,42	±20,91	±11,72
In	0,05-10	±9,94	-	±11,93
Pb	0,05-10	±9,68	-	±10,80
Bi	0,05-10	±9,18	-	±12,18
Si	0,05-10	±4,02	±4,62	±10,88
Zr	0,05-10	±9,01	-	±14,61
W	0,05-10	±9,09	-	±11,19
As	0,05-10	±8,75	±16,09	±10,95
Se	0,05-10	±6,29	±7,12	±11,29
Sb	0,05-10	±9,07	-	±10,67
Sn	0,05-10	±9,15	-	±11,19
Ti	0,05-10	±9,37	-	±11,57
Ba	0,05-10	±9,67	±25,21	±11,57
B	0,05-10	±9,32	±14,03	±13,72
Ag	0,05-10	±9,10	-	±13,90
Ga	0,05-10	±9,42	-	±16,42
Mg	0,1-100	±9,36	±19,93	±16,41
Ca	0,1-100	±9,01	±14,08	±11,11
K	0,1-100	±4,56	±5,95	±7,96
Li	0,1-100	±9,35	±12,41	±15,85
Na	0,1-100	±5,16	±6,18	±7,56
S	0,1-100	±7,25	±8,02	±12,55
P	0,1-100	±9,07	-	±12,07

### 15.2.2. Nesigurnost merenja izračunata pomoću podataka dobijenih iz šema za ispitivanje osposobljenosti (PT)

U slučaju izračunavanja merne nesigurnosti upotrebom podataka iz šema ispitivanja osposobljenosti (PT), standardno odstupanje ponovljivosti merenja međulaboratorijskih

poređenja ( $s_R$ ) koristi se direktno za svaki upoređeni element kao aproksimacija  $u(k)$ . Proširena nesigurnost  $U(k)=2 \cdot s_R$  izračunava se za svaki element. Rezultati merenja nesigurnosti za 17 upoređenih elemenata takođe su navedeni u tabeli 21. Ova metoda može preceniti ili potceniti mernu nesigurnost u zavisnosti od uspešnosti laboratorija učesnica u PT aktivnostima, zbog nehomogenosti uzorka ili matriks efekta.

### **15.2.3. Nesigurnost merenja izračunata pomoću podataka datih u standardu metode ukoliko je metoda standardizovana**

U ovom eksperimentu, direktno je korišćena standardna devijacija ponovljivosti merenja ( $s_R$ ), data standardnom metodom, a proširena nesigurnost je izračunata kao  $U(k)=2 \cdot s_R$  za svaki ispitivani element. Rezultati mernih nesigurnosti izračunati preko podataka koji su definisani standardnom metodom dati su u gore prikazanoj tabeli 21.

Proširene nesigurnosti merenja, izračunate internim validacionim pristupom, niže su od 10 %. Ove vrednosti su niže od vrednosti dobijenih pomoću druge dve metode. Budući da bi nesigurnost trebala biti manja od nominalne vrednosti, GUM predlaže da, ukoliko ciljna nesigurnost nije definisana u propisu ili specifikaciji, može se uzeti u obzir dodatna tolerancija od 20-30 % kako bi se omogućila varijabilnost postupka procene nesigurnosti [148]. Tolerancija od 20-30 % definisana je uzimajući u obzir uobičajene stepene slobode standardnih nesigurnosti merenja u hemiji i modele njihove varijabilnosti. Sve vrednosti u tabeli 21. su ispod 30 %, što je u skladu sa principima GUM-a. Varijabilnost procesa procene nesigurnosti ilustrovana je promenljivošću procene standardne devijacije populacije dobijene na različite načine.

Standardne devijacije merenja dobijene putem podataka PT i putem podataka datih standardnom metodom su obično veće od standardnih devijacija dobijenih primenom metoda validacije, jer su standardne devijacije dobijene pomoću PT šema i uzetih iz standardnih metoda povezane sa većim brojem laboratorija i različitim postupcima. Mogu se odabrati različiti pristupi za procenu mernih nesigurnosti, u zavisnosti od svrhe i dostupnih podataka. Kada laboratorija ima dobru praksu i može da obezbedi interne podatke (validacija, kontrola kvaliteta) poželjno je izabrati interni pristup procene merne nesigurnosti preko validacionih parametara. Međutim, ako laboratorija iz bilo kojih razloga ne može da obezbedi validacione parametre onda je moguće koristiti pristup preko PT šema i pristup računanja merne nesigurnosti iz standarda propisanih za date metode (ukoliko je metoda standardizovana). Rezultati validacije i upoređivanja različitih pristupa za procenu merenja nesigurnosti dali su jedinstven, značajan i originalan doprinos razvoju i primeni ICP-OES metode za analizu ispitivanih elemenata prisutnih u uzorcima eluata iz letećeg pepela. Poboljšanja ove metode za hemijsku analizu, koja se široko koristi u industriji građevinskih materijala, olakšavaju i ubrzavaju proces određivanja metala u tragovima u vodenim rastvorima letećeg pepela i sličnih otpadnih materijala.

### **15.3. Primena razvijene ICP–OES metode na eluate građevinskih materijala sa dodatkom industrijskih nusproizvoda-hemometrijski pristup**

Metoda koja je razvijena i validovana za analizu sadržaja 35 metala u eluatima dobijenim iz uzorka letećeg pepela može se primeniti za ispitivanje eluata drugih građevinskih materijala (npr. veziva ili maltera) koji sadrže leteći pepeo kao aditiv. Na taj način utvrđene su koncentracije 35 elemenata u eluatima dobijenim iz eksperimentalnih veziva (cement (CP-

*Portland cement*) i cement sa letećim pepelom (CPFA - *Cement binder with fly ash addition*)) i maltera (cementni malter (M-*Cement mortar*) i malter sa dodatkom letećeg pepela (MFA - *Cement mortar with the fly ash addition*)) putem postupka opisanog u poglavljima 8 i 9. Dobijene vrednosti date u tabeli 21 su upoređene sa graničnim vrednostima za određene elemente koje su date u pravilniku za klasifikaciju otpada. Naime, prema kriterijumima za klasifikaciju otpada [161], date su granične vrednosti za Sb, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Mo, Ni i Se u eluatima, jer se na osnovu sadržaja ovih elemenata u elatu otpadni materijal klasifikuje kao opasan ili neopasan.

Kao što se može videti iz rezultata datih u tabeli 21, vrednosti svih izluženih elemenata gde postoje uporedive vrednosti su ispod predloženih graničnih vrednosti za eluat otpada koji treba klasifikovati kao opasan [161]. Jedini element čija je koncentracija ( $0,970 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u eluatu pepela bila iznad granične vrednosti ( $0,500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je arsen. Pošto se arsen obično kondenzuje na površini čestica letećeg pepela u vidu teško rastvorljivih soli arsenata, ima dodatnu sposobnost izluživanja i veliku pokretljivost. Međutim, kako su koncentracije As u eluatima cementnih veziva i maltera sa udelom pepela (CPFA i MFA) ispod limita detekcije, leteći pepeo se može smatrati neopasnom sirovinom za upotrebu u vidu mineralnog dodatka u građevinskim materijalima. Koncentracije izluženog Ca variraju od  $2020 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $4120 \text{ mg kg}^{-1}$ , međutim kalcijum se ne smatra zabrinjavajućim elementom, tj. toksičnom i opasnom komponentom u građevinskom materijalu. Visoka koncentracija kalcijuma prisutna u svim eluatima, uključujući i eluat pepela, od posebnog je značaja, jer Ca učestvuje u hidrataciji cementa i stvaranju etringita i drugih sekundarnih faza. U procesu hidratacije određeni elementi kao što su As, S, Sr, V i B se zadržavaju u kristalnim rešetkama produkta hidratacije i na taj način se onemogućuje njihovo migriranje u životnu sredinu [162]. Ako se uporede rezultati eluata letećeg pepela (FA) sa eluatima cementnog veziva sa pepelom (CPFA) i maltera sa udelom pepela (MFA), može se zaključiti da su koncentracije Si, Mg i Li takođe smanjene u uzorcima CPFA i MFA jer su ovi elementi bili imobilisani u mikrostrukturi veziva i/ili maltera tokom procesa hidratacije cementa. Koncentracije Sb, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Ga, In, Pb, Mn, Mo, Ni, P, Se, Ag, Sn, Ti, V, Zn i Zr bile su, u svim eluatima, ispod granica kvantifikacije (LOQ), stoga se mogu smatrati neopasnim [163]. Koncentracije aluminijuma u eluatima dobijenim iz usitnjenih veziva i uzoraka maltera povećavale su se dodavanjem letećeg pepela. Dodatak letećeg pepela nije značajno uticao na količinu Ba, K, Na i Fe u posmatranim uzorcima građevinskog materijala. Takođe, koncentracije barijuma u svim eluatima bile su daleko ispod njegove gornje granične vrednosti ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) [164].

Rezultati predstavljeni u tabeli 22 ukazuju da je sadržaj teških metala sadržanih u eluatu letećeg pepela veći od vrednosti dobijenih u eluatima cementnih veziva i maltera. To se može objasniti činjenicom da su tokom procesa hidratacije cementa teški metali vezani i zarobljeni unutar kristalne strukture novonastalih minerala cementa, kako to različiti autori navode u literaturi [164-166].

Tabela 22. Sadržaj elemenata u eluatima letećeg pepela, eksperimentalnim vezivima i malterima

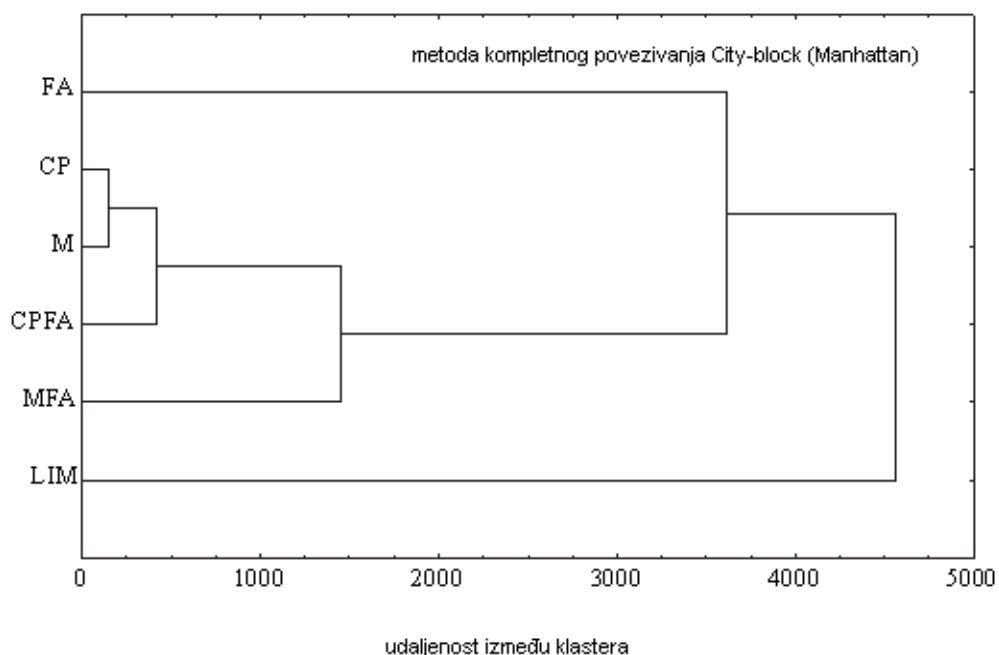
Element, mg/kg*	Leteći pepeo (FA)	Veziva		Malteri		Granične vrednosti iz pravilnika (LIM)
		Cementno vezivo (CP)	Cementno vezivo sa dodatkom letećeg pepela (CPFA)	Cementni malter (M)	Malter sa dodatkom letećeg pepela (MFA)	
Al	28,344±0,016	21,444±0,018	27,534±0,020	21,157±0,035	28,134±0,054	-
Sb	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,060
As	0,970±0,014	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,500
Ba	3,108±0,017	3,273±0,018	3,175±0,010	3,089±0,011	3,093±0,015	20,000
Be	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-
Bi	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-
B	21,177±0,023	0,251±0,004	0,252±0,003	0,293±0,003	0,331±0,003	-
Cd	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,040
Ca	2020,575±0,592	3718,124±0,362	4120,325±0,312	3855,245±0,112	4679,155±0,302	-
Cr	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,500
Co	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	-
Cu	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	2,000
Ga	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	-
In	<0,500	<0,500	<0,500	<0,500	<0,50	-
Fe	0,657±0,044	0,573±0,011	0,575±0,015	0,557±0,012	0,558±0,015	-
Pb	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,500
Li	4,945±0,017	2,294±0,007	3,632±0,009	<0,100	<0,100	-
Mg	17,158±0,124	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	-
Mn	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	-
Mo	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,500
Ni	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,400
P	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	-
K	118,890±0,327	116,147±0,525	113,136±0,327	118,025±0,176	116,165±0,136	-
Se	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,100
Si	26,596±0,124	3,181±0,121	1,157±0,059	1,345±0,060	1,173±0,089	-
Ag	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	-
Na	87,744±0,397	86,123±0,089	85,325±0,097	87,321±0,037	85,358±0,017	-
Sr	16,481±0,286	8,079±0,057	9,032±0,067	5,325±0,017	5,225±0,027	-
S	1597,957±5,482	166,325±0,017	166,385±0,020	168,023±0,018	166,589±0,020	-
Sn	<0,070	<0,070	<0,070	<0,070	<0,070	-
Ti	<0,300	<0,300	<0,300	<0,300	<0,300	-
W	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	-
V	1,509±0,012	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-
Zn	<0,300	<0,300	<0,300	<0,300	<0,300	4,000
Zr	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	-

\* Vrednosti su izražene u miligramima po kilogramu (srednja vrednost ± standardna devijacija pet ponavljanja).

### 15.3.1. Klaster analiza

Slika 14 pokazuje dendrogram dobijen primenom klaster analize za posmatrane uzorke koji sadrže različite koncentracije elemenata. Klaster analiza je urađena korišćenjem metode Complete linkage-Citi-block (Manhattan).

Kompletno povezivanje grupa, odnosno klastera je na osnovu sličnosti između uzoraka [167]. Udaljenost između klastera (prikazana na ordinati) meri se kao prosečna udaljenost posmatranih uzoraka. Sličnosti uzoraka predstavljene su rastojanjem na dendrogramu. Uzorci CP, M, CPFA i MFA se smatraju članovima jednog klastera, jer imaju sličan hemijski sastav, dok je uzorak FA različit i ima različite karakteristike i čini poseban klaster. Granične vrednosti (LIM) koje su takođe prikazane na slici 14, zbog svojih različitih vrednosti koncentracija u odnosu na koncentracije dobijene u svim uzorcima eluata čine posebnu grupu (klaster).



Slika 14. Dijagram stabla (dendrogram) za eluate letećeg pepela, veziva i maltera

Kao što se vidi na slici 14, prvi klaster je odvojen i sadrži samo leteći pepeo (FA). Drugi klaster čine uzorci cementnog veziva (CP), cementnog maltera (M), cementnog veziva sa dodatkom letećeg pepela (CPFA) i maltera sa dodatkom letećeg pepela (MFA). Zaključuje se da se pri luženju dejonizovanom vodom oslobađaju znatno manje koncentracije teških metala iz eksperimentalnih uzoraka građevinskog materijala (veziva i maltera) u odnosu na uzorak eluata iz letećeg pepela. Ovo je u skladu sa teorijom da su određeni teški metali sadržani u uzorku veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela imobilisani u kristalnim strukturama veziva i maltera tokom hidratacije cementa. Klaster koji obrazuju granične vrednosti (LIM) se izdvaja i ukazuje na to da se rezultati ispitivanja eluata iz pepela i građevinskih materijala razlikuju od zadatih graničnih vrednosti (LIM), tj. koncentracije teških metala su daleko ispod njihove dozvoljene granice. Stoga se ispitivani materijali mogu klasifikovati kao ekološki prihvatljivi za

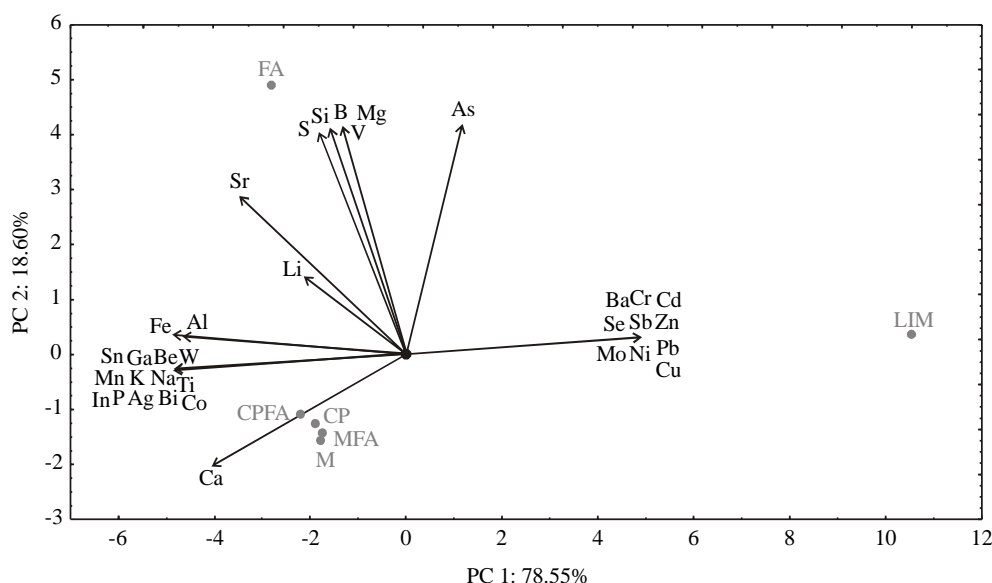


primenu u građevinarstvu. Klaster analiza je pokazala tri različite grupe klastera što potvrđuje da se validovana ICP-OES metoda može uspešno primeniti za sve eluate dobijene iz građevinskih materijala i da se sa visokom tačnošću mogu odrediti niske koncentracije elemenata u eluatima.

### 15.3.2. Analiza glavnih komponenti

Analiza glavnih komponenta (PCA) je matematički postupak koji se koristi u istraživačkoj analizi podataka [168, 169]. PCA, primenjena na dati skup podataka iz tabele 22, pokazala je razliku između uzoraka u odnosu na posmatrane parametre. Rezultati predstavljeni na slici 15 pokazuju da svi ispitani uzorci eluata čine dve glavne komponente. Prva grupa obuhvata čak 78,55 % od ukupne varijanse, a druga 18,60 %.

Uticaj promenljivih može se uočiti na slici 15. Uzorci CP, MFA, CPFA i M se nalaze u donjem levom uglu grafikona PCA. Ovi uzorci su međusobno slični, prema povećanoj koncentraciji Fe, Al, Sn, Ga, Be, V, Mn, K, Na, Ti, In, P, Ag, Bi, Co i Ca. Uzorak FA nalazi se u gornjem delu grafikona, i pokazuje povećanu koncentraciju Sr, S, Si, B, V, Mg i As, dok su granične vrednosti (LIM) izdvojene i locirane u desnom delu grafikona, i pokazuju dosta više granične koncentracije Ba, Cr, Cd, Se, Sb, Zn, Mo, Ni, Pb i Cu (date pravilnikom) koje ispitivani uzorci nisu dostigli.



Slika 15. PCA grafik eluata letećeg pepela, veziva i maltera.

PCA dijagram prikazan na slici 15 pokazuje sličnost sa rezultatima CA analize za klasifikaciju materijala. Ca, Al i Fe pozicionirani su na donjoj levoj strani PCA dijagrama. Njihova dispozicija ukazuje da su ovi elementi karakteristični za veziva i maltere (CP, CPFA, M, MFA). Slično tome, Si je pozicioniran na gornjoj levoj strani PCA grafika, što je u skladu sa hemijskim sastavom letećeg pepela. Naime, leteći pepeo je alumosilikat, tako da su i Al i Si smešteni na levoj strani dijagrama sa FA. Analogno tome, veziva i malteri za cement su pozicionirani levo zbog sadržaja Si, Al i Ca u njihovim sastavima. Elementi u tragovima poput V, B, Sr, Li, Sn, Ga, Be, V, In, P, Ag, Bi i Co su takođe raspoređeni na levoj strani, što znači da

je njihov sadržaj u FA, CP, CPFA, M i MVP uočljiv, ali i dalje znatno niži od predloženih graničnih vrednosti. Dok su granične vrednosti predstavljane LIM tačkom pozicionirane na suprotnoj, tj. desnoj strani PCA grafika. Grupa elemenata u tragovima (Ba, Cr, Cd, Se, Sb, Zn, Mo, Ni, Pb) nalazi se na desnoj strani dijagrama, što ukazuje na to da je njihov sadržaj ispod graničnih vrednosti u eluatima svih ispitanih uzoraka.

