

АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОМУ РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ К-СЕРИИ

В.В.Левенец, А.П.Омельник, А.А.Щур

*Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
г.Харьков, Украина; E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

Приведены результаты изучения возможностей анализа концентратов редкоземельных элементов по характеристическому рентгеновскому излучению К-серии. Исследованы матричные эффекты и показано, что для тяжелых элементов можно не учитывать поглощение возбуждаемого излучения в образце, что позволяет упростить анализ. Получены требуемые метрологические характеристики методики.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются во многих областях науки и производстве. В настоящее время разработаны методы разделения редкоземельных элементов, которые позволили получать в промышленном масштабе в достаточно чистом виде каждый из них. Это требует широкого развития методов анализа: в контроле содержания РЗЭ в рудах; на различных стадиях процесса получения РЗЭ; анализе материалов, использующих РЗЭ для модификации своих свойств и, наконец, в контроле окружающей среды. Редкоземельные элементы в рудах или при их переработке и получении представлены суммой, содержащей весь набор РЗЭ от иттрия до лютеция. Несмотря на прогресс в аналитике, определение индивидуальных редкоземельных элементов представляет сложную задачу. Нами для анализа суммы редких земель иттриевой и цериевой групп (концентраты) был использован метод ХРИ. При этом регистрировалось характеристическое рентгеновское излучение К-серии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Работа выполнялась на двух установках. Измерение сечений возбуждения характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.) К-оболочки всех редкоземельных элементов и некоторые методические исследования осуществлялись на установке «Элеан», расположенной на ускорителе ЭСУ-4.5 ННЦ ХФТИ [1]. Но характеристики методики определялись в соответствии с условиями проведения анализа на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» [2]. Исходя из этого, окончательно энергия пучка протонов равнялась 2.0 МэВ. На первых этапах измерений ток равнялся 40...50 нА, и в мишени из-за их плохой электропроводности добавлялось около 3 % углерода. Для упрощения пробоподготовки было изучено влияние величины тока пучка на качество спектра х.р.и. и погрешность анализа и определено, что начиная со 100 нА заряд на мишени не накапливается. Был выбран ток 250 нА. Дальнейшее повышение его могло приводить к разрушению мишени. В таком варианте для получения необходимой погрешности анализа время одного измерения равнялось около 15...20 мин. Регистрация х.р.и. осуществлялась поочередно бло-

ками детектирования на основе германия GeHp и кремния Si(Li). Предпочтение было отдано Si(Li)-детектору с толстым кристаллом (≈ 5.5 мм) площадью 50 мм² и разрешением 220 эВ на линии 6.4 кэВ. На рис.1 и 2 показаны спектры х.р.и. образцов иттриевой и цериевой групп.

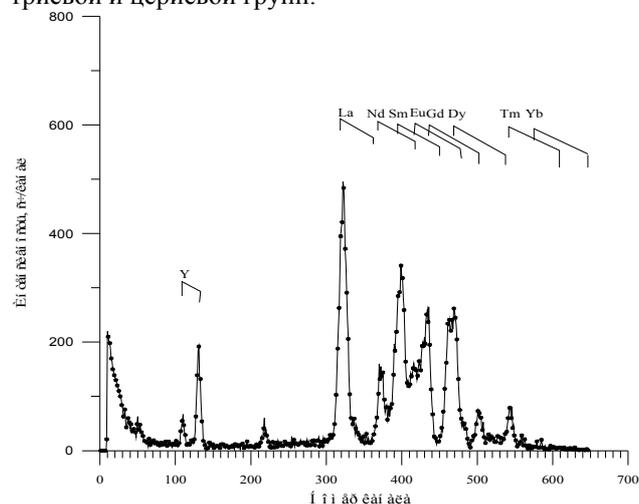


Рис.1. Спектр х.р.и. К-серии иттриевой группы

При проведении анализа необходимо было подавить очень интенсивное характеристическое излучение К-серии иттрия, концентрация которого могла достигать более 50 %. Однако такой поглотитель должен как можно меньше задерживать излучение от остальных РЗЭ, т.е. область энергий более 33 кэВ. Кроме того, элемент поглотителя не должен содержать скачков поглощения в диапазоне энергий 30...60 кэВ. Изучались фильтры в виде фольг разной толщины из элементов Mo, Nb, Ta. В табл.1 для некоторых толщин поглотителей приведены коэффициенты пропускания излучения $P = \exp(-\mu m)$, где μ – массовый коэффициент поглощения излучения, m – поверхностная плотность фильтра. Видно, что они обладают сходными характеристиками в диапазоне излучения К-серии лантаноидов.

Вместе с тем, в районе иттрия Та-60 позволяет лучше других ослабить излучение К-серии иттрия, что дает возможность расширить диапазон применяемых энергий и токов пучка протонов. Спектрометрический тракт состоял из усилителя БУИ-3К, АЦП и управляемого компьютером накопителя на 4096 каналов.