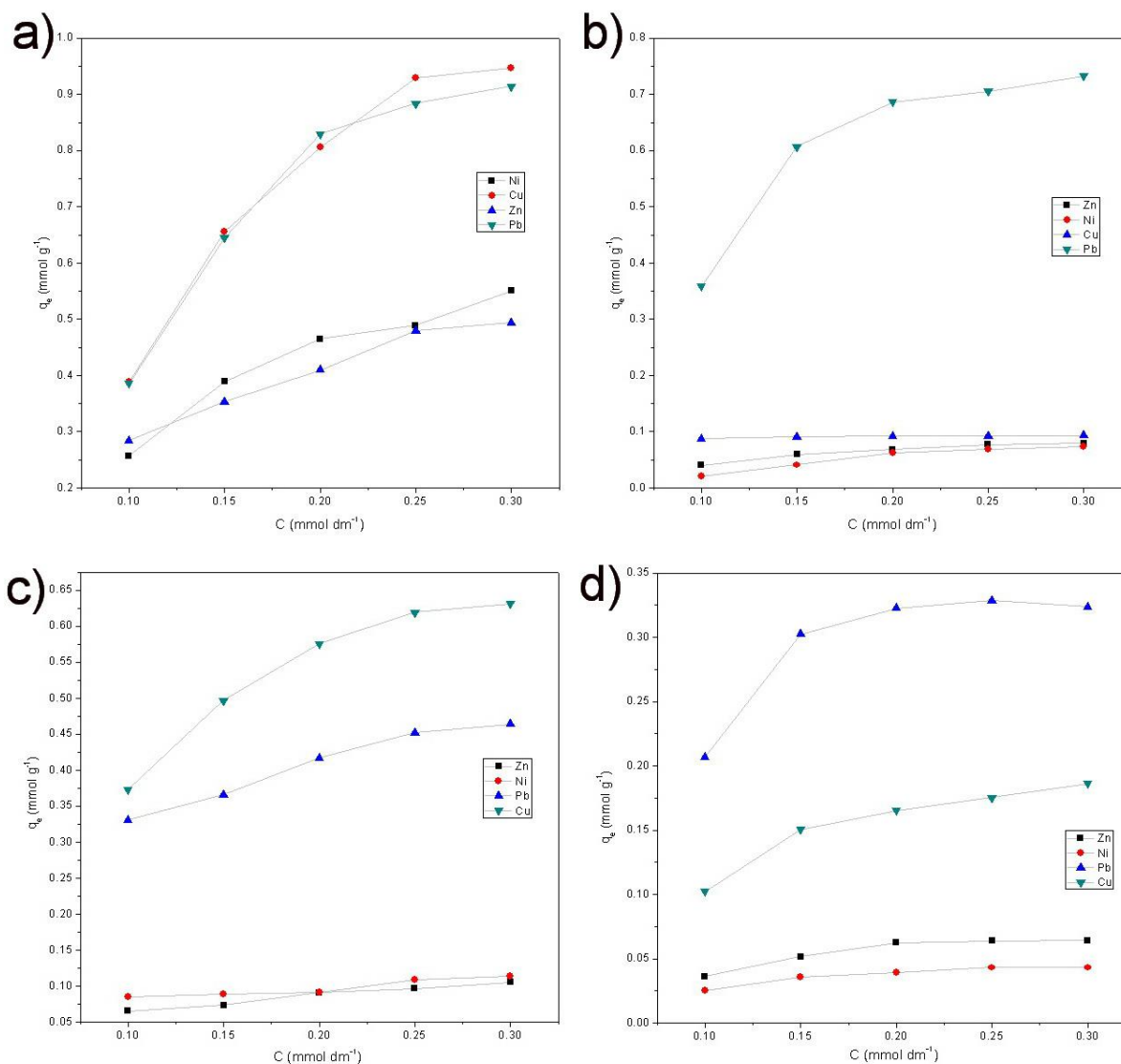
Analiza PCA je pokazala jasnu razliku između eluata koji potiču od pepela i eluata dobijenih na uzorcima građevinskog materijala, lociranjem i grupisanjem na suprotne strane PCA grafika: FA na gornjoj strani grafikona, CP, CPFA, M i MFA na dnu dijagrama. Ovo ukazuje na činjenicu da se određeni teški metali prisutni u letećem pepelu lakše izlužuju iz samog uzorka pepela, nego iz strukture cementnog materijala u koji je ugrađen leteći pepeo. PCA i CA analize su potvrdile različite mehanizme izluživanja teških metala iz uzoraka letećeg pepela i građevinskog materijala. Utvrđene hemometrijske korelacije između uzoraka ispitivanih materijala ukazuju da bi se validovana ICP-OES metoda za kvantifikaciju elemenata u tragovima u eluatu letećeg pepela mogla koristiti za kvantifikaciju istih elemenata u eluatu drugih cementnih materijala.

## 16. IMOBILIZACIJA JONA TEŠKIH METALA $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ i $Cu^{2+}$ U STRUKTURI MATERIJALA NA BAZI CEMENTA

Imobilizacija teških metala u strukturi cementnih veziva sa udelom pepela, zeolita i bentonita ispitana je pomoću adsorpcionih eksperimenata i testova luženja. Pošto je teško ustanoviti koliko su zeolit i bentonit dobri sorbenti u okviru samog materijala urađeni su adsorpcioni eksperimenti koji improvizuju mehanizme adsorpcije u realnosti. Da bi se ustanovilo koliko su zeolit i bentonit dobri adsorbenti na njih su primenjeni pojedinačni i multi-elementarni rastvori  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ -jona. Testovi izluživanja su rađeni direktno iz realnih uzoraka, odnosno napravljenih cementnih veziva.

### 16.1. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme za jone  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  dobijene su izračunavanjem adsorbovane količine posmatranog jona ( $q_e$ , mmol  $g^{-1}$ ) i naknadnim konstruisanjem grafika koji predstavlja zavisnost adsorbovane količine posmatranog jona ( $q_e$ , mmol  $g^{-1}$ ) u odnosu na ravnotežne koncentracije  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  ( $C$ , mmol  $dm^{-3}$ ). Dobijene adsorpcione izoterme prikazane su na slici 16 a-d.



Slika 16. Adsorpcijske izoterme: a) pojedinačni rastvori na uzorku bentonita; b) pojedinačni rastvori na uzorku zeolita; c) multi-elementarni rastvor na uzorku bentonita; d) multi-elementarni rastvor na uzorku zeolita

Oblici svih dobijenih izoterma su veoma slični bez obzira na primenjeni adsorbent-zeolit ili bentonit. Na slici 16a, izoterme  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  dobijene na uzorku bentonita pokazuju relativno veći nagib pri nižim početnim koncentracijama od izoterma  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ -jona dobijenih na istom adsorbentu. Maksimumi adsorpcije za  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  beleže se pri koncentraciji od  $0,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Postupci adsorpcije za  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  pokazuju nešto sporiju brzinu, ali maksimum je takođe postignut pri koncentraciji od  $0,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Trend porasta adsorpcije za pojedinačni rastvor ispitan na uzorku bentonita je:  $\text{Zn} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Cu}$ . Izoterma  $\text{Pb}^{2+}$  dobijena na uzorku zeolita pokazuje da je nagib bio relativno nizak pri višim koncentracijama, kao što se može videti na

slici 16b. Ova izoterma takođe ima izražen plato za maksimum adsorpcije. Izoterme  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  su slične, ali nemaju izražen plato za maksimum adsorpcije. Trend porasta adsorpcije za pojedinačni rastvor dobijen na uzorku zeolita je  $\text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pb}$ . Na slici 16c se vidi da izoterme  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  imaju veći nagib od izoterme  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , što je slično rasporedu izoterme prethodno prikazanih na slici 16a. Razlika između adsorpcije pomoću pojedinačnih rastvora (slika 16a) i multi-elementarnih rastvora (slika 16b) na uzorku bentonita bila je u tome što su sposobnosti adsorpcije za sve ispitane jone metala u pojedinačnim rastvorima bile veće u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima u multi-elementarnim rastvorima. Adsorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  bila je najviša i za pojedinačne i za multi-elementarne rastvore. Pored prethodno pomenutih, izoterme  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  dobijene iz pojedinačnih rastvora se međusobno seku, dok su izoterme  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  u multi-elementarnim rastvorima potpuno odvojene. Trend porasta adsorpcije multi-elementarnih rastvora na uzorku bentonita je isti kao u slučaju pojedinačnih rastvora na bentonitu. Slika 16d ilustruje maksimum adsorpcije za  $\text{Pb}^{2+}$ . Trend porasta adsorpcije multi-elementarnih rastvora na uzorku zeolita je:  $\text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pb}$ , što je isto kao trend zabeležen na pojedinačnim rastvorima u kombinaciji sa zeolitom. Razlika je u kapacitetu adsorpcije. Maksimumi adsorpcije za sve istražene jone su veći za pojedinačne rastvore nego za multi-elementarne rastvore. Takođe je dokazano da bentonit pokazuje najveći afinitet prema  $\text{Cu}^{2+}$ . Zeolit pokazuje najveći afinitet prema  $\text{Pb}^{2+}$ . Za procenu adsorpcionih kapaciteta adsorbenta (zeolita i bentonita) korišćene su izoterme Langmuira i Freundlicha [170]. Zavisnosti  $C/q_e = f(C)$  i  $\log q_e = \log C$  date su u tabeli 23 i 24 kao podaci izvedeni iz linearnih oblika Langmuirovih (konstante  $b$  i  $k$ ) i Freundlichovih (konstante  $n$  i  $\log k$ ) jednačina za adsorpciju  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u pojedinačnim i multi-elementarnim rastvorima na zeolitu i bentonitu.

Tabela 23. Linearni oblici Langmuirovih jednačina za pojedinačne i multi-elementarne rastvore ispitivane na uzorcima zeolita i bentonita

Uzorak	Jednačina	$k^*$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	$b^*$ (mmol g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Zeolit/pojedinačni r-or $\text{Ni}^{2+}$	$y = 1,780x + 0,604$	2,947	0,562	0,966
Bentonit/pojedinačni r-or $\text{Ni}^{2+}$	$y = 1,117x + 0,216$	5,171	0,895	0,976
Zeolit/pojedinačni r-or $\text{Cu}^{2+}$	$y = 3,065x + 0,044$	69,659	0,326	0,999
Bentonit/pojedinačni r-or $\text{Cu}^{2+}$	$y = 0,569x + 0,137$	4,153	1,757	0,945
Zeolit/pojedinačni r-or $\text{Zn}^{2+}$	$y = 2,718x + 0,334$	8,138	0,368	0,987
Bentonit/pojedinačni r-or $\text{Zn}^{2+}$	$y = 1,220x + 0,234$	5,214	0,820	0,985
Zeolit/pojedinačni r-or $\text{Pb}^{2+}$	$y = 1,033x + 0,076$	13,592	0,968	0,995
Bentonit/pojedinačni r-or $\text{Pb}^{2+}$	$y = 0,656x + 0,123$	5,333	1,524	0,932
Zeolit/multi-r-or $\text{Ni}^{2+}$	$y = 15,12x + 2,179$	6,939	0,066	0,955
Bentonit/multi r-or $\text{Ni}^{2+}$	$y = 6,325x + 0,978$	6,467	0,158	0,975
Zeolit/multi-r-or $\text{Cu}^{2+}$	$y = 3,384x + 0,566$	5,979	0,296	0,954
Bentonit/multi r-or $\text{Cu}^{2+}$	$y = 1,110x + 0,152$	7,303	0,901	0,980
Zeolit/multi-r-or $\text{Zn}^{2+}$	$y = 9,754x + 1,539$	6,338	0,103	0,921
Bentonit/multi r-or $\text{Zn}^{2+}$	$y = 7,005x + 0,600$	11,675	0,143	0,950
Zeolit/multi-r-or $\text{Pb}^{2+}$	$y = 2,301x + 0,197$	11,680	0,434	0,940
Bentonit/multi r-or $\text{Pb}^{2+}$	$y = 1,664x + 0,145$	11,476	0,601	0,994
$K^*$ = nagib/odsečak; $b^*$ = 1/nagib				

Tabela 24. Linearni oblici Freundlicha za pojedinačne i multi-elementarne rastvore ispitivane na uzorcima zeolita i bentonita

Uzorak	Jednačina	$n$ (g dm <sup>-3</sup> )	$\log k$ (mmol g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Zeolit/pojedinačni r-or Ni <sup>2+</sup>	$y = 1,107x + 0,052$	0,903	1,127	0,900
Bentonit/pojedinačni r-or Ni <sup>2+</sup>	$y = 0,669x + 0,108$	1,495	1,282	0,951
Zeolit/pojedinačni r-or Cu <sup>2+</sup>	$y = 0,078x - 0,464$	12,82	0,343	0,988
Bentonit/pojedinačni r-or Cu <sup>2+</sup>	$y = 0,553x + 0,283$	1,808	1,919	0,948
Zeolit/pojedinačni r-or Zn <sup>2+</sup>	$y = 0,385x - 0,376$	2,597	0,421	0,942
Bentonit/pojedinačni r-or Zn <sup>2+</sup>	$y = 0,522x - 0,020$	1,916	0,955	0,988
Zeolit/pojedinačni r-or Pb <sup>2+</sup>	$y = 0,097x - 0,082$	10,309	0,828	0,936
Bentonit/pojedinačni r-or Pb <sup>2+</sup>	$y = 0,792x + 0,422$	1,263	2,642	0,915
Zeolit/multi-r-or Ni <sup>2+</sup>	$y = 0,280x - 1,209$	3,571	0,062	0,942
Bentonit/multi r-or Ni <sup>2+</sup>	$y = 0,280x - 0,810$	3,571	0,155	0,840
Zeolit/multi-r-or Cu <sup>2+</sup>	$y = 0,302x - 0,571$	3,311	0,268	0,998
Bentonit/multi r-or Cu <sup>2+</sup>	$y = 0,487x + 0,080$	2,053	1,202	0,948
Zeolit/multi-r-or Zn <sup>2+</sup>	$y = 0,310x - 1,014$	6,338	0,103	0,769
Bentonit/multi r-or Zn <sup>2+</sup>	$y = 0,454x - 0,739$	3,226	0,182	0,974
Zeolit/multi-r-or Pb <sup>2+</sup>	$y = 0,104x - 0,427$	9,615	0,374	0,708
Bentonit/multi r-or Pb <sup>2+</sup>	$y = 0,327x - 0,156$	3,058	0,698	0,982

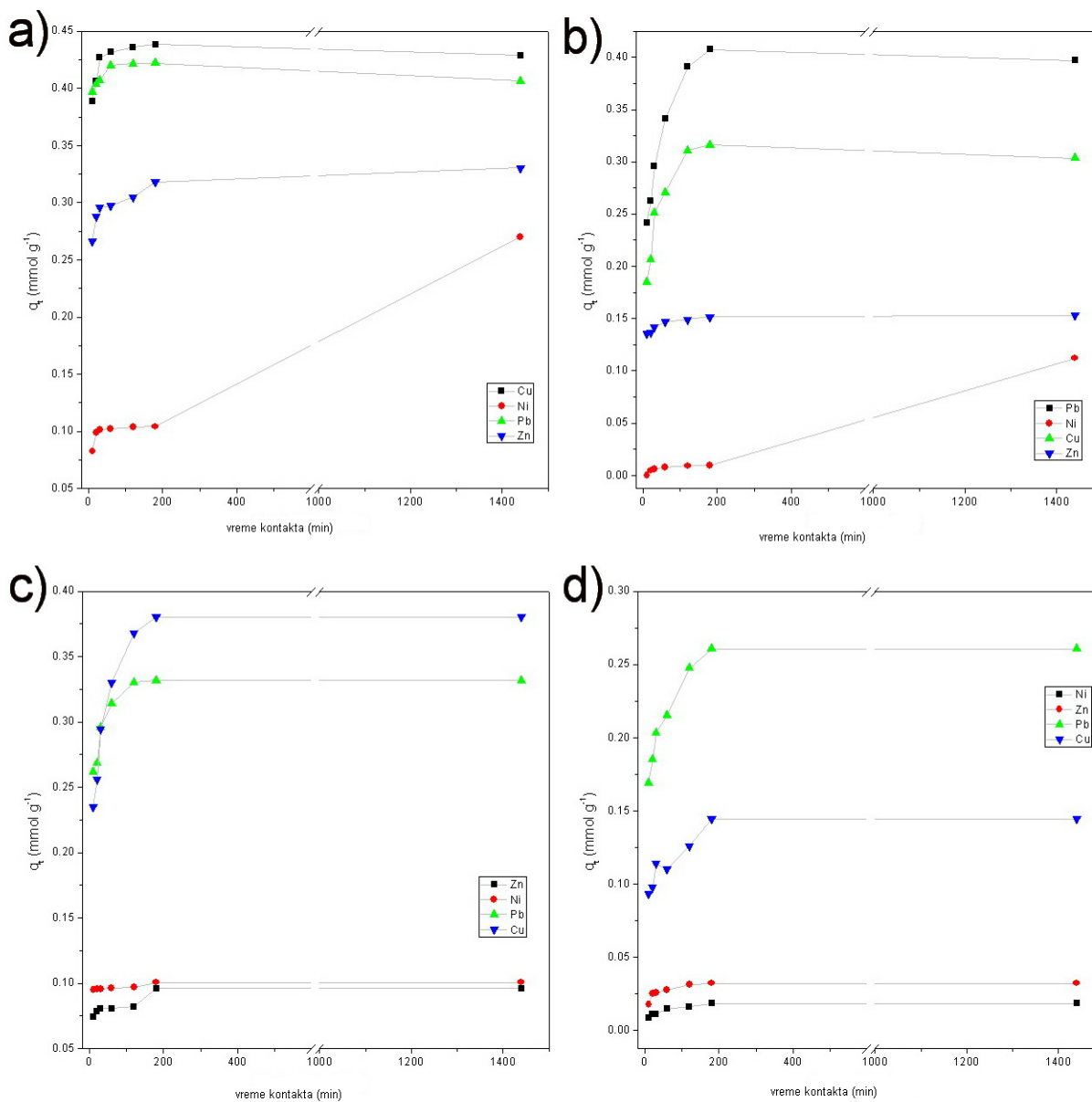
Vrednosti adsorpcionih kapaciteta za Langmuirov i Freundlichov model sa koeficijentom determinacije (R<sup>2</sup>) navedene su u tabelama 23 i 24. Visoki koeficijenti određivanja (R<sup>2</sup>) iz tabele 23 sugerišu da su Langmuirovi modeli bolji od Freundlichovih (tabela 24) za opis adsorpcije Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> u pojedinačnim i multi-elementarnim rastvorima na zeolitu i bentonitu. Langmuirov model adsorpcionih izoterma pokazuje da se adsorpcija odvija na određenim homogenim mestima na adsorbentu. Ovaj model se generalno uspešno primenjuje u slučajevima jednoslojne adsorpcije [171].

Podaci o maksimalnoj adsorpciji ( $b$ , mmol g<sup>-1</sup>) (tabela 23) pokazali su da je bentonit za sve elemente u pojedinačnim ili multi-elementarnim rastvorima bolji adsorbent od zeolita. Može se uspostaviti sledeći opadajući niz u pogledu kapaciteta adsorpcije: BP Cu<sup>2+</sup>; BP Pb<sup>2+</sup>; ZP Pb<sup>2+</sup>; BM Cu<sup>2+</sup>; BP Ni<sup>2+</sup>; BP Zn<sup>2+</sup>; BM Pb<sup>2+</sup>; ZP Ni<sup>2+</sup>; ZM Pb<sup>2+</sup>; ZP Zn<sup>2+</sup>; ZP Cu<sup>2+</sup>; ZM Cu<sup>2+</sup>; BM Ni<sup>2+</sup>; BM Zn<sup>2+</sup>; ZM Zn<sup>2+</sup> i ZM Ni<sup>2+</sup> (gde je Z zeolit, B je bentonit, P je pojedinačni rastvor, a M je multi-elementarni rastvor). Poređenje jačine interakcije ( $k$  u mmol dm<sup>-3</sup>) između sorbenta (zeolit i bentonit) i sorbata (pojedinačni i multi rastvori) datih u tabeli 23 se može pokazati sledećim opadajućim nizom: ZS Cu<sup>2+</sup>; ZS Pb<sup>2+</sup>; ZM Pb<sup>2+</sup>; BM Zn<sup>2+</sup>; BM Pb<sup>2+</sup>; ZS Zn<sup>2+</sup>; ZM Ni<sup>2+</sup>; BM Cu<sup>2+</sup>; BM Ni<sup>2+</sup>; ZM Zn<sup>2+</sup>; ZM Cu<sup>2+</sup>; BS Pb<sup>2+</sup>; BS Zn<sup>2+</sup>; BS Ni<sup>2+</sup>; BS Cu<sup>2+</sup> i ZS Ni<sup>2+</sup>.

Rezultati prikazani na slici 16 a-d i tabelama 23 i 24 pokazali su da su nakon adsorpcije na zeolitu i bentonitu koncentracije Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> iz pojedinačnih rastvora veće od koncentracija odgovarajućih elementa nakon adsorpcije iz multi-rastvora. Adsorpcione izoterme za više rastvora pokazale su da je prisustvo Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> uticalo na smanjenje adsorpcije svih jona zbog značajnog konkurencionog efekta [172]. Zeolit je bio selektivniji prema Pb<sup>2+</sup> nego prema Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup>, za razliku od bentonita koji je bio najselektivniji prema Cu<sup>2+</sup>, a ne prema Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup>.

## 16.2. Kinetički modeli

Uticaj koji ima vreme kontakta adsorpcije na koncentraciju adsorbovanih jona metala ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ ) pomoću bentonita i zeolita koji se koriste kao adsorbensi u pojedinačnim i multi-elementarnim rastvorima prikazan je na slici 17 a-d.



Slika 17. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  iz: a) pojedinačnih rastvora na bentonitu; b) pojedinačnih rastvora na zeolitu; v) multi-elementarnog rastvora na bentonitu; g) multi-elementarnog rastvora na zeolitu

Na slici 17 a-d može se primetiti razlika u ponašanju adsorpcije na bentonitu i zeolitu. Afinitet adsorpcije u pojedinačnim rastvorima može se rasporediti u rastući niz na sledeći način:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  za bentonit i  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  za zeolit. Uočen trend afiniteta adsorpcije u multi-elementarnom rastvoru bio je  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  za bentonit i  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  za zeolit.

Slika 17a pokazuje da je utvrđeno da se adsorpcija  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iz pojedinačnih rastvora pomoću bentonita povećava sa povećanjem vremena kontakta i da se maksimalan procenat adsorpcije dogodio u 30-tom minutu, nakon čega su količine adsorpcije postale konstantne. Nakon konstantne adsorpcije  $\text{Ni}^{2+}$ , došlo je do naglog povećanja količine adsorpcije kada je vreme kontakta bilo 1440 min. Za  $\text{Zn}^{2+}$ , nakon vremena kontakta postignutog na 60 minuta, došlo je do postepenog povećanja količine adsorpcije. Slika 16b pokazuje slično ponašanje jona, ali je vreme kontakta postignuto u 180-tom minutu za maksimalnu adsorpciju  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u pojedinačnim rastvorima na zeolitu. Za  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  u ovom slučaju kontaktno vreme adsorpcije je dobijeno u 30 min, ali maksimum adsorpcije se dogodio u 1440 min. Slike 16c i 16d pokazuju različita vremena kontakta maksimalnih adsorpcija za različite jone. Vremena kontakta maksimalnih adsorpcija u multi-elementarnom rastvoru na bentonitu bila su: za  $\text{Cu}^{2+}$  180 min, za  $\text{Pb}^{2+}$  120 min, za  $\text{Ni}^{2+}$  180 min i za  $\text{Zn}^{2+}$  30 min. Postoje dva prevoja u adsorpciji  $\text{Zn}^{2+}$ , prvi na 30 minuta i drugi na 180 minuta. Vremena kontakta maksimalne adsorpcije u multi-elementarnom rastvoru na zeolitu bila su: za  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  na 180 minuta, za  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  na 30 minuta. Postoje dva prevoja u dijagramu adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ , prvi na 30 minuta i drugi na 180 minuta.

Vreme ravnoteže je postignuto nakon 30 min, 120 min ili 180 min i u pojedinačnim i u multi-elementarnom rastvoru. Oba adsorbenta su pokazala različite trendove afiniteta prema ispitivanim katjonima u zavisnosti od toga da li je adsorpcija izvedena iz pojediničnih ili multi-elementarnog rastvora. Vreme od 1440 min je prihvaćeno kao vreme ravnoteže za sve procese, iako je za neke eksperimente ravnoteža postignuta nakon znatno kraćih vremena.

Konstante brzine adsorpcije i koeficijent određivanja dobijeni su iz grafika u kojima je predstavljena zavisnost  $\log(Q_e - Q_t)$  od  $t$  za kinetički model jednačine pseudo-prvog reda (model I). Konstante i koeficijenti za model pseudo-drugog reda (model II) izvedeni su iz grafika u kojima je predstavljena zavisnost  $t/Q_t$  od  $t$ . Rezultati su dati u tabeli 25.

Tabela 25. Jednačine adsorpcionog kinetičkog modela sa različitim parametrima za adsorpciju  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  na bentonitu i zeolitu u pojedinačnim i multi-elementarnom rastvoru

Adsorpcioni kinetički model			Model I		Model II		
Parametar			$R^2$	$Q_{ecal}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_{ecal}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$Q_{eexp}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
$Ni^{2+}$	pojedinačni rastvor	bentonit	0,924	63	0,999	0,25	0,27
		zeolit	0,964	111	0,999	0,11	0,11
	multi rastvor	bentonit	0,791	67	0,988	0,09	0,10
		zeolit	0,951	200	0,998	0,033	0,032
$Cu^{2+}$	pojedinačni rastvor	bentonit	0,977	58	1,000	0,42	0,41
		zeolit	0,975	83	0,998	0,33	0,30
	multi rastvor	bentonit	0,584	111	0,996	0,32	0,33
		zeolit	0,980	142	0,988	0,15	0,14
$Pb^{2+}$	pojedinačni rastvor	bentonit	0,889	90	1,000	0,44	0,43
		zeolit	0,996	111	0,998	0,42	0,40
	multi rastvor	bentonit	0,604	100	0,997	0,37	0,38
		zeolit	0,863	333	0,836	0,25	0,26
$Zn^{2+}$	pojedinačni rastvor	bentonit	0,783	250	0,998	0,31	0,33
		zeolit	0,956	142	0,999	0,15	0,15
	multi rastvor	bentonit	0,978	100	0,988	0,09	0,09
		zeolit	0,950	200	0,992	0,019	0,018

Kao što se može videti iz rezultata predstavljenih u tabeli 25, visoke vrednosti  $R^2$  sugerišu da adsorpcijom vlada model pseudo-drugog reda. Kinetički model pseudo-drugog reda preciznije opisuje sistem adsorpcije, budući da su kvadrati koeficijena korelacije ( $R^2$ ) bili približno 1. Izračunate vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta ( $q_{ecal}$ ) za model pseudo-drugog reda bile su blizu eksperimentalno dobijeni adsorpcioni kapacitet ( $q_{eexp}$ ) koji potvrđuje da adsorpcija  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  na bentonitu i zeolitu u pojedinačnim i multi-elementarnom rastvoru odgovaraju kriterijumima kinetičkog modela pseudo-drugog reda.

### 16.3. Dodatni mehanizmi za imobilizaciju jona

Imobilizacija teških metala se može desiti tokom procesa hidratacije koji se odvija u cementnom materijalu [61]. Naime, tokom hidratacije strukture minerala cementa trpe određene promene koje omogućavaju imobilizaciju jona teških metala u novonastaloj kristalnoj rešetki [164-166]. Mineralni aditivi - leteći pepeo, zeolit i bentonit mogu se smatrati pucolanskim materijalima, što znači da utiču i učestvuju u procesu hidratacije [118].

Međutim, izmene u pucolanskim reakcijama cementnog veziva sa dodatkom zeolita imaju drugačiji put od onih kod cementnog veziva sa dodavanjem letećeg pepela. Razlozi za ove promene u hemijskim reakcijama koje se dešavaju između standardnih minerala cementa su: dodatna količina vode apsorbovane u strukturi zeolita, negativno naelektrisana struktura zeolita



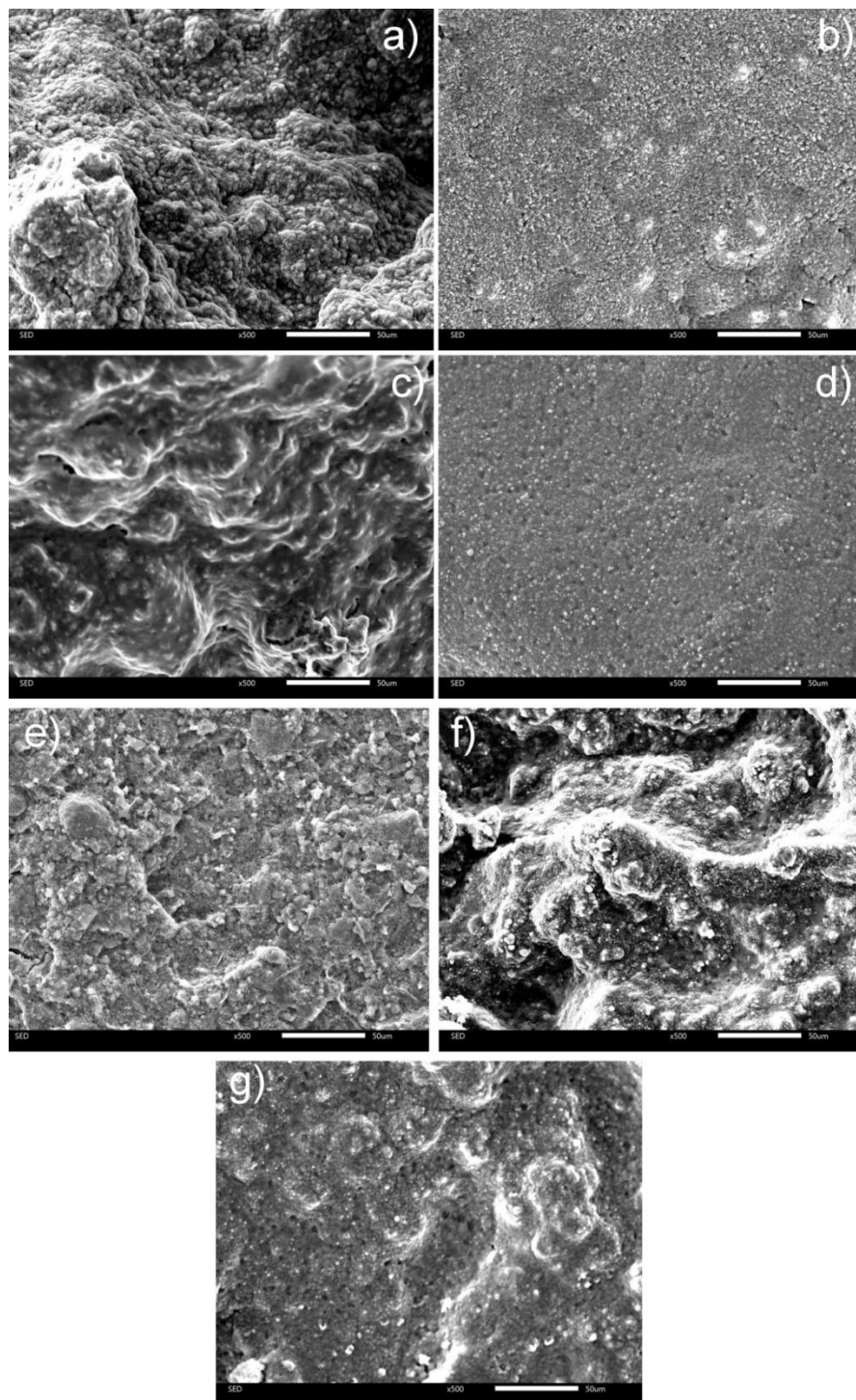
koja ometa difuziju hidroksilnih jona u pore zeolita i izmenljiva svojstva katjona iz strukture zeolita [173]. Naime, zeolit može da upije relativno veliku količinu vode u svojoj pornoj strukturi. Kada se ova apsorbovana voda oslobodi tokom tekuće pucolanske reakcije, ona ima dvostruku funkciju. Prvi efekat je smanjenje pH vrednosti kao efekat razblaživanja. Druga funkcija je davanje dodatne količine vode kada se nivo vode u porama cementa smanji zbog procesa hidratacije.

Bentonit pokazuje srazmerno manje pucolanske sposobnosti od letećeg pepela i zeolita. Dalje, bentonit može usporiti proces hidratacije cementa [174]. Reakcija između cementa i bentonita (tj. minerali smektita i bilo koji sekundarni minerali, poput kvarca, itd.) rizikuje da se razgradi reakcijama rastvaranja i taloženja. Pri visokom pH, cementni proizvodi (portlandit, kalcijum-silikat-hidrat-gel (CSH), kalcijum-aluminijum-silikat-hidrati (CASH) itd.) su hemijski stabilni, ali sa smanjenjem pH-vrednosti cementni proizvodi će se rastvoriti i reformisati kao i drugi proizvodi. Na primer: portlandit će se razgraditi pri pH ispod 12,4, a CSH gel će se razgraditi ispod  $\text{pH}=10$  [175]. Sa druge strane, minerali smektita u bentonitu će verovatno doživeti degradaciju na višim vrednostima pH. Iako bentonit nije dobar pucolanski materijal, bentonit je veoma dobar adsorbent i na taj način utiče na dobru imobilizaciju teških metala.

#### **16.4. Mikrostrukturalna analiza eksperimentalnih cementnih veziva**

Razlike u mikrostrukturnom i mineraloškom sastavu zeolita i bentonita veoma su važne zbog njihovog adsorpcionog ponašanja kada se primenjuju u kompozitnim materijalima [118, 172]. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) je ispitana površinska morfologija sedam eksperimentalnih cementnih veziva  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$  i  $M_8$  (tabela 6) sa dodatkom letećeg pepela, bentonita i / ili zeolita, a dobijene mikrofotografije predstavljene su na slici 18.

Morfologija usitjenih uzoraka maltera urađena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uređaju marke JEOL JSM-IT300. Uzorci su prekriveni zlatom pomoću aparata za raspršivanje, tipa BALTEC-SCD-005 radi poboljšanja provodljivosti pre snimanja.

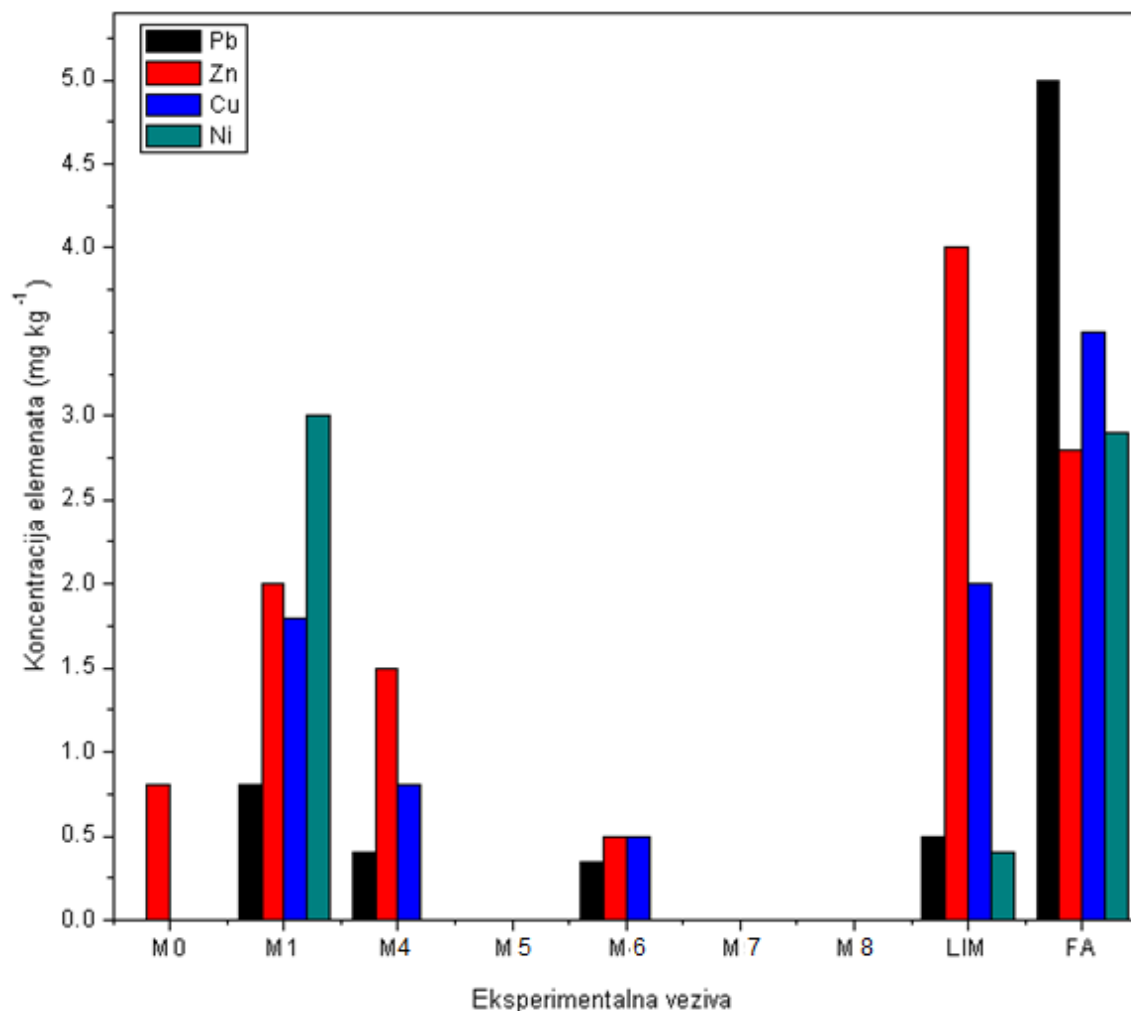


Slika 18. SEM mikrofotografije morfologije veziva: a) M<sub>0</sub>; b) M<sub>1</sub>; c) M<sub>4</sub>; d) M<sub>5</sub>; e) M<sub>6</sub>; f) M<sub>7</sub>; g) M<sub>8</sub>

Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom pokazala je da svako od analiziranih veziva sadrži mešavinu čestica čiji prosečni prečnik varira od 1  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$ . Takođe, na površini snimljenih uzoraka vidljive su brojne praznine i pore mikronskih veličina (slika 18 a-g). Cement je glavna komponenta u mikrostrukturi ispitivanih veziva. Tokom procesa hidratacije se obrazuju različiti minerali cementa (alit, belit, itd.) [174]. Hidratirana zrna cementa međusobno se blisko spajaju u čvrstu strukturu. Nevezani hidratantni ostaci koji se pojavljuju u obliku „grudvica“ na površini sraslih cementnih zrna obično se identifikuju kao proizvodi hidratacije kao što su trikalcijum aluminat, braunmillerit, portlandit [118]. Novonastali slojevi proizvoda hidratacije spajaju se sa zrnima cementa u čvrstu strukturu tokom procesa hidratacije i očvršćavanja [174]. Mikrostrukturu veziva sa mineralnim aditivima ( $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$  i  $M_8$ ) karakterišu manji prečnici i broj pora u poređenju sa očvrslim portlandskim cementom. Kombinacija letećeg pepela i zeolita kao mineralnog dodatka koji se koristi u malteru  $M_4$  dala je vrlo gustu strukturu sa vrlo malim nasumično rasejanim porama (slika 18c).

### 16.5. Test luženja

Koncentracije teških metala  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  izlužene iz cementnih veziva su grafički predstavljene na slici 19. Granične vrednosti dozvoljenih koncentracija (LIM) za  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  su uzete iz pravilnika o klasifikaciji otpada [161].



Slika 19. Koncentracije jona  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  u eluatima dobijenim iz cementnih veziva

Kao što se može videti na slici 19, eluati dobijeni iz veziva koje se sastoji od cementa i letećeg pepela ( $M_1$ ) sadrži najveću koncentraciju teških metala ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ ). S druge strane, dodavanjem prirodnog zeolita u smeše  $M_4$  i  $M_5$  efikasno se smanjuje izluživanje  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ . Bolje rezultate imobilizacije pomenutih teških metala dalo je dodavanje bentonita u smeše  $M_6$ ,  $M_7$  i  $M_8$ . Kao što je dokazano u adsorpcionim eksperimentima, zeolit adsorbuje više jona  $Pb^{2+}$ , ali bentonit adsorbuje više  $Cu^{2+}$ -jona. Koncentracije jona u eluatu dobijenom iz mešavine cementa, pepela i zeolita su za: 80 % ( $Pb^{2+}$ ), 30 % ( $Zn^{2+}$ ), 50 % ( $Cu^{2+}$ ) i 10 % ( $Ni^{2+}$ ) niže u odnosu na koncentracije istih jona u eluatu dobijenom samo iz uzorka letećeg pepela. Koncentracije jona u eluatu dobijenom iz mešavine cementa, pepela i bentonita su za: 80 % ( $Pb^{2+}$ ), 50 % ( $Zn^{2+}$ ), 80 % ( $Cu^{2+}$ ) i 90 % ( $Ni^{2+}$ ) niže u odnosu na koncentracije istih jona u eluatu dobijenom samo iz uzorka letećeg pepela. Koncentracije  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  u svim dobijenim eluatima, sa izuzetkom eluata dobijenom na vezivu  $M_1$ , bile su niže od graničnih vrednosti (LIM).

## V ZAKLJUČAK

### 17. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji bili su građevinski materijali na bazi cementa sa mineralnim dodacima i dobijanje ekološki prihvatljivih materijala. U tom smislu je pored razvoja metoda za kvantifikaciju hemijskog sastava cementnih veziva sa mineralnim dodacima (pepeo, zeolit i bentonit) i njihovih eluata ispitivana i sposobnost imobilizacije toksičnih elemenata u okviru strukture samih materijala odnosno veziva.

Pre svega u ovom radu uspešno su razvijene i validirane tri hemijske metode:

1. metoda za kvantifikaciju Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti i P kao glavnih elemenata, i Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb, Sr i Mn kao elementa u tragovima u cementnim vezivima sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita pomoću EDXRF tehnike; Metoda služi za definisanje hemijskog sastava cementnih veziva sa mineralnim dodacima.
2. kvantifikacija As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita pomoću EDXRF tehnike. Metoda služi za kvantifikaciju potencijalno toksičnih elemenata u eluatima veziva sa mineralnim dodacima.
3. kvantifikacija 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Pb, Bi, Si, Zr, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatima letećeg pepela, veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela, pomoću ICP-OES tehnike. Metoda služi za određivanje hemijskog sastava i kvantifikaciju potencijalno toksičnih elemenata u eluatima veziva sa mineralnim dodacima.

Ekološka prihvatljivost dobijenih građevinskih materijala na bazi cementa sa mineralnim dodacima (leteći pepeo, zeolit i bentonit) je dokazana pomoću adsorpcionih ekseprimenata (kinetika procesa adsorpcije i adsorpcione izoterme) i testova luženja.

Kao dopuna i potvrda primeni EDXRF i ICP-OES tehnika koje su razvijene i validirane u ovom radu i na kojima se ova doktorska disertacija temelji primenjene su hemometrijske metode za izračunavanje validacionih parametara, kao i multivarijacione statističke tehnike za obradu podataka: analiza glavnih komponenti (PCA), klusterska analiza (CA) i korelaciona regresiona analiza. Za izvođenje ovih analiza korišćeni su statistički i matematički programi *SPSS* softver verzija 20i *Statistica* softver verzija 12, *Microsoft Excel* 2007.

Primenjena metodologija u ovoj doktorskoj disertaciji omogućila je da se ispune svi zadati ciljevi i da se doprinese što boljoj povezanosti između više oblasti: građevinarstva, analitičke hemije i hemije u oblasti životne sredine. Značajan doprinos predstavlja uvođenje hemometrijskog pristupa u analitičku metodologiju, čijom primenom su izračunati i potvrđeni svi validacioni parametri za svaku od razvijenih metoda, što kroz detaljan literaturni pregled nije bio čest slučaj kada su u pitanju metode za ispitivanje građevinskih materijala. Sprovedeno je poređenje rezultata dobijenih dvema metodama - EDXRF i ICP-OES, kao i ispitivanje robusnosti kao validacionog parametra koje je po prvi put izvedeno pomoću PCA i CA analiza. Takođe, pomoću PCA i CA analiza je potvrđena i primena ICP-OES metode za ispitivanje eluata cementnih veziva i maltera sa dodatkom pepela, da bi se kasnije primenom korelacione regresione analize rezultatima ICP-OES tehnike potvrdili rezultati dobijeni pomoću razvijene EDXRF metode na eluatima cementnih veziva sa mineralnim dodacima (pepeo, zeolit, bentonit).

Ekološka prihvatljivost materijala dokazana je adsorpcionim eksperimentima i primenom testa luženja sa dejonizovanom vodom.

Praktični doprinos ove doktorske disertacije je u primeni svih razvijenih metoda u kontroli kvaliteta sirovina (cement, pepeo, bentonit, zeolit) i njihovih proizvoda (cementa veziva sa udelom pepela, zeolita i bentonita).

Naučni cilj ove doktorske disertacije bio je usmeren na razvoj i validaciju metoda za ispitivanje građevinskih materijala, kao i na proučavanje i primenu hemometrijskih metoda, kao matematičkog alata u okviru sprovedenih istraživanja. Na taj način je ostvaren doprinos u otkrivanju i razumevanju mehanizama imobilizacije i međusobnih odnosa elemenata u složenom sistemu kakvi su višekomponentni materijali (cementna veziva sa dodatkom pepela, bentonita i zeolita).

Prvi deo istraživačkog rada bio je fokusiran na razvoj i primenu instrumentalnih metoda EDXRF i ICP-OES za analize cementnih veziva sa dodacima (pepeo, zeolit, bentonit), sa ciljem da se za što kraće vreme dobiju što kvalitetnije analize. Takođe je osmišljen eksperimentalni dizajn pomoću koga su projektovani različiti sastavi veziva koja su sadržala različite masene udele mineralnih dodataka da bi se dobio optimalni broj kalibracionih referentnih materijala. Isti eksperimentalni dizajn se može primeniti kod ispitivanja fizičkomehaničkih svojstava veziva kako bi se dobio ekonomični materijal sa što boljim performansama. Mineralni aditivi ne dovode eksplicitno do povećanja čvrstoće u odnosu na originalni materijal koji je napravljen od cementnog veziva. Čvrstoće su obično manje od čvrstoća materijala napravljenih od cementnog veziva bez mineralnih dodataka. Iako su manje dovoljno su dobre i u okvirima su standardnih vrednosti i mogu se primeniti u praksi.

Drugi deo istraživanja je bio fokusiran na ispitivanje sorpcionih svojstva ispitivanih materijala u smislu ispitivanja mehanizama imobilizacije teških metala koji potiču iz dodatog letećeg pepela. Za obradu rezultata dobijenih u toku ovih istraživanja korišćene su hemometrijske metode da bi se postiglo smanjenje broja podataka i otkrile jačine i karakter veza između elemenata. Takođe, hemometrijskim pristupom otkrivene su ključne promenljive odgovorne za hemijski sastav veziva, koje su bile korišćene u svrhu deskriptivne statistike i matematičkih funkcija za proračun validacionih parametara. Takođe, hemometrijskim metodama su objašnjene veze i odnosi između elemenata dobijenih uporednom analizom različitih tehnika (EDXRF i ICP-OES). Definisane su grupe objekata prema sličnostima i razlikama u ispoljenim karakteristikama kada je u pitanju ispitivanje robusnosti kao validacionog parametra, ali i utvrđivanje mehanizama imobilizacije kada je ispitivanje eluata cementnih veziva i maltera sa dodatkom pepela u pitanju. Na osnovu utvrđene metodologije rada i definisanih postupaka, postignuti su svi postavljeni ciljevi i ostvareni naučni i praktični doprinosi, pri čemu se došlo do sledećih rezultata i zaključaka:

Prvi put je izvršena potpuna validacija EDXRF metode za ispitivanje cementnih veziva sa dodatkom pepela, zeolita i bentonita, kao i EDXRF i ICP-OES metode za ispitivanje eluata dobijenih luženjem cementnih veziva sa dodatkom pepela, zeolita i bentonita.

Validacija EDXRF metode za ispitivanje cementnih veziva sa dodatkom pepela, zeolita i bentonita uspešno je sprovedena kao rešenje problema u vezi sa nedostatakom analitičkih kalibracionih kriva razvijenih od strane proizvođača uređaja EDXRF za analizu tragova elemenata. Dobijeni parametri validacije za metodu EDXRF bili su izuzetno zadovoljavajući. Limiti kvantifikacije bili su ispod 1 mg/kg, što je utvrđena vrednost za metodu definisanu od

strane proizvođača EDXRF za ispitivanje Portland cementa. Visoke vrednosti za selektivnost znače da su svi ispitivani elementi skloni nedvosmislenoj proceni analita u prisustvu očekivanih komponenata koje se nalaze u uzorku cementa (tzv. Matriks efekat). Preciznost (ponovljivost i reproduktivnost) kao glavni doprinosi standardnoj nesigurnosti su bili ispod 5 %. Tačnost za sve elemente je bila unutar  $\pm 6\%$  u odnosu na izmerene vrednosti. Varijacije koncentracija  $\text{SiO}_2$  su bile maksimalno 0,02 % kod ispitivanja robusnosti pomoću Youdenovog testa u različitim uslovima ispitivanja (vreme mlevenja i masa uzorka). Varijacije sadržaja  $\text{ZnO}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  su bile takođe male, što znači da vreme mlevenja i promena mase uzorka kod pripreme tableta za ispitivanje ne utiču na promenu rezultata za sva tri ispitana oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Rezultati EDXRF metode potvrđeni su poređenjem rezultata dobijenih pomoću metode ICP-OES tehnike. Korelacije između rezultata bile su izuzetno dobre ( $\approx 1,0$ ) što znači da se razvijena EDXRF metoda i kalibracione krive mogu uspešno koristiti sa visokom preciznošću za materijale na bazi cementa (tj. cementa s mineralnim dodacima). Takođe se može zaključiti da su EDXRF analize za cementna veziva brze i jednostavne. Stoga EDXRF tehnika ima potencijal da zameni najčešće korišćene laboratorijske analize poput ICP-OES, kod kojih je priprema uzoraka mnogo zahtevnija i duža.

Metoda EDXRF tehnike je razvijena za multi-elementarno određivanje As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima veziva na bazi cementa sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita. Dobijene vrednosti za limite detekcije bile su u rasponu od najnižih za olovo od  $0,022 \text{ mg dm}^{-3}$  do  $0,080 \text{ mg dm}^{-3}$  za bakar. Merna nesigurnost je proračunata za čitave koncentracione opsege i za ovu razvijenu metodu kretala se od 9,1 % za hrom do 19,1 % za cink. Robusnost EDXRF tehnike za tečne uzorke uspešno je prvi put procenjena u različitim uslovima ispitivanja (različita masa uzorka i različita debljina filma) pomoću PCA i CA analiza. Istaknuto je da različita debljina filma nije značajno uticala na konačne rezultate za razliku od mase tečnog uzorka koji je izazvao značajne varijacije u rezultatima EDXRF analize. Preciznost EDXRF metode za tečne uzorke potvrđena je visokim vrednostima dobijenim za koeficijente korelacije određivanja ( $\approx 1$ ) dobijene u poređenju sa rezultatima ICP-OES metode. To znači da se EDXRF kalibracione krive mogu koristiti sa velikom preciznošću u analizi eluata na bazi cementa sa dodacima mineralnih dodataka i da ova potvrđena EDXRF metoda može biti dobra i pouzdana alternativa za uobičajenu laboratorijsku tehniku ICP-OES.

ICP-OES metoda je razvijena za kvantifikaciju 35 izabranih metala u eluatima uzoraka cementnih veziva i maltera sa dodatkom pepela. Dobijene su zadovoljavajuće validacione performanse metode kao što su niski limiti kvantifikacije, dobra linearnost i velika tačnost i preciznost. Svi rezultati mernih nesigurnosti bili su ispod 30 %, što je u skladu sa principima GUM-a. Razvoj ove metode olakšava i ubrzava proces identifikacije i kvantifikacije tragova metala u eluatima dobijenim iz uzoraka građevinskog materijala, industrijskih nusproizvoda koji se koriste kao aditivi u građevinarstvu i kompozitnih materijala koji u svom sastavu sadrže industrijske nusproizvode (otpadni materijali kao što je na primer leteći pepeo).

Hemometrijska analiza rezultata (PCA i CA) ispitivanja luženja pokazala je da se teški metali prisutni u letećem pepelu lakše izluže iz samog uzorka pepela, nego iz strukture cementnog materijala u koji je ugrađen leteći pepeo. Obe multivarijantne analize potvrđuju da je validovana ICP-OES metoda uspešno primenjena za određivanje više elemenata u eluatima industrijskih nusproizvoda i materijala koji uključuju ove sekundarne sirovine u svoj sastav.

Zeolit i bentonit su uspješno primenjeni kao adsorbenti za jone  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  sadržane u letećem pepelu. Langmuirova izoterma u potpunosti opisuje proces adsorpcije za oba ispitivana adsorbenta. Afinitet adsorpcije u jednokomponentnom rastvoru bio je sledeći:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ . U multi-elementarnom rastvoru afinitet za adsorpciju bio je:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ . Adsorpcija  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  na uzorcima bentonita i zeolita u pojedinačnim i multi-elementarnim rastvorima bila je u skladu sa modelom kinetike pseudo-drugog reda. Koncentracije metalnih katjona u svim eluatima, sa izuzetkom eluata dobijenih na vezivu M1 (cementno vezivo sa udelom letećeg pepela), bile su niže od granice vrednosti izluživanja navedene u kriterijumima za prihvatanje otpada. Mikrografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) pokazale su da su dodaci letećeg pepela, zeolita i bentonita odvojeno ili međusobno učestvovali u procesu hidratacije cementa ponašajući se kao pucolanski materijali. Takođe, tokom hidratacije cementa teški metali su imobilizovani u kristalnoj strukturi novoformiranih minerala cementa. Eksperimenti sa adsorpcijom pokazali su da su bentonit i zeolit efikasni adsorbenti za jone  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ .

## 18. ZAKLJUČAK

Razvijene su tri metode za hemijsku analizu građevinskih materijala:

- metoda za kvantifikaciju Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti i P kao glavnih elemenata, i Cr, Zn, Cu, As, Ni, Pb, Sr i Mn kao elemenata u tragovima u cementnim vezivima sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita pomoću EDXRF tehnike.
- kvantifikacija As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn u eluatima cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita pomoću EDXRF tehnike.
- kvantifikacija 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, , Zn , Pb, Bi, Si, Zr, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatima letećeg pepela, veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela, pomoću ICP-OES tehnike.

Sve tri metode su validovane i razvijene za netipične višekomponentne materijale (cementna veziva sa dodatkom pepela, bentonita i zeolita, i njihovi eluati). Upotrebljena je eksperimentalna interna laboratorijska strategija za razvoj svih validacionih parametra. Svi validacioni parametri su proračunati hemometrijskim statističkim jednačinama, uključujući i merne nesigurnosti.

Robusnost kao validacioni parametar je za metodu ispitivanja cementnih veziva sa dodatkom letećeg pepela, zeolita i bentonita pomoću EDXRF tehnike prvi put procenjen preko Youdenovog testa, dok je hemometrijskim tehnikama PCA i CA procenjena robusnost kod metode EDXRF tehnike za ispitivanje eluata dobijenih izluživanjem cementnih veziva sa dodatkom pepela, bentonita i zeolita.

Rezultati metoda ICP-OES tehnike za kvantifikacija 35 elemenata (Al, V, Cd, So, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn , Pb, Bi, Si, Zr, As, Se, Sb, Sn, Ti, Ba, B, Ag, Mg, Ca, K, Na, S, P, Ga, In, Li) u eluatima letećeg pepela, veziva i maltera sa dodatkom letećeg pepela su pomoću PCA i CA analiza potvrdili teorijska saznanja o procesu imobilizacije teških metala u cementnim matriksima.

Regresionom korelacionom analizom su svi rezultati ispitivanja dobijeni metodom EDXRF upoređeni i potvrđeni korelacijom sa rezultatima ICP-OES metode.



Ekološka prihvatljivost materijala je potvrđena adsorpcionim eksperimentima, čime je dokazano da su zeolit i bentonit dobri adsorbensi. Testovi luženja su pokazali i potvrdili da je proces hidratacije u cementnim vezivima ključan za imobilizaciju teških metala.

Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom su izvedena na osnovu trenutnih svetskih trendova i praćenjem najnovijih istraživanja i dostignuća objavljenih u savremenoj literaturi. Veza između saznanja iz oblasti građevinarstva, analitičke hemije i hemije životne sredine koja je primenjena u ovom radu se može koristiti kao osnova za dalja istraživanja za razvoj, optimizaciju i ispitivanje novih građevinskih materijala, što je zbog ekonomskog i ekološkog značaja jako važno za savremeno društvo.

## VI LITERATURA

- [1] S. Živković, D. Jevtić, V. Radonjanin, Istraživanja na području materijala i njihove primene, *Materijali i konstrukcije* 4 (2005) 9–24
- [2] M. Muravljov, D. Jevtić, Istraživanja na području materijala i njihove primene, *Materijali i konstrukcije* 45 (2002) 11–15
- [3] M. Muravljov, *Građevinski materijali*, Građevinski fakultet, Beograd (1995)
- [4] H. Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press. Academic Press, London (1990)
- [5] I. Odler, Hydration, setting and hardening of portland cement. In: *Lea's Chemistry of cement and concrete* (Hewlett, P. C., ed.). Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann (2004) 241–243
- [6] J. Bullard, H. Jennings, R. Livingston, A. Nonat, G. Scherer, J. Schweitzer, K. Scrivener, J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research* 41 (12) (2011), 1208–1223
- [7] P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1092–1105
- [8] K. Scrivener, P. Juilland, P. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 78 (2005) 38–56
- [9] B. Ilić, Uticaj termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline na mehanička svojstva i strukturu cementnih kompozita, *Doktorska disertacija*, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2016)
- [10] C. Maierhofer, Non-destructive testing of concrete material properties and concrete structures, *Cement and Concrete Composites*, 28(4) (2006) 297–299
- [11] N. Msinjili, N. Vogler, P. Sturm, M. Neubert, H. Schröder, H. Kühne, K. Hüniger, G. Gluth, Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars, *Construction and Building Materials* 266 (2021) 120990
- [12] G. Thankam and N. Renganathan, Ideal supplementary cementing material – Metakaolin: A review, *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 11(1) (2020) 58–65
- [13] A. Terzić, N. Mijatović, Lj. Miličić, Z. Radojević, Svojstva i performanse maltera sa dodatkom primarnih i sekundarnih mineralnih sirovina u cilju zamene cementnog veziva, *TEHNIKA –NOVI MATERIJALI* 27 (4) (2018) 470–476
- [14] P. Chindapasirt, S. Homwuttiwong, V. Sirivivatnanon. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1087–1092
- [15] H. Wang, P. Hou, Q. Li, S. Adu-Amankwah, H. Chen, N. Xie, P. Zhao, Y. Huang, S. Wang, X. Cheng, Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement, *Construction and Building Materials* 282 (2021) 122648
- [16] M. Hey, Studies on the zeolites: I. General review. *Mineralogical Magazine* 22 (1930) 422–437
- [17] M. Mihajlović-Kostić, Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora na prirodnom i modifikovanom zeolitu, *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2016)

- [18] M. Sheppard, R. Tillmanns, G. Vezzalini, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, *The Canadian Mineralogist* 35 (1997) 1571–1606
- [19] L. Hortigüela, A. Pinar, J. Pariente, T. Sani, Y. Chebude, I. Díaz, Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluoridation ability, *Microporous and Mesoporous Materials* 193 (2014) 93–102
- [20] C. Luo, Z. Tian, B. Yang, L. Zhang, S. Yan, Manganese dioxide/ iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal, *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 256–265
- [21] J. Majstorović – Necković, Mogućnost korišćenja domaćeg zeolita za sintezu vatrostalnog materijala povišene termostabilnosti, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2015)
- [22] C. Colella, W. Wise, The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals, *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 4–10
- [23] S. Kaufhold, M. Ploetze, M. Klinkenberg, R. Dohrmann, Density and porosity of bentonites, *Journal of Porous Materials* 20 (2013) 191–208
- [24] D.Koch, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls, *Applied Clay Science* 21 (1-2) (2002) 1–11
- [25] R. Grim, N. Guven, Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses 24 (1978) 1–3
- [26] S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu, Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *Applied Clay Science* 43 (2009) 164–171
- [27] C. Weaver, *Clays, Muds, and Shales*, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [28] H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite Sepiolite and Common Clays*, Elsevier, Amsterdam (2007)
- [29] S. Afzal, K. Shahzada, M. Fahad, S. Saeed, M. Ashraf, Assessment of early-age autogenous shrinkage strains in concrete using bentonite clay as internal curing technique, *Construction and building materials* 66 (2014) 403–409
- [30] H. Kang, S. Park, Y. Jang, J. Kim, Studies on adsorption of heavy metals with zeolite and bentonite, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 21(1) (2008) 45–56
- [31] S. Andrejkovicova, C. Alves, A. Velosa, F. Rocha, Bentonite as a natural additive for lime and lime–metakaolin mortars used for restoration of adobe buildings, *Cement and Concrete Composites* 60 (2015) 99–110
- [32] N. Jović-Jovičić, Sinteza, karakterizacija i sorpciona svojstva bentonita modifikovanih tetraalkilamonijum jonima, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2016)
- [33] A. Meawad, D. Bojinova, Y. Pelovski, An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes, *Waste Manage.* 30 (2010) 2548–2559
- [34] J. Tishmack, Bulk chemical and mineral characteristics of coal combustion by-products (CBB), *Proceedings of Coal Combustion By-Products Associated with Coal Mining – Interactive Forum* (1996) 13–20
- [35] W. Tangchirapat, T. Saeting, C. Jaturapitakkul, K. Kiattikomol, A. Siripanichgorn, Use of waste ash from palm oil industry in concrete, *Waste Management* 27 (2007) 81–88

- [36] M. Singh, M. Garg, Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes, *Cement and Concrete Research* 29(3) (1999) 309–314
- [37] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*. 36 (3) (2010) 327–363
- [38] W. Roy, R. Thiery, R. Schuller and J. Suloway, Coal fly ash: a review of the literature and proposed classification system with emphasis on environmental impacts, *Environmental geology Notes* (1981) 1–78
- [39] A. Sarkar, R. Rano, G. Udaybhanu and A. Basu, A comprehensive characterisation of fly ash from a thermal power plant in Eastern India, *Fuel Processing Technology* 87 (3) (2006) 259–277
- [40] W. Daniels, B. Stewart, K. Haering, C. Zipper, The potential for beneficial reuse of coal fly ash in Southwest Virginia mining environments, Virginia cooperative extension, knowledge for the common wealth (2002)
- [41] J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances* 27 (2009) 195–226
- [42] A. Fernández, M. Ternero, F. Barragán, J. Jiménez, An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation, *Chemosphere-Global Change Science* 300 (2000) 123–136
- [43] Ö. Özden, T. Dögeroglu, S. Kara, Assessment of ambient air quality in Eskisehir, Turkey, *Environment International* 34 (2008) 678–687
- [44] S. Yadav, V. Rajamani, Air quality and trace metal chemistry of different size fractions of aerosols in NNW India-implications for source diversity, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 698–712
- [45] J. Shparyk, V. Parpan, Heavy metal pollution and forest health in the Carpathians, *Environmental Pollution* 130 (2004) 55–63
- [46] WHO (World Health Organization), Herbal medicines, Geneva 16 (2) (2002) 115–118
- [47] L. Zeyuan, Y. Yang, L. Ming, Z. Jia, S. Fucheng, H. Xin, Z. Jizhi, Q. Guangren: Comprehension of heavy metal stability in municipal solid waste incineration fly ash with its compositional variety: A quick prediction case of leaching potential, *Waste Management* 84 (2019) 329–339
- [48] A. Terzic, N. Đordjevic, M. Mitric, S. Markovic, K. Đordjevic K, V. Pavlović, Sintering of fly ash based composites with zeolite and bentonite addition for application in construction materials, *Science of Sintering* 49 (1) (2017) 23–37
- [49] S. Vassilev, R. Menendez, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues, *Fuel* 84 (7–8)(2005) 973–991
- [50] S. Marinović, Primena novih polimernih nanokompozitnih materijala sa glinom u prečišćavanju voda koje sadrže derivat fenola, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2015)
- [51] R. Yousef, B. El-Eswed, M. Alshaaer, F. Khalili, H. Khoury, The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymer products, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 379–387

- [52] H.Javadian, F. Ghorbani, H. Tayebi, S. Asl, Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Arabian Journal of Chemistry* 8 (2015) 837–849
- [53] S. Andrejkovičová, A. Sudagar, J. Rocha, C. Patinha, W. Hajjaji, E. Silva, A. Velosa, F. Rocha, The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers, *Applied Clay Science* 126 (2016) 141–152
- [54] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia *Applied Clay Science* 43 (2009) 33–40
- [55] T. Townsend, Y Jang, T.Tolaymat, *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida, Gainesville, Florida (2003)
- [56] SRPS EN 12457-4 – Karakterizacija otpada — Izluživanje — Ispitivanje usaglašenosti za izluživanje zrnastih otpadnih materijala i muljeva — Deo 4: Jednostepeno šaržno ispitivanje pri odnosu tečno—čvrsto od 10 L/kg za materijale sa veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja) (2008)
- [57] Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Službeni glasnik Republike Srbije, broj 56/2010 od 10.08. 2010 i 93/2019 od 26.12.2019
- [58] F. Jiao, L. Zhang, Z. Dong, T. Namioka, N. Yamada, Y Ninomiya, Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching behavior, *Fuel Processing Technology* 152 (2016) 108–115
- [59] M. Kumar, T. Bajpai, U. Dewangan, R. Tamrakar Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 70 (2015) 1–14
- [60] Waste Acceptance Criteria – Supercompactable Waste Treatment, W. S. C., London, [https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/690840/WasteAcceptanceCriteriaSupercompactableWSC-WAC-SUP.pdf](https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/690840/WasteAcceptanceCriteriaSupercompactableWSC-WAC-SUP.pdf) (2012)
- [61] T. Hemalatha, A. Ramaswamy, A review on fly ash characteristics – towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete, *Journal of Cleaner Production* 147 (2017) 546–559
- [62] Z. Giergiczny, A. Krol, Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 247–255
- [63] L. Swierczek, B. Cieslik, P. Konieczka, Challenges and opportunities related to the use of sewage sludge ash in cement-based building materials-A review, *Journal of Cleaner Production* 287 (2021) 125054
- [64] M. Vyšvaril, P. Bayer, Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes, *Procedia Engineering* 151 (2016) 162–169
- [65] R. Cesareo, Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua, *Nuclear Instruments and Methods B*, 211(2003)133–137
- [66] P. Bugarski, Priručnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca-opšti deo, knjiga I, Bor (1977)
- [67] P. Novak, *Atomska spektroskopija-tehnike i metode/analitička kemija 2*, Školska knjiga, Zagreb (2008)
- [68] J. Savić, M. Savić, *Osnovi analitičke hemije- klasične metode*, Svjetlost, Sarajevo (1990)
- [69] N. Radošević, *Hemijsko tehnološki priručnik 2 – Analitika*, Beograd (1986)

- [70] Z. Obradović, Rad sa zatvorenim izvorom jonizujućih zračenja-XRF i XRD, Institut za nuklearne nauke „Vinča” Centar za permanentno obrazovanje, Beograd (2011)
- [71] P. Brouwer, Theory of XRF, PANalytical, The Netherlands (2013)
- [72] XL3 Analyzer Version 7.0.1 User's Guide (2010)
- [73] Oxford Instruments, ED2000 Operator's Manual, London (1988)
- [74] L. Lajunen, P. Peramaki, Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission, Royal Society of Chemistry (2004)
- [75] Z. Hu, S. Hu, S. Gao, Y. Liu, S. Lin, Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 59(9) (2004)1463–1470
- [76] J. Dean, Practical inductively coupled plasma spectroscopy, Wiley (2005)
- [77] A. Meche, M. Martins, B. Lofrano, C. Hardaway, M. Merchant, L. Verdade, Determination of heavy metals by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil, Microchemical Journal 94 (2) (2010) 171–174
- [78] A. Goldwasser, J. Mermet, Contribution of the charge-transfer process to the excitation mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 41 (7) (1986) 725–739
- [79] S. Hill, Inductively coupled plasma spectrometry and its applications, Wiley–Blackwell (2008)
- [80] J. Mermet, Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP–atomic emission spectrometry?, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 20(1) (2004) 11–16
- [81] B. Charles and J. Kenneth, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer (1997)
- [82] M. Rajković, M. Mitrović, S. Antić-Mladenović, Obezbeđenje poverenja u kvalitet rezultata hemijskih metoda ispitivanja, Zaštita Materijala 60 (4) (2019) 342–359
- [83] EURACHEM, The fitness for purpose of analytical methods, Eurachem LGC, Teddington, England (1998)
- [84] A. Perić Grujić, Osnovi hemometrije, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2012)
- [85] M. Pucarević, Instrumentalne metode analize u upravljanju životnom sredinom u poljoprivredi, Educons, Fakultet zaštite životne sredine, Sremska Kamenica (2019)
- [86] NORDTEST, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental Laboratories, Version 3.1. (2012)
- [87] D. Velimirović, Optimizacija, validacija i primena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet departman za hemiju, Univerzitet u Nišu, Niš (2013)
- [88] N. Kostić, M. Rakićević, Interna kontrola kvaliteta u laboratorijama, Savez hemijskih inženjera Srbije, Beograd (2010)
- [89] D. Živojinović, Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2013)
- [90] G. Box, A general distribution theory for a class of likelihood criteria, Biometrika 36 (1949) 317–346
- [91] D. Massart, B. Vandeginste, L. Buydens, S. Jong, P. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A, Elsevier, Amsterdam (1997)
- [92] B. Lavine, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wiley, Chichester (2000)

- [93] Ž. Jović, Hemometrijski pristup u razvoju HPLC/UV i HPLC/MS metoda za određivanje i ispitivanje stabilnosti torasemida i nečistoća, doktorska disertacija, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2013)
- [94] I. Yuksel, T. Bilir, O. Ozkan, Durability of concrete incorporating non-ground blast furnace slag and bottom ash as fine aggregate, *Building and Environment* 42 (2007) 2651–2659.
- [95] A. Terzić, L. Pezo, Lj. Andrić, V. Pavlović, V. Mitić, Optimization of bentonite clay mechano-chemical activation using artificial neural network modeling, *Ceramics International*, 43 (2) (2017) 2549–2562
- [96] Y. Ke, A. Ashiq, L. Grzegorz, Environmental perspectives of recycling various combustion ashes in cement production - a review, *Waste Management* 78 (2018) 401–416
- [97] D. Nagrockiene, G. Girskas, Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition, *Construction and Building Materials*, 113 (2016) 964–969
- [98] B. Rhimi, M. Mhamdi, A. Ghorbel, V. Kalevaru, A. Martin, M. Cadenas, A Ruiz A, Ammoxidation of ethylene to acetonitrile over vanadium and molybdenum supported zeolite catalysts prepared by solidstate ion exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416 (2016) 127–139
- [99] E. Uzunova, H. Mikosch, J. Hafner, Theoretical study of transition metal cation exchanged zeolites: interaction with NO, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 912 (2009) 88–94
- [100] C. García-Florentino, M. Maguregui, E. Marguá, L. Torrent, I. Queralt, J. Manuel Madariaga, Development of total reflection X-ray fluorescence spectrometry quantitative methodologies for elemental characterization of building materials and their degradation products, *Spectrochim. acta Part B*. 143 (2018) 18–25
- [101] C. García-Florentino, M. Maguregui, E. Marguá, I. Queralt, J. Carrero, J. Madariaga, Development of X-ray fluorescence quantitative methodologies to analyze aqueous and acid extracts from building materials belonging to cultural heritage, *Analytical Chemistry* 89 (2017) 4246–4254
- [102] ASTM, C114–18, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, ASTM International, West Conshohocken, PA (2018)
- [103] O. Wah-Law, L. Lam, S. Fai-Luk, Analysis of cement and cement raw meal by atomic absorption spectrophotometry using a new fusion agent, *Talanta* 42 (1995) 1265–1271
- [104] M. Elfaham, U. Eldemerdash, Advanced analyses of solid waste raw materials from cement plant using dual spectroscopy techniques towards co-processing, *Optics & Laser Technology* 111 (2019) 338–346
- [105] D. Knotter, Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 4345–4351
- [106] Y. Fiamegos, M. Beatriz, Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfillment of performance criteria, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 150 (2018) 59–66
- [107] L. Perring, M. Nicolas, D. Andrey, C. Fragniere Rime, J. Richoz-Payot, S. Dubascoux, E. Poitevin, Development and validation of an ED-XRF method for the fast quantification of mineral elements in dry pet food samples, *Food Analytical Methods* 10 (2017) 1469–1478
- [108] L. Perring, A. Tschopp, Determination of ash content of milk-based powders by energy dispersive X-ray fluorescence, *Microchemical Journal* 145 (2019) 162–167

- [109] D. Andrey, J. Dufrier, L. Perring, Analytical capabilities of energy dispersive X-ray fluorescence for the direct quantification of iron in cocoa powder and powdered cocoa drink, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 148 (2018) 137–142
- [110] L. Perring, D. Andrey, Multi-elemental ED-XRF determination in dehydrated bouillon and sauce base products, *Food Analytical Methods* 11 (2018) 148–160
- [111] M. Hepp, I. James, Application of high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to the determination of trace levels of As, Hg, and Pb in certifiable color additives, *X-Ray Spectrometry* 45 (2016) 330–338
- [112] R. Milani, M. Morgano, S. Cadore, A simple and reliable method to determine 16 trace elements by ICP-OES in ready to drink beverages, *Food Analytical Methods* 11 (2018) 1763–1772
- [113] M. Bouchard, J. Anzelmo, S. Rivard, A. Seyfarth, Global cement and raw materials fusion/XRF analytical solution, *Advances in X-ray Analysis* 53 (2009) 263–279
- [114] D. Živojinović, V. Rajaković-Ognjanović, A. Onjia, Lj. Rajaković, Spatial variations in the distribution of trace ionic impurities in the water–steam cycle in a thermal power plant based on a multivariate statistical approach, *Central European Journal of Chemistry*, 11 (9) (2013) 1456–1470
- [115] I. Janotkova, L. Prokes, T. Vaculovic, M. Hola, J. Pinkas, I. Steffan, V. Kuban, V. Kanicky Comparison of inductively coupled plasma optical emission spectrometry, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in the elemental analysis of agricultural soils, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (12) (2013) 1940–1948
- [116] A. Michałowska, P. Niedzielski, L. Kozak, M. Teska, K. Jakubowski, M. Żółkiewskic, Archaeometrical studies of prehistoric pottery using portable ED-XRF, *Measurement* 159 (2020), 107758
- [117] A. Terzić, L. Pezo, Lj. Andrić, Chemometric assessment of mechano-chemically activated zeolites for application in the construction composites, *Composites Part B: Engineering* 109 (2017) 30–44
- [118] A. Terzić, L. Pezo, N. Mijatović, J. Stojanović, M. Kragović, Lj. Miličić, Lj. Andrić, The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement based binders, *Construction and Building Materials* 180 (2018) 199–210
- [119] A. Terzić, L. Pezo, Lj. Miličić, N. Mijatović, Z. Radojević, D. Radulović, Lj. Andrić, Thermal and mechanical behavior of composite mortars containing natural sorptive clays and fly ash, *Science of Sintering* 51 (2019) 39–56
- [120] D. Radulović, A. Terzić, L. Pezo, L. Andrić, I. Grigorova, Chemometric study of limestone physico-chemical properties and thermal behavior for application in construction composites, *Science of Sintering* 49 (2017) 247–261
- [121] D. Lino Ávila, S. Oliveira Souza, M. Graças Korna, A. Pessoa, R. Araujo, Analysis of children modelling clay (toy) using inductively coupled plasma-based methods, *Talanta* 188 (2018) 273–281
- [122] C. Kuharic, W. Cole, FPXRF, EDXRF and ICP comparison of Pb contaminated soils from Leadville, Colorado, *Advances in X-ray Analysis* 38 (1995) 725–729



- [123] K. Chojnacka, M. Samoraj, I. Tuhy, M. Michalak, M. Mikulewicz Mironiuk, Using XRF and ICP-OES in biosorption studies, *Molecules* 23 (2018) 2076
- [124] M. Harper, B. Pacolay, P. Hintz, M. Andrew, A comparison of portable XRF and ICP-OES analysis for lead on air filter samples from a lead ore concentrator mill and a lead-acid battery recycler, *Journal of Environmental Monitoring* 8 (2006) 384–392
- [125] C. Kilbride, J. Poole, T. Hutchings, A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP–OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses, *Environmental Pollution* 1432 (2006) 16–23
- [126] P.Coetzee, R. Hoffmann, K. Speer, H. Lieser, Comparison of trace element determination in powdered soil and grass samples by energy-dispersive XRF and by ICP-AES, *Journal of Analytical Chemistry* 323 (1986) 254–256
- [127] M. Donaisa, M. Alraisa, K. Konomia, D. Georgeb, W.Ramundtc, E.Smith, Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry characterization of wall mortars with principal component analysis: Phasing and ex situ versus in situ sampling, *Journal of Cultural Heritage* 43 (2020) 90–97
- [128] M. Donais, D. George, Using portable XRF to aid in phasing, locus comparisons, and material homogeneity assessment at an archaeological excavation, *Handheld XRF for Art and Archaeology*, Leuven University Press, Leuven (2012) 349–377
- [129] M.Donais, B.Duncan, D.George, C.Bizzarri, Comparisons of ancient mortars and hydraulic cement sthrough in-situ analyses by portable X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrometry* 39 (2010 )146–153
- [130] M.Donais, B.Duncan, S.Wojtas, A.Desmond, D.George, Differentiation of hypocaust and floortiles at Coriglia, Castel Viscardo (Umbria, Italy )using principal component analysis (PCA) and portable X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, *Applied Spectroscopy* 66 (2012) 1005–1012
- [131] M. Donais, D.George, B.Duncan, S.Wojtas, A.Daigle, Evaluation of data process in gand analysis approaches for frescopigments by portable X-ray fluorescence spectrometry and portable Raman spectroscopy, *Analytical Methods* 3 (2011) 1061–1071
- [132] D. Desrochesa, L. Bédarda, S. Lemieuxb, K. Esbensen, Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting, *Minerals Engineering* 126 (2018) 36–43
- [133] P. Athiraya, M. Sudhakara, M. Tiwaric, S. Narendranatha, G. Lodhac, S. Debc, P. Sreekumard, S. Dash, Experimental validation of XRF inversion code for Chandrayaan-1, *Planetary and Space Science* 89 (2013) 183–187
- [134] P. Amaroa, J. P. Santosa, A. Samoucoa, R. Adãoa, L. S. Martinsa, S. Weberb, S. Tashenovb, M. L. Carvalhoa, S. Pessanha, Validation of the Geant 4 Monte Carlo package for X-ray fluorescence spectroscopy in triaxial geometry, *Spectrochimica Acta Part B* 130 (2017) 60–66
- [135] I. Liritzisa, V. Xanthopouloud, E. Palamarae, I. Papageorgioug, I. Iliopoulod, N. Zachariase, A. Vafiadou, A. G. Karydasg, Characterization and provenance of ceramic artifacts and local clays from Late Mycenaean Kastrouli (Greece) by means of p-XRF screening and statistical analysis, *Journal of Cultural Heritage* 46 (2020) 61–81

- [136] E. Chuparina, V. Chubarov, L. Paradina, A comparative determination of major components in coal power plant wastes by wavelength dispersive X-ray fluorescence using pellet and fused bead specimens, *Applied Radiation and Isotopes* 152 (2019) 162–167
- [137] Y. Yip, W. Tong, Assessing laboratory performance in intercomparisons for inorganic analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (11) (2009) 1276–1294
- [138] T. Venelinov, A. Sahuquillo, Optimizing the uses and the costs of reference materials in analytical laboratories, *Trends in Analytical Chemistry*, 25 (5) (2006) 528–533
- [139] G. Mike, S. Daniel, W. Paul, D. Sue, E. Hywel, Comparison of traditional and multivariate calibration techniques applied to complex matrices using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (2000) 967–972
- [140] S. Zhoua, Z. Yuanb, Q. Chenga, Z. Zhanga, J. Yang, *Environmental Pollution* 243 (2018) 1325
- [141] E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontas, M. Hidalgo, I. Queralt, *Applied Spectroscopy Reviews* 45 (3) (2010) 179
- [142] D. Pearsona, S. Chakrabortyb, B. Duda, B. Lic, D. Weindorfa, S. Debd, E. Brevike, D. Rayf, Water analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Hydrology* 544 (2017) 172
- [143] M. Thompson, S. Ellison, R. Wood, The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical report), *Pure and Applied Chemistry* 78 (2006) 145–196
- [144] V. Barwick, S. Ellison, E. Gjengedal, B. Magnusson, O. Molinier, M. Patriarca, L. Sibbesen, N. Vanlaethem, I. Vercauteren, Method validation in analytical sciences: discussions on current practice and future challenges, *Accreditation and Quality Assurance* 22 (2017) 253–263
- [145] A. Shrivastava, V.B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chronicles of Young Scientists* 2 (2011) 21–25
- [146] W. Bich, Revision of the “guide to the expression of uncertainty in measurement”. Why and how, *Metrologia* 51 (2014) 155–158
- [147] T. Näykki, A. Virtanen, L. Kaukonen, B. Magnusson, T. Väisänen, I. Leito, Application of the Nordtest method for real-time uncertainty estimation of on-line field measurement, *Environmental Monitoring and Assessment* 187 (2015) 630
- [148] International Organization for Standardization, Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100 (2008)
- [149] W. Youden, E. Steiner, *Statistical Manual of AOAC – Association of Official Analytical Chemistry*, AOAC-I, Washington (1975) 88
- [150] E. Karageorgou, V. Samanidou, Youden test application in robustness assays during method validation, *Journal of Chromatography A* 1353 (2014) 131–139
- [151] M. Thompson, Towards a unified model of errors in analytical measurement, *Analyst* 125 (11) (2000) 2020–2025
- [152] K. Chojnacka, M. Samoraj, I. Tuhy, M. Michalak, M. Mikulewicz Mironiuk, Using XRF and ICP-OES in biosorption studies, *Molecules* 23 (2018) 2076
- [153] G. Guild, J. Stangoulis, Non-matrix matched glass disk calibration standards improve XRF micronutrient analysis of wheat grain across five laboratories in India, *Frontiers in Plant Science* 7 (2016) 1–10

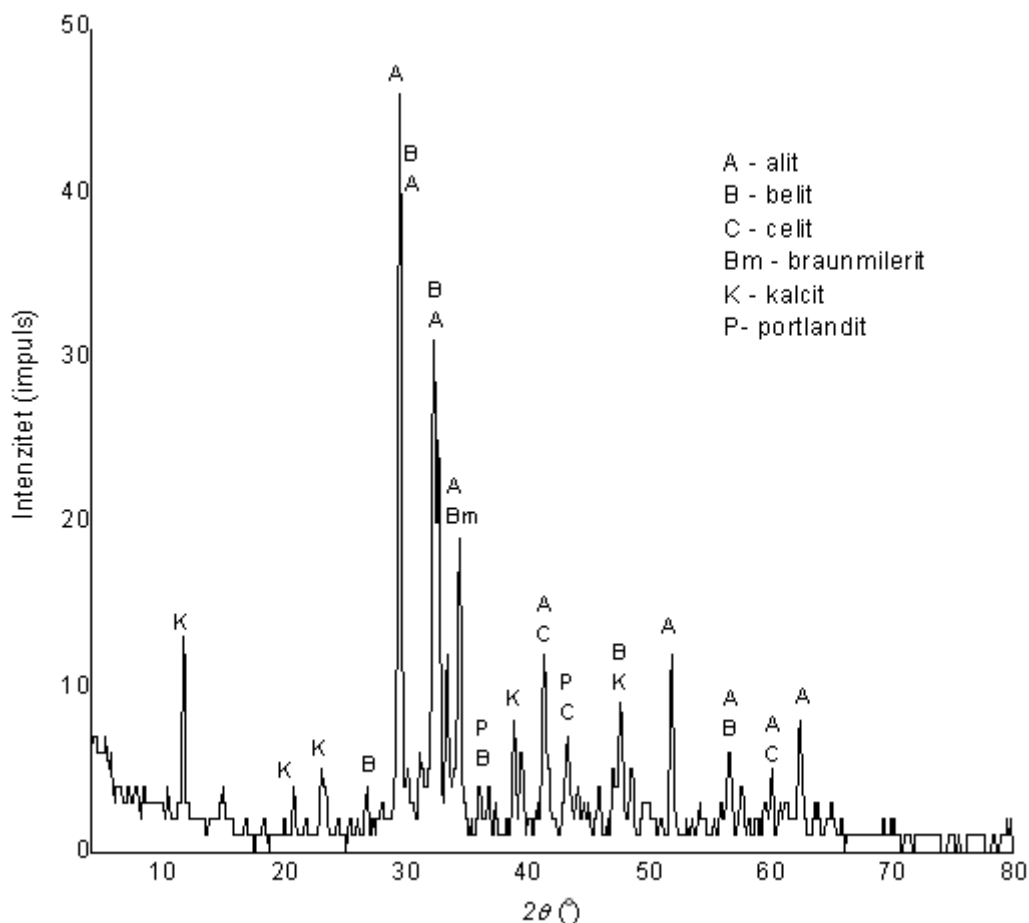
- [154] V. Barwicka, S. Wood, Achieving metrological traceability in chemical and bioanalytical measurement *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 785–799
- [155] D. Schiavo, L. Trevizan, E. Filho, J. Nóbrega, Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 544–548
- [156] K. Danzer, M. Otto, L.A. Currie, Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 2. Multispecies calibration (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 76(2004) 1215–1225
- [157] G. Mike, S. Daniel, W. Paul, D. Sue, E. Hywel, Comparison of traditional and multivariate calibration techniques applied to complex matrices using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 967–972
- [158] M. Raquel, M. Marcelo, C. Solange, A simple and reliable method to determine 16 trace elements by ICP OES in ready to drink beverages, *Food Analytical Methods* 11 (2018) 1763–1772
- [159] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, Nordtest report 537, Norway, Oslo, (2013)
- [160] S. Ellison, A. Williams, EURACHEM/CITAC Guide CG 4: Quantifying uncertainty in analytical measurement (2012)
- [161] Waste Acceptance Criteria–Supercompactable Waste Treatment, W. S. C., England, London (2012)
- [162] C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida, R. Yoshida, Hardening properties of cement mortar adding heavy metal compounds and solubility of heavy metal hardened mortar, *Cement and Concrete Research* 7 (1977) 283–290
- [163] C. Tashiro, J. Oba, and K. Akama, The Effect of Metal Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite, *Cement and Concrete Research* 9 (1979) 303–308
- [164] C. Tashiro, J. Oba, The effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{PbO}$  on the compressive strength an hydrates of hardened  $\text{C}_3\text{A}$  paste, *Cement and Concrete Research* 9 (1979) 253–258
- [165] C. Tashiro, K. Ikeda, Y. Inoue, 1994. Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method, *Cement and Concrete Research* 24 (1994) 1133–1139
- [166] I. Stepanova, Hardening of cement pastes in the presence of chloride of 3d Elements. *Journal of Applied Chemistry* 54 (1981) 885–889
- [167] N. Soni, A. Ganatra, Categorization of Several Clustering Algorithms from Different Perspective: A Review., *International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering* 2( 2012) 63–68
- [168] T. Brlek, L. Pezo, N. Voća, T. Krička, Đ. Vukmirović, R. Čolović, M. Bodroža-Solarov, Chemometric approach for assessing the quality of olive cake pellets, *Fuel Processing Technology* 116 (2013) 250–256
- [169] H. Abdi, L. Williams, Principal Component Analysis, *Computational Statistics* 2 (2010) 433–459
- [170] A. Iskander, E. Khald, A. Sheta Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite, *Annals of Agricultural Sciences* 56 (2011) 43–48

- [171] Q. Chen, Y. Tian, P. Li, C. Yan, Y. Pang, L. Zheng, H. Deng, W. Zhou, X. Meng (2017) Study on Shale Adsorption Equation Based on Monolayer Adsorption, Multilayer Adsorption, and Capillary Condensation, *Journal of Chemistry* 2017 (2017) 1–11
- [172] C. Futalan, C. Kan, M. Dalida, K. Hsien, C. Pascua, M. Wan, Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 528–536
- [173] B. Ahmadi, M. Shekarchi, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 134–141
- [174] R. Ylmén, U. Jäglid, B. Steenari, I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 433–439
- [175] C. Watson, K. Hane, D. Savage, S. Benbow, J. Cuevas, R. Fernandez, Reaction and diffusion of cementitious water in bentonite: results of blind modeling, *Applied Clay Science* 45 (2009) 54–69

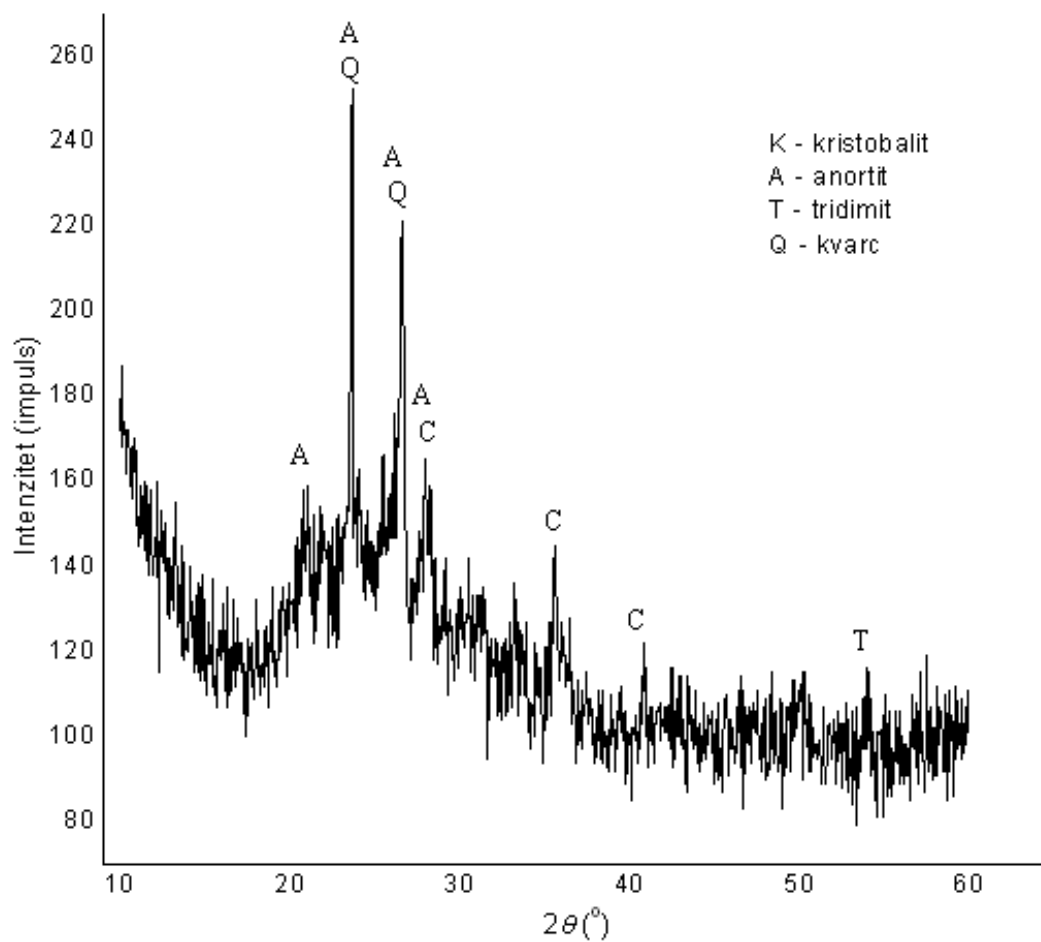
**Prilog 1****1. Mineraloški sastav polaznih komponenti za spravljanje cementnih veziva**

XRD metoda je korišćena za određivanje mineraloškog (faznog) sastava polaznih sirovina (zeolita, bentonita, cementa i pepela). XRD dijagrami su dobijeni pomoću Philips PV-1710 difraktometra koji poseduje automatsku Cu cev koja radi na 40 kV i 30 mA. Opseg  $2\theta$  Bragg-ovog ugla je od 4 do 65°, korak 1 s na svakih 0,02°. Analiza je sprovedena na sobnoj temperaturi na stacionarnom nosaču uzoraka.

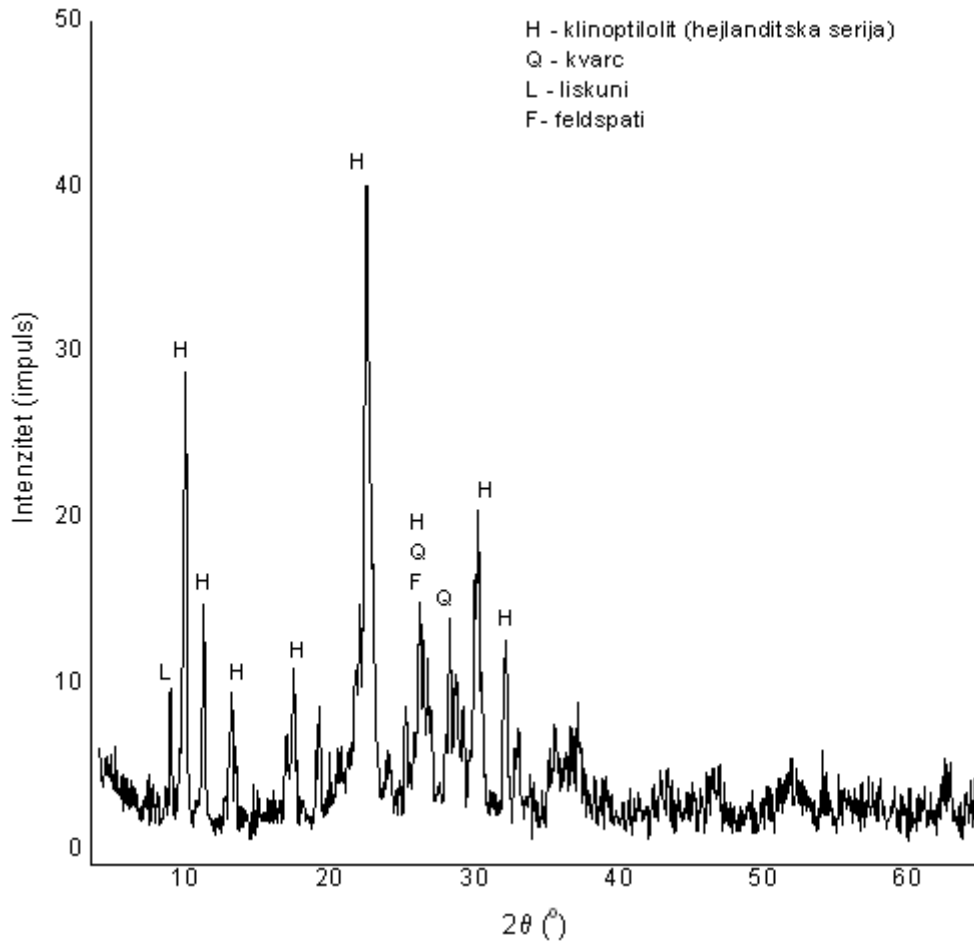
Na slikama od 1.1 do 1.4 dati su dijagrami polaznih sirovina (cement, pepeo, zeolite i bentonit)



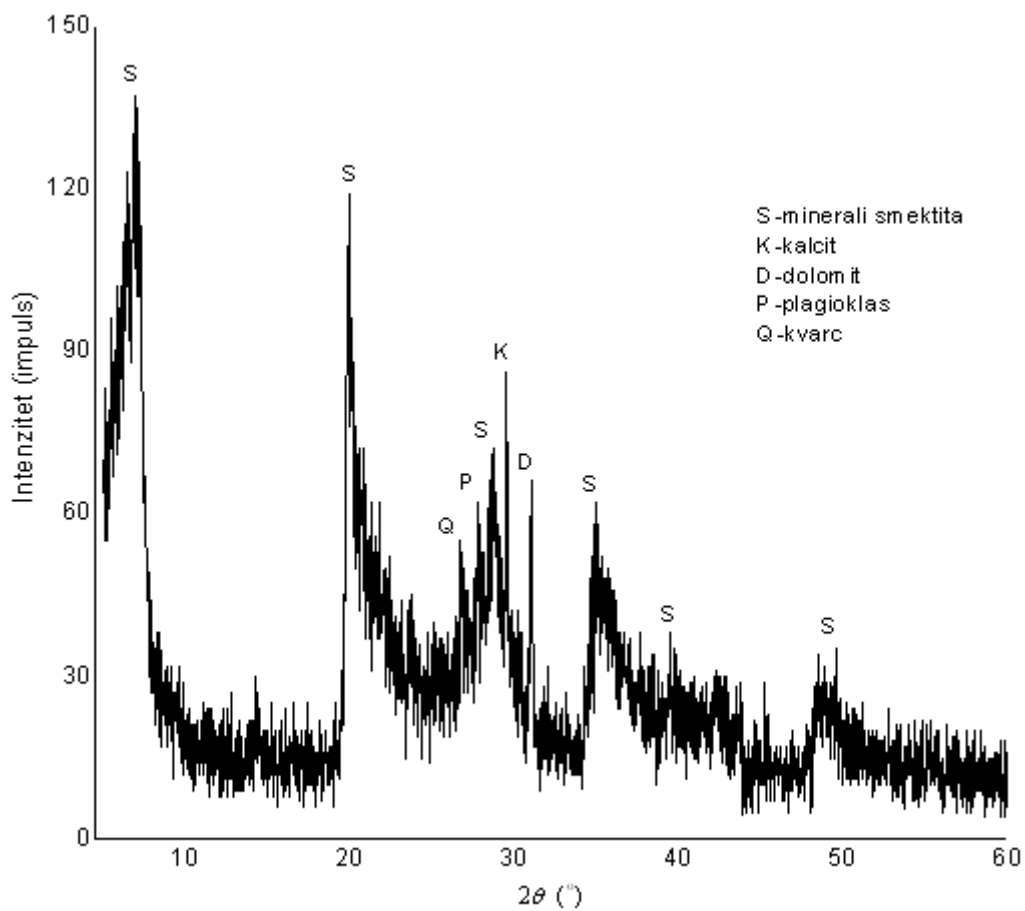
Slika 20. Difraktogram uzorka cementa



Slika 212. Difraktogram uzorka pepela



Slika 22. Difraktogram uzorka zeolita

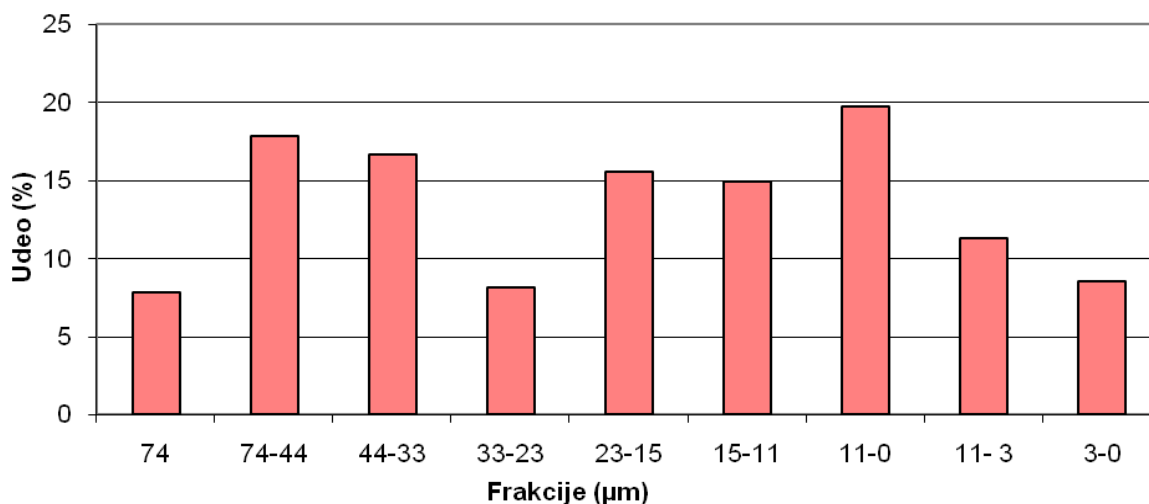


Slika 23 Difraktogram uzorka bentonita



## 2. Granulometrijska analiza polaznih komponenti za spravljanje cementnih veziva

Granulometrijski sastav cementa je prikazan histogramom (slika 1.5).

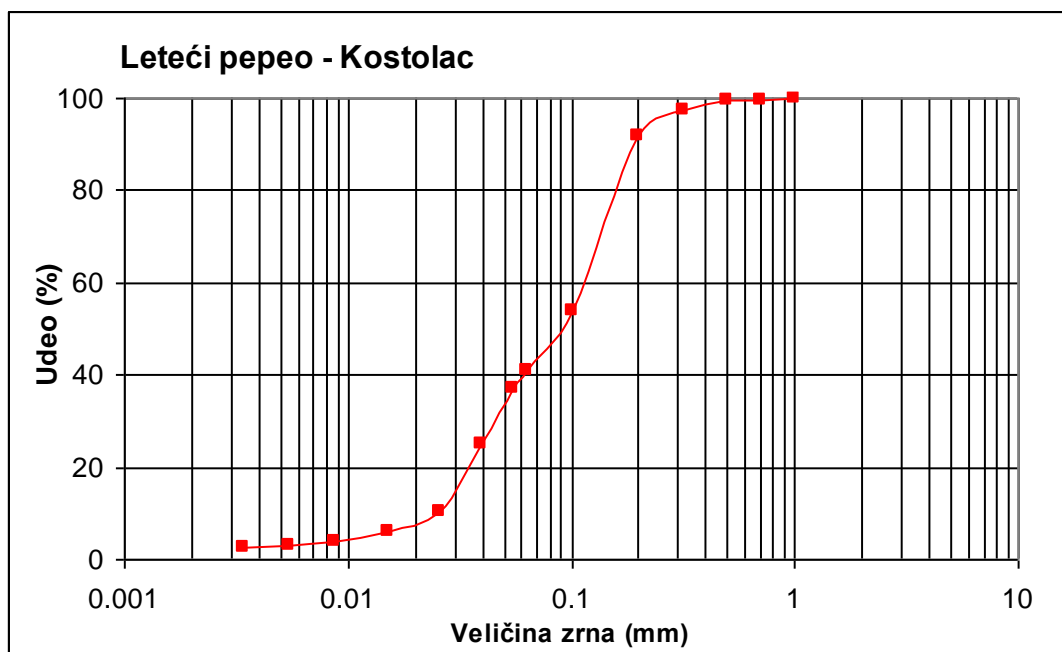


Slika 24 Granulometrijski sastav cementa CEM I 42,5 R

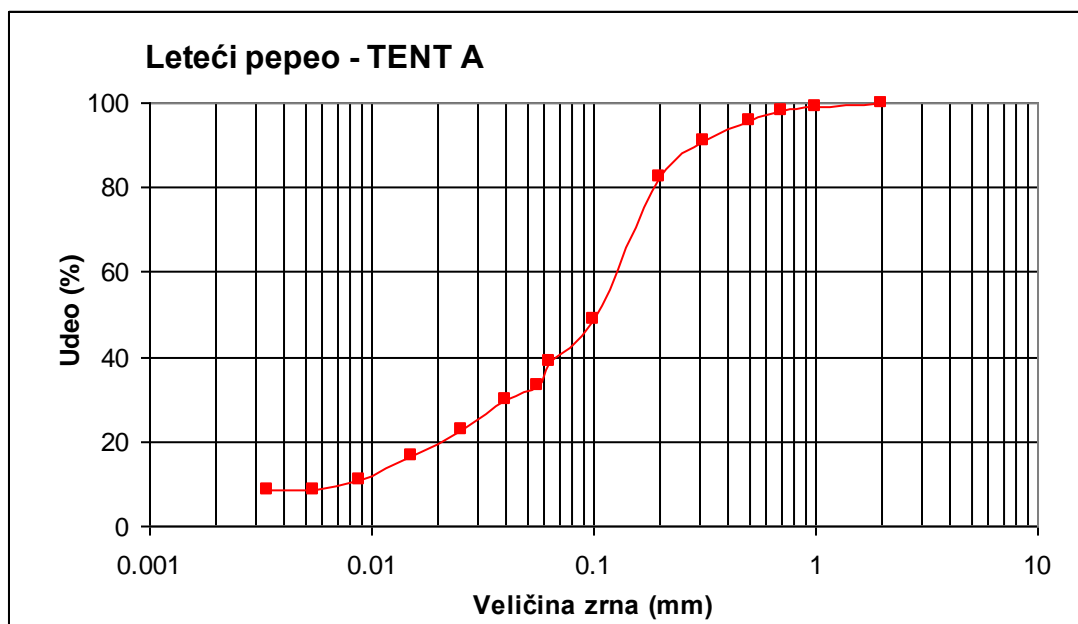
Zapreminska masa cementa CEM I 42,5 R je  $3,15 \text{ g/cm}^3$ , specifična površina  $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Na slikama od 1.6-1.9 dati su granulometrijski sastavi za pepele iz različitih termoelektrana (Kostolac, TENT A, TENT B i Kolubara).

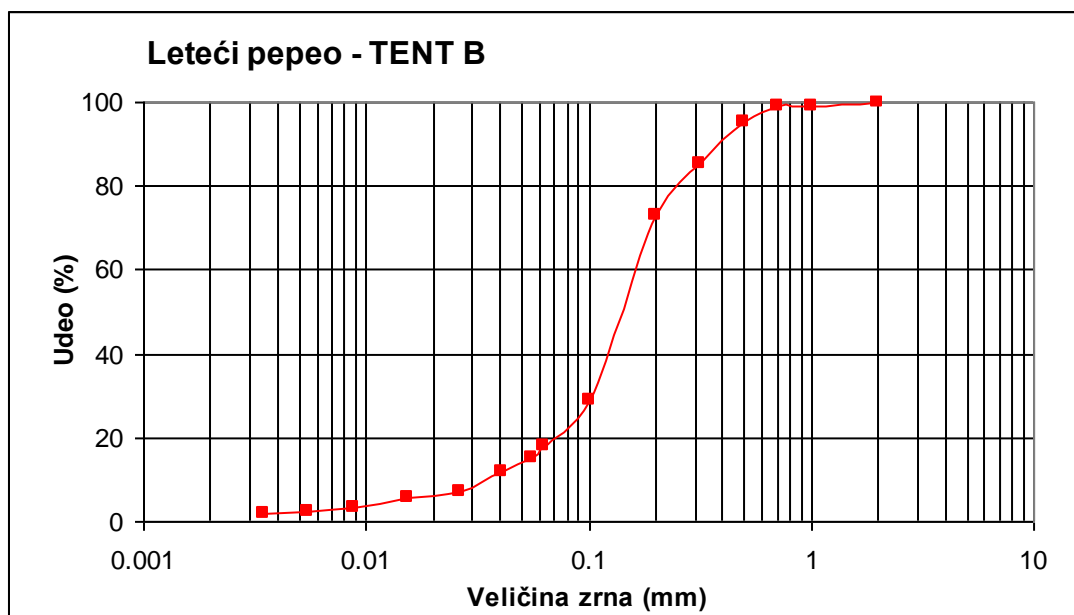
Specifična površina (ispitana BET metodom) uzoraka pepela iz TE Kostola, TE Kolubara, TENT A i TENT B bila je redom:  $4027$ ,  $4040$ ,  $4018$  i  $4015 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Zapremske mase uzoraka pepela iz TE Kostola, TE Kolubara, TENT A i TENT B (ispitane metodom datom u standardu SRPS B.C8.023) bile su redom:  $2,19$ ;  $2,18$ ;  $2,20$  i  $2,32 \text{ g/cm}^3$ .



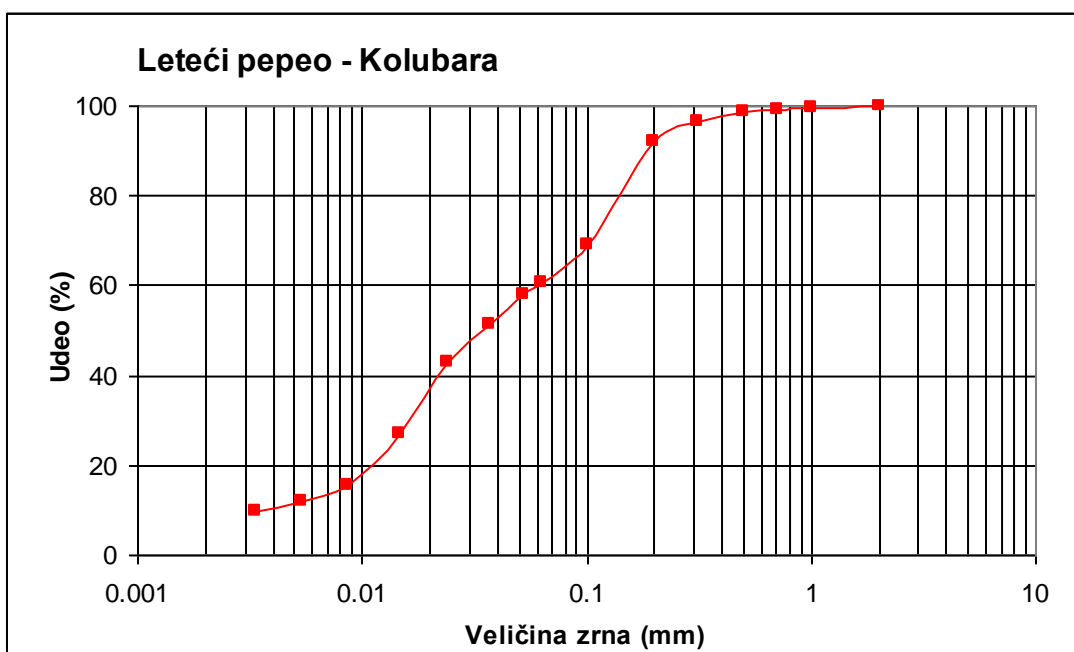
Slika 25 Granulometrijski sastav pepela iz TE Kostolac



Slika 26. Granulometrijski sastav pepela iz TENT A

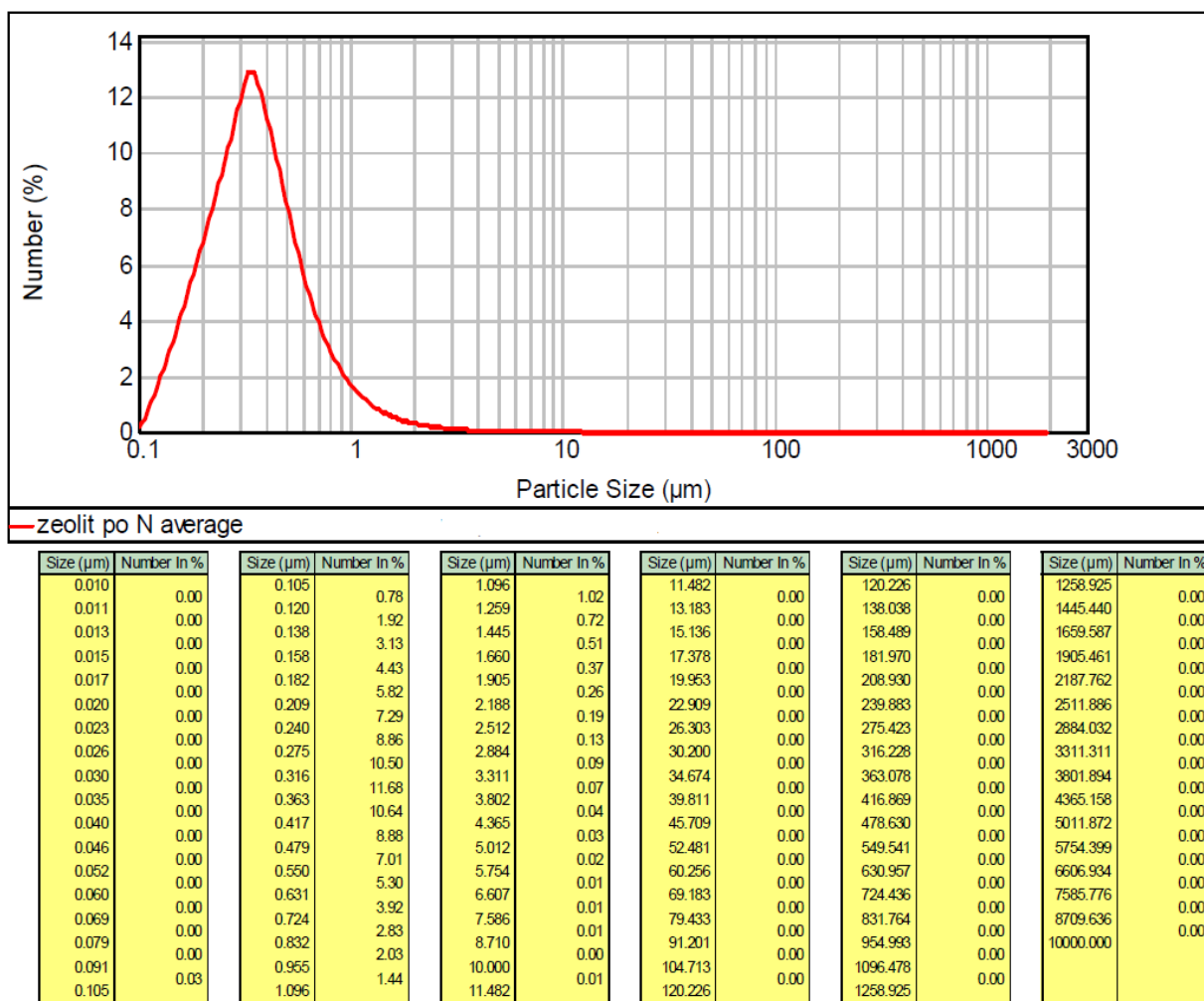


Slika 278. Granulometrijski sastav pepela iz TENT B

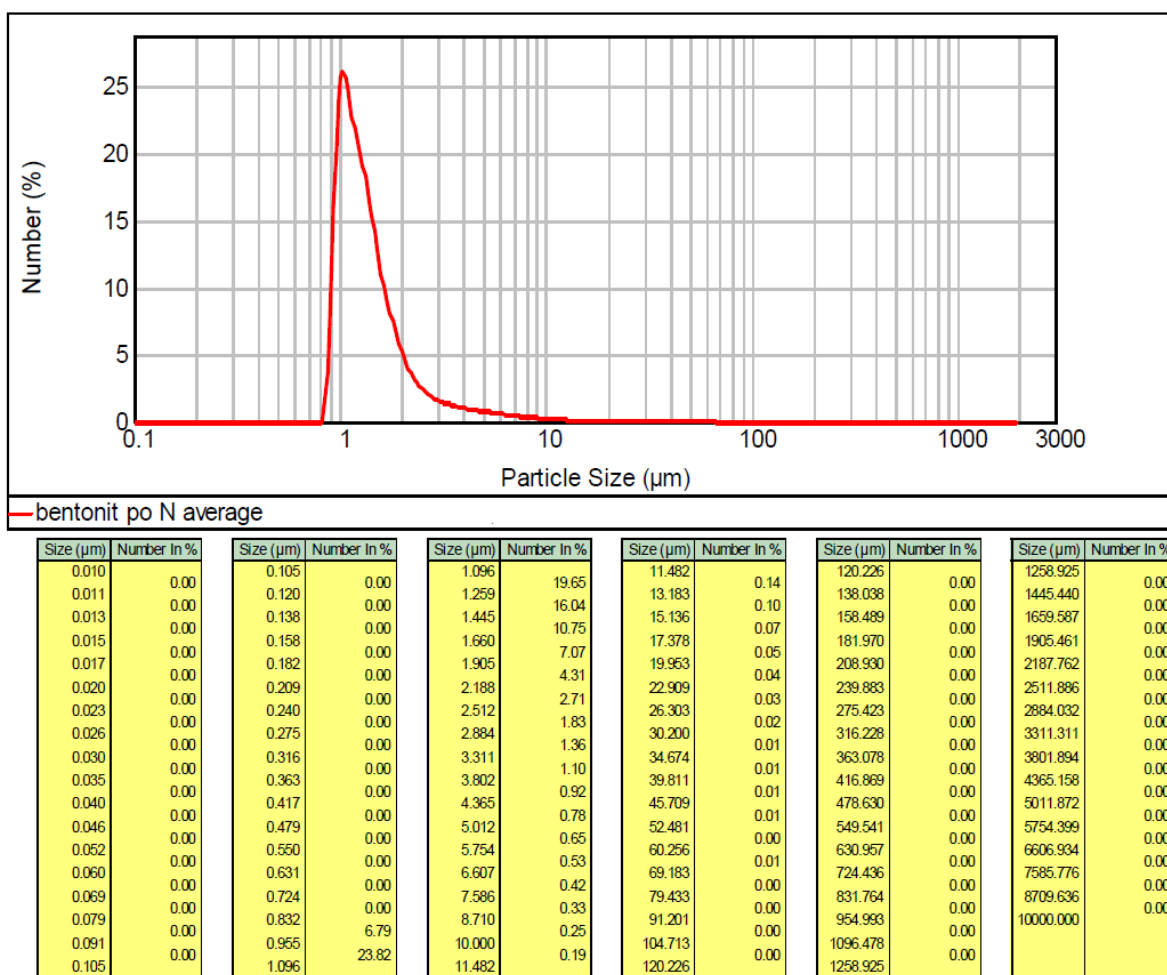


Slika 28. Granulometrijski sastav pepela iz TE Kolubara

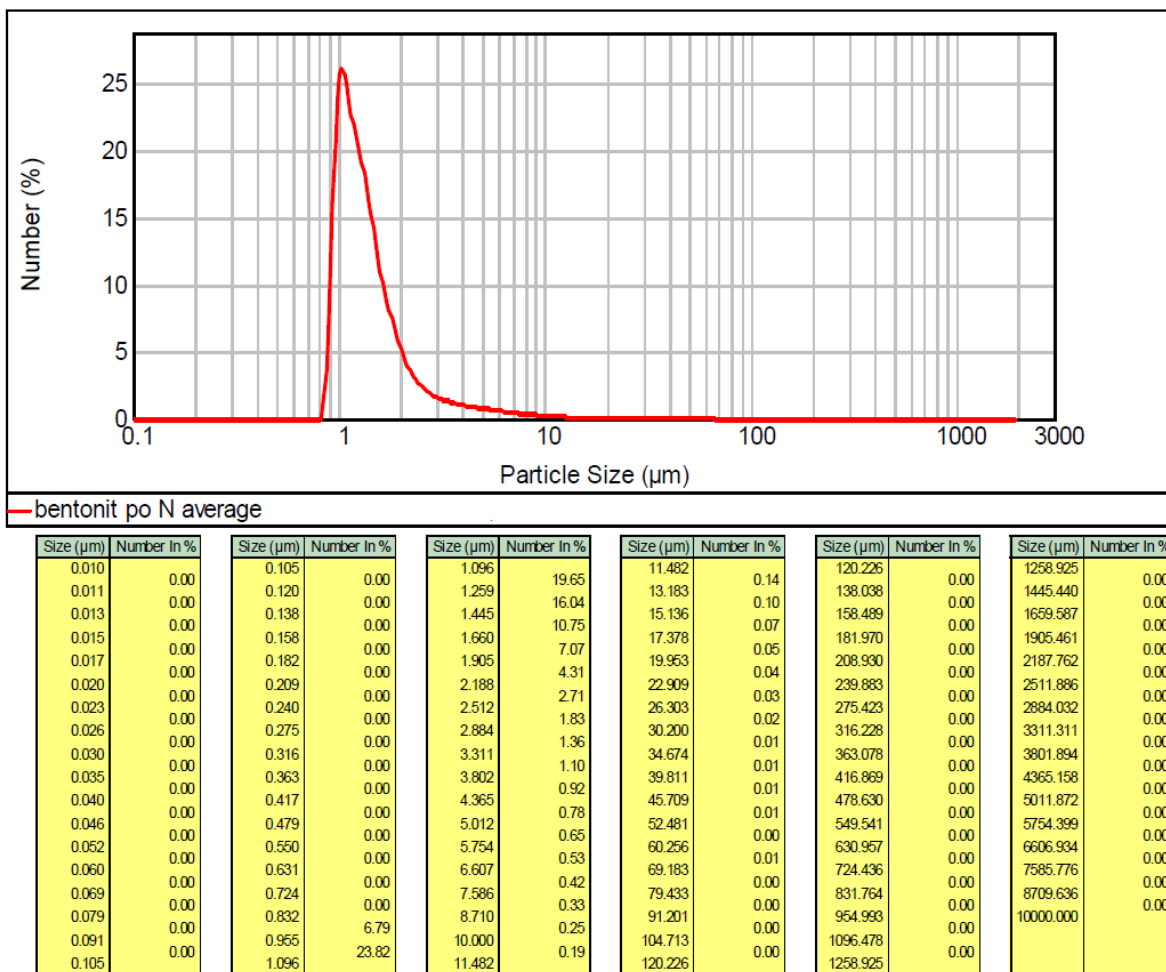
Raspodela veličine čestica uzorka zeolita i bentonita je određena pomoću optičkog sistema Mastersizer 2000 (koji može kontinualno da detektuje difraktovanu svetlost od  $0.01^\circ$  do  $130^\circ$ ). Ovim sistemom se rutinski mogu okarakterisati raspodele veličina čestica u širokom opsegu od  $0.02 \mu\text{m}$  do  $2000 \mu\text{m}$ . Raspodela veličina čestica je prikazana na slikama 1.10 i 1.11. Specifične površine uzorka zeolita i bentonite su bile  $3.06 \text{ m}^2/\text{g}$  odnosno  $0.421 \text{ m}^2/\text{g}$  (Mastersizer 2000 analiza)



Slika 29. Raspodela veličine čestica za zeolit



Slika 30. Raspodela veličine čestica za zeolit



Slika 31. Raspodela veličine čestica za bentonit

## Prilog 2. Rezidualni i kalibracioni dijagrami

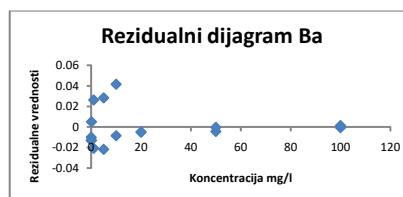
### SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	1
Adjusted R	1
Standard Error	0.018362
Observations	16

### ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17384.9	17384.9	51564475	2.28E-47
Residual	14	0.00472	0.000337		
Total	15	17384.91			

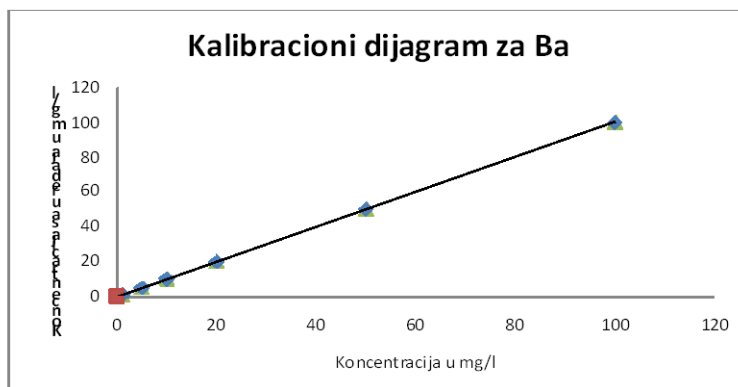
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.045022	0.005618	8.013967	1.34E-06	0.032973	0.057071	0.032973	0.057071
X Variable 1	0.999747	0.000139	7180.841	2.28E-47	0.999448	1.000045	0.999448	1.000045



### RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.045022	-0.01002	-0.56496
2	0.045022	-0.01302	-0.73408
3	0.144996	0.005004	0.282065
4	0.144996	-0.013	-0.73265
5	1.044768	-0.02077	-1.17077
6	1.044768	0.026232	1.478758
7	5.043754	0.028246	1.592291
8	5.043754	-0.02175	-1.22636
9	10.04249	-0.00849	-0.47843
10	10.04249	0.041513	2.340216
11	20.03995	-0.00495	-0.27916
12	20.03995	-0.00495	-0.27916
13	50.03235	-0.00435	-0.24507
14	50.03235	-0.00035	-0.01958
15	100.0197	-0.00067	-0.03793
16	100.0197	0.001327	0.074815

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.035
0	0.032
0.1	0.15
0.1	0.132
1	1.024
1	1.071
5	5.072
5	5.022
10	10.034
10	10.084
20	20.035
20	20.035
50	50.028
50	50.032
100	100.019
100	100.021



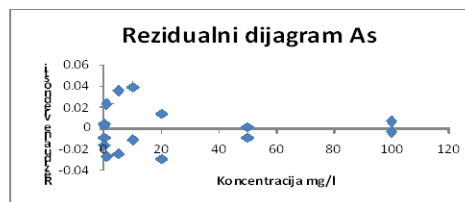
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	1
Adjusted R	1
Standard Error	0.021262
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17381.98	17381.98	38447859	1.78E-46
Residual	14	0.006329	0.000452		
Total	15	17381.98			

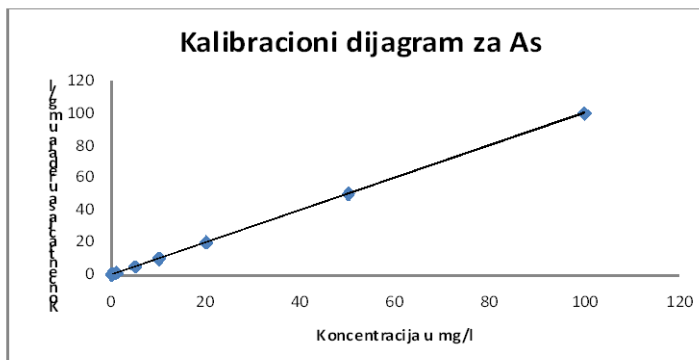
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.047914	0.006505	7.365255	3.54E-06	0.033962	0.061867	0.033962	0.061867
X Variable 1	0.999662	0.000161	6200.634	1.78E-46	0.999317	1.000008	0.999317	1.000008



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.047914	-0.00891	-0.43397
2	0.047914	0.004086	0.198896
3	0.147881	0.003119	0.151858
4	0.147881	-0.01588	-0.7731
5	1.047577	-0.02658	-1.29381
6	1.047577	0.023423	1.140285
7	5.046227	0.035773	1.741514
8	5.046227	-0.02423	-1.1794
9	10.04454	-0.01054	-0.51306
10	10.04454	0.039461	1.921037
11	20.04116	-0.02916	-1.41975
12	20.04116	0.013836	0.673578
13	50.03104	-0.00904	-0.43997
14	50.03104	0.000962	0.046847
15	100.0142	-0.00316	-0.15388
16	100.0142	0.006839	0.332935

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.039
0	0.052
0.1	0.151
0.1	0.132
1	1.021
1	1.071
5	5.082
5	5.022
10	10.034
10	10.084
20	20.012
20	20.055
50	50.022
50	50.032
100	100.011
100	100.021





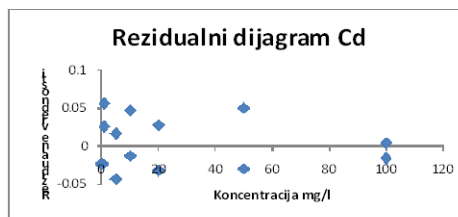
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	0.999999
Adjusted R	0.999999
Standard Error	0.03391
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17391.05	17391.05	15124.103	1.22E-43
Residual	14	0.016098	0.00115		
Total	15	17391.06			

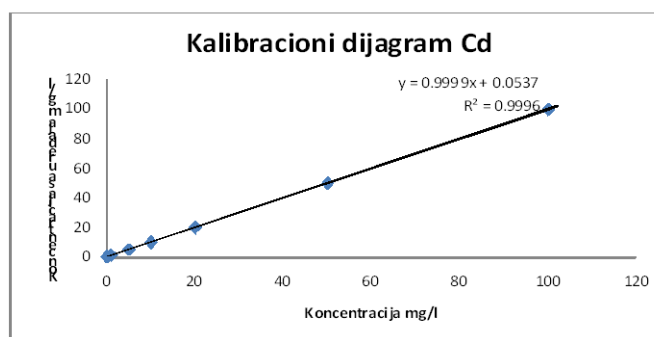
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.053723	0.010375	5.178079	0.00014	0.031471	0.075976	0.031471	0.075976
X Variable 1	0.999923	0.000257	3888.972	1.22E-43	0.999372	1.000475	0.999372	1.000475



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.053723	-0.02272	-0.69362
2	0.053723	-0.02372	-0.72414
3	0.153715	-0.02372	-0.72391
4	0.153715	-0.02372	-0.72391
5	1.053646	0.026354	0.804441
6	1.053646	0.056354	1.720186
7	5.053339	0.016661	0.508565
8	5.053339	-0.04334	-1.32293
9	10.05296	-0.01296	-0.39547
10	10.05296	0.047044	1.436026
11	20.05219	0.027812	0.848959
12	20.05219	-0.03219	-0.98253
13	50.04989	0.050115	1.529749
14	50.04989	-0.02989	-0.91224
15	100.046	0.003953	0.12066
16	100.046	-0.01605	-0.48984

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.031
0	0.03
0.1	0.13
0.1	0.13
1	1.08
1	1.11
5	5.07
5	5.01
10	10.04
10	10.1
20	20.08
20	20.02
50	50.1
50	50.02
100	100.05
100	100.03



SUMMARY OUTPUT

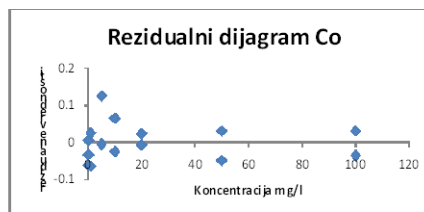
**Regression Statistics**

Multiple R	0.999999
R Square	0.999998
Adjusted R	0.999998
Standard Error	0.051786
Observations	16

**ANOVA**

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	1.739765	1.739765	6487.287	4.57E-41
Residual	14	0.037545	0.002682		
Total	15	1.739769			

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.063684	0.015844	4.019289	0.001267	0.029701	0.097667	0.029701	0.097667
X Variable 1	1.000113	0.000393	2547.015	4.57E-41	0.999271	1.000955	0.999271	1.000955

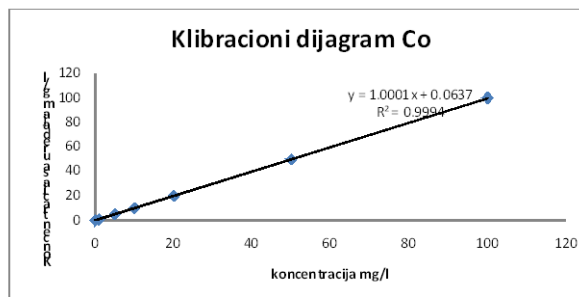


RESIDUAL OUTPUT

**Observation Predicted Y Residuals Standard Residuals**

1	0.063684	-0.03168	-0.63329
2	0.063684	-0.03268	-0.65328
3	0.163695	-0.06169	-1.23315
4	0.163695	0.006305	0.126026
5	1.063797	-0.0638	-1.27516
6	1.063797	0.026203	0.523752
7	5.064249	0.125751	2.51351
8	5.064249	-0.00425	-0.08492
9	10.06481	-0.02481	-0.49597
10	10.06481	0.065186	1.30294
11	20.06594	-0.00594	-0.1188
12	20.06594	0.024056	0.480834
13	50.06933	-0.04933	-0.98609
14	50.06933	0.030666	0.612947
15	100.075	-0.03498	-0.69927
16	100.075	0.031015	0.619932

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.032
0	0.031
0.1	0.102
0.1	0.17
1	1
1	1.09
5	5.19
5	5.06
10	10.04
10	10.13
20	20.06
20	20.09
50	50.02
50	50.1
100	100.04
100	100.106



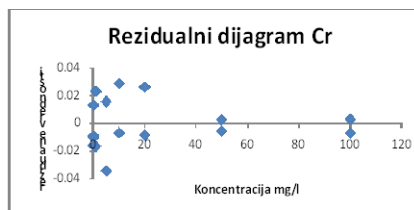
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	1
Adjusted R	1
Standard Error	0.018144
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17382.87	17382.87	52802056	1.93E-47
Residual	14	0.004609	0.000329		
Total	15	17382.88			

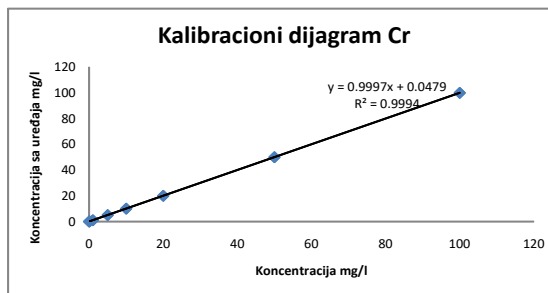
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.04794	0.005551	8.63566	5.56E-07	0.036033	0.059846	0.036033	0.059846
X Variable 1	0.999688	0.000138	7266.502	1.93E-47	0.999393	0.999983	0.999393	0.999983



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.04794	-0.00894	-0.51
2	0.04794	-0.00994	-0.56705
3	0.147909	0.013091	0.746852
4	0.147909	-0.01591	-0.90756
5	1.047628	-0.01663	-0.9486
6	1.047628	0.023372	1.333346
7	5.046381	0.015619	0.891048
8	5.046381	-0.03438	-1.96139
9	10.04482	-0.00682	-0.3892
10	10.04482	0.029178	1.66456
11	20.0417	0.026295	1.50012
12	20.0417	-0.0087	-0.49659
13	50.03235	-0.00535	-0.30532
14	50.03235	0.002648	0.151069
15	100.0168	-0.00676	-0.38589
16	100.0168	0.003236	0.184601

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.039
0	0.038
0.1	0.161
0.1	0.132
1	1.031
1	1.071
5	5.062
5	5.012
10	10.038
10	10.074
20	20.068
20	20.033
50	50.027
50	50.035
100	100.01
100	100.02

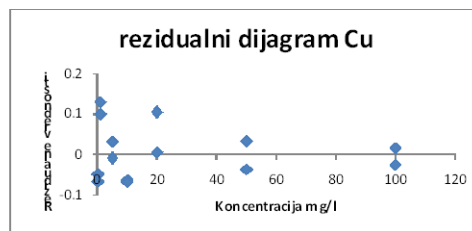


SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0.999998
R Square	0.999996
Adjusted R	0.999996
Standard Error	0.066978
Observations	16

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17384.87	17384.87	3875370	1.68E-39
Residual	14	0.062804	0.004486		
Total	15	17384.93			

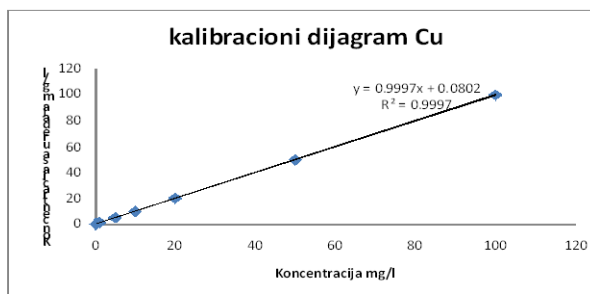
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.08023	0.020492	3.91511	0.001555	0.036278	0.124182	0.036278	0.124182
X Variable 1	0.999746	0.000508	1968.596	1.68E-39	0.998656	1.000835	0.998656	1.000835



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.08023	-0.04923	-0.76082
2	0.08023	-0.05023	-0.77628
3	0.180205	-0.0672	-1.03861
4	0.180205	-0.0492	-0.76043
5	1.079976	0.10024	1.545816
6	1.079976	0.13024	2.009448
7	5.078958	-0.00896	-0.13844
8	5.078958	0.031042	0.479732
9	10.07769	-0.06369	-0.98423
10	10.07769	-0.06769	-1.04605
11	20.07514	0.004858	0.075071
12	20.07514	0.104858	1.620512
13	50.06751	0.032489	0.502101
14	50.06751	-0.03751	-0.57971
15	100.0548	0.015208	0.235037
16	100.0548	-0.02479	-0.38314

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.031
0	0.03
0.1	0.113
0.1	0.131
1	1.18
1	1.21
5	5.07
5	5.11
10	10.014
10	10.01
20	20.08
20	20.18
50	50.1
50	50.03
100	100.07
100	100.03



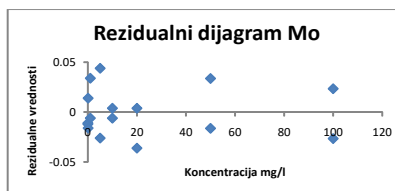
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	1
Adjusted R	0.999999
Standard Error	0.02471
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17393.89	17393.89	28487919	1.45E-45
Residual	14	0.008548	0.000611		
Total	15	17393.9			

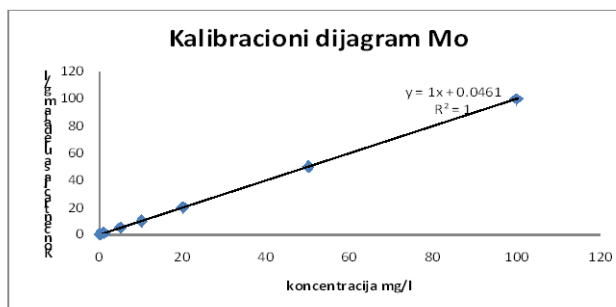
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.04607	0.00756	6.093737	2.77E-05	0.029855	0.062285	0.029855	0.062285
X Variable 1	1.000005	0.000187	5337.408	1.45E-45	0.999603	1.000407	0.999603	1.000407



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.04607	-0.01107	-0.46372
2	0.04607	-0.01207	-0.50561
3	0.14607	0.01393	0.58352
4	0.14607	-0.01607	-0.67319
5	1.046075	-0.00607	-0.25448
6	1.046075	0.033925	1.421135
7	5.046095	0.043905	1.83919
8	5.046095	-0.0261	-1.09313
9	10.04612	0.00388	0.162518
10	10.04612	-0.00612	-0.25639
11	20.04617	-0.03617	-1.51521
12	20.04617	0.003829	0.160398
13	50.04632	0.033677	1.410749
14	50.04632	-0.01632	-0.68377
15	100.0466	0.023424	0.981247
16	100.0466	-0.02658	-1.11327

Konzentracija u mg/l	Konzentracija sa uređaja u mg/l
0	0.035
0	0.034
0.1	0.16
0.1	0.13
1	1.04
1	1.08
5	5.09
5	5.02
10	10.05
10	10.04
20	20.01
20	20.05
50	50.08
50	50.03
100	100.07
100	100.02

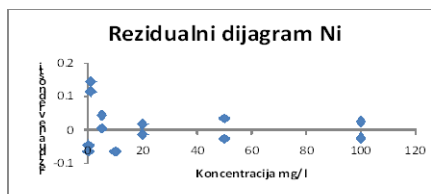


SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0.999998
R Square	0.999997
Adjusted R	0.999996
Standard Error	0.064248
Observations	16

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17386.14	17386.14	4211929	9.39E-40
Residual	14	0.05779	0.004128		
Total	15	17386.2			

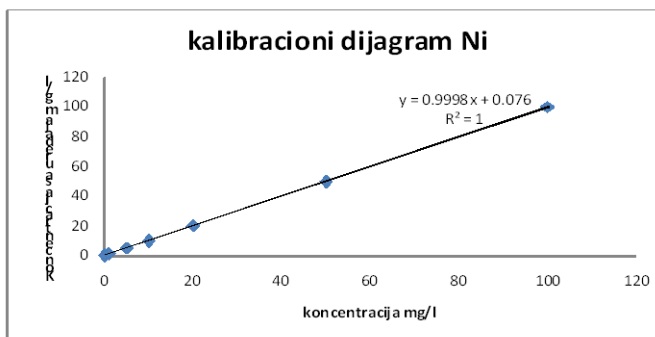
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.076005	0.019657	3.866466	0.001711	0.033844	0.118165	0.033844	0.118165
X Variable 1	0.999782	0.000487	2052.298	9.39E-40	0.998737	1.000827	0.998737	1.000827



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.076005	-0.044	-0.70895
2	0.076005	-0.045	-0.72507
3	0.175983	-0.06398	-1.03082
4	0.175983	-0.04598	-0.74083
5	1.075787	0.114213	1.840081
6	1.075787	0.144213	2.323409
7	5.074915	0.005085	0.081916
8	5.074915	0.045085	0.726353
9	10.07383	-0.06383	-1.0283
10	10.07383	-0.06383	-1.0283
11	20.07165	0.018352	0.295665
12	20.07165	-0.11165	-1.8766
13	50.06511	0.034887	0.562054
14	50.06511	-0.02511	-0.4046
15	100.0542	0.025778	0.415302
16	100.0542	-0.02422	-0.39024

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.032
0	0.031
0.1	0.112
0.1	0.13
1	1.19
1	1.22
5	5.08
5	5.12
10	10.01
10	10.01
20	20.09
20	20.06
50	50.1
50	50.04
100	100.08
100	100.03



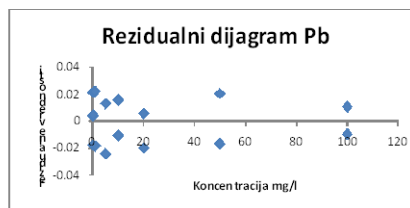
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	1
R Square	1
Adjusted R	1
Standard Error	0.016914
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17390.27	17390.27	60787109	7.2E-48
Residual	14	0.004005	0.000286		
Total	15	17390.27			

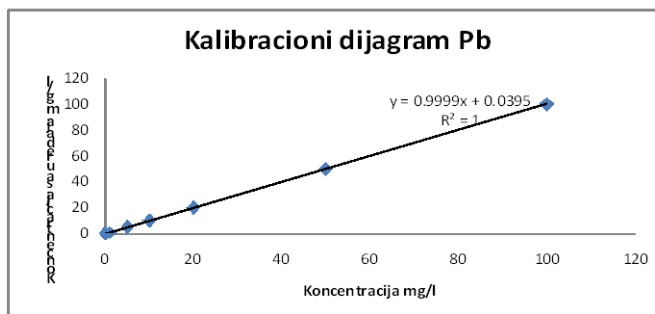
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.039496	0.005175	7.631996	2.36E-06	0.028396	0.050595	0.028396	0.050595
X Variable 1	0.999901	0.000128	7796.609	7.2E-48	0.999626	1.000176	0.999626	1.000176



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.039496	0.003504	0.214454
2	0.039496	0.004504	0.275651
3	0.139486	0.021514	1.316617
4	0.139486	-0.01749	-1.07009
5	1.039396	-0.0184	-1.12582
6	1.039396	0.021604	1.322082
7	5.039	0.013	0.795593
8	5.039	-0.024	-1.46872
9	10.0385	-0.0105	-0.64279
10	10.0385	0.015497	0.94835
11	20.03751	-0.01951	-1.19404
12	20.03751	0.005489	0.3359
13	50.03453	-0.01653	-1.01187
14	50.03453	0.020466	1.25244
15	100.0296	0.010427	0.638092
16	100.0296	-0.00957	-0.58586

Koncentracija u mg/l	Koncentracija sa uređaja u mg/l
0	0.043
0	0.044
0.1	0.161
0.1	0.122
1	1.021
1	1.061
5	5.052
5	5.015
10	10.028
10	10.054
20	20.018
20	20.043
50	50.018
50	50.055
100	100.04
100	100.02



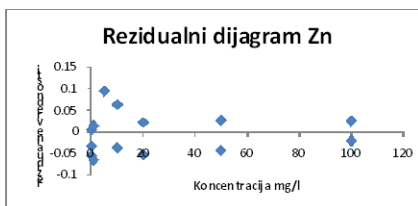
SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0.999999
R Square	0.999998
Adjusted R	0.999998
Standard Error	0.053379
Observations	16

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	1	17399.42	17399.42	6106563	6.97E-41
Residual	14	0.03989	0.002849		
Total	15	17399.46			

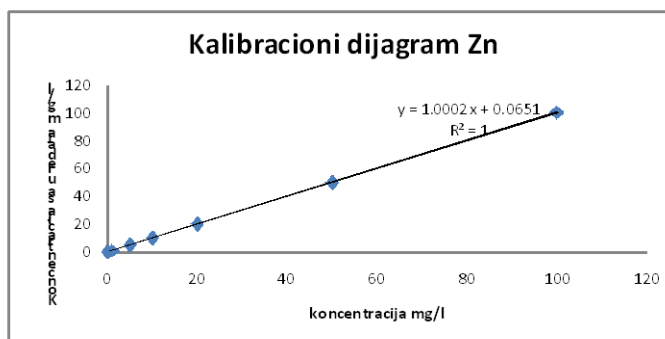
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	0.065127	0.016332	3.987732	0.001348	0.030099	0.100155	0.030099	0.100155
X Variable 1	1.000164	0.000405	2471.146	6.97E-41	0.999296	1.001032	0.999296	1.001032



RESIDUAL OUTPUT

Observation	Predicted Y	Residuals	Standard Residuals
1	0.065127	-0.03413	-0.66177
2	0.065127	-0.03413	-0.66177
3	0.165143	-0.05614	-1.0887
4	0.165143	0.004857	0.094182
5	1.065291	-0.06529	-1.26609
6	1.065291	0.014709	0.285239
7	5.065946	0.094054	1.823857
8	5.065946	0.094054	1.823857
9	10.06676	-0.03676	-0.71293
10	10.06676	0.063235	1.226227
11	20.0684	-0.0524	-1.01638
12	20.0684	0.021597	0.418798
13	50.07332	-0.04332	-0.83999
14	50.07332	0.026682	0.517415
15	100.0815	-0.02151	-0.41708
16	100.0815	0.024492	0.474932

Koncentracija sa	Koncentracija u mg/l	uredaja u mg/l
0	0	0.031
0	0	0.031
0.1	0.1	0.109
0.1	0.1	0.17
1	1	1
1	1	1.08
5	5	5.16
5	5	5.16
10	10	10.03
10	10	10.13
20	20	20.016
20	20	20.09
50	50	50.03
50	50	50.1
100	100	100.06
100	100	100.106





### **Biografski podaci o kandidatu**

Nevenka Mijatović je rođena u Zaječaru 26.02.1981. godine. Osnovnu i srednju školu završila je u Boru. Diplomirala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2007. godine sa prosečnom ocenom u toku studija 7,43 (sedam i 43/100) i ocenom 10 (deset) na diplomskom ispitu. U aprilu 2013. godine na Tehničkom fakultetu u Boru Univerziteta u Beogradu završila je Master akademske studije sa prosečnom ocenom 9,13 (devet i 13/100) i time stekla akademski naziv master inženjera tehnologije.

Doktorske akademske studije, na studijskom programu Hemija, upisala je školske 2015/2016. na Tehnološko metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Položila je sve ispite predviđene programom studiranja sa prosečnom ocenom 10,00 (deset i 00/100) i odbranila završni ispit ocenom 10.

Od decembra 2007. do 2010. godine bila je zaposlena u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru. Osnovne aktivnosti u hemijskoj laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru bile su vezane za razvoj instrumentalnih analitičkih metoda za ispitivanje različitih materijala vezanih za rudarsku i metaluršku delatnost.

Od 2010. godine je zaposlena u Institutu za ispitivanje materijala, u laboratoriji za vezivo, hemiju i maltere. Osnovne aktivnosti koje obavlja su vezane za hemijska ispitivanja materijala ICP-OES i XRF tehnikama.

Nevenka Mijatović je inženjer u laboratoriji za veziva, hemiju i maltere od 2010. godine i tehnički ekspert za čvrsti otpad PT provajedera IMS-a od 2017. Član je međunarodnog komiteta za međulaboatorijska ispitivanja KOMIM.

Posедуje više sertifikata, vezanih za obuke na uređajima na kojima radi, kao i za uspešno savladane obuke u okviru statističke obrade podataka, razvoj i validaciju metoda.

Pored stručnih poslova Nevenka Mijatović se bavi naučno-istraživačkim radom u okviru instituta IMS i angažovana je na projektima koje finansira MNTR Republike Srbije.

### Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Nevenka Mijatović

Broj indeksa \_4042/2015

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

\_\_\_„Hemometrijski pristup ispitivanju uticaja hemijskih svojstava elektrofilterckog pepela, zeolita i bentonita na svojstva ekološki prihvatljivih građevinskih materijala“\_

rezultat sopstvenog istraživačkog rada;

- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis autora**

\_\_\_\_\_

U Beogradu, \_\_\_\_\_

### Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Nevenka Mijatović

Broj indeksa 4042/2015

Studijski program Doktorske studije smer -Hemija

Naslov rada „Hemometrijski pristup ispitivanju uticaja hemijskih svojstava elektrofilterskog pepela, zeolita i bentonita na svojstva ekološki prihvatljivih građevinskih materijala“

Mentor dr Dragana Živojinović, docent TMF-a.

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis autora**

\_\_\_\_\_

U Beogradu, \_\_\_\_\_

**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

\_\_\_„Hemometrijski pristup ispitivanju uticaja hemijskih svojstava elektrofilterskog pepela, zeolita i bentonita na svojstva ekološki prihvatljivih građevinskih materijala“\_\_\_\_\_

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

### Ocena izveštaja o proveri originalnosti doktorske disertacije

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „Hemometrijski pristup ispitivanju uticaja hemijskih svojstava elektrofilterskog pepela, zeolita i bentonita na svojstva ekološki prihvatljivih građevinskih materijala”, autora Nevenke Mijatović konstatujemo da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 18%. Ovaj stepen podudarnosti posledica je upotrebe stručnih termina, statističkih pojmova i jednačina, nazivametoda injihovih skraćenica, oznaka elemenata i hemikalija, opisastandardnih postupaka i metoda, ličnih imena, naziva institucija, citata, bibliografskih podataka o korišćenoj literaturi, tzv. opštih mesta i podataka, kao i prethodno publikovanih rezultata istraživanja doktorantkinje, koji su proistekli iz njene disertacije, što je u skladu sa članom 9. Pravilnika.

Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

16.12.2021. godine

Mentor

Dr Dragana Živojinović, docent

---

Ko-mentor

Dr Anja Terzić, naučni savetnik

---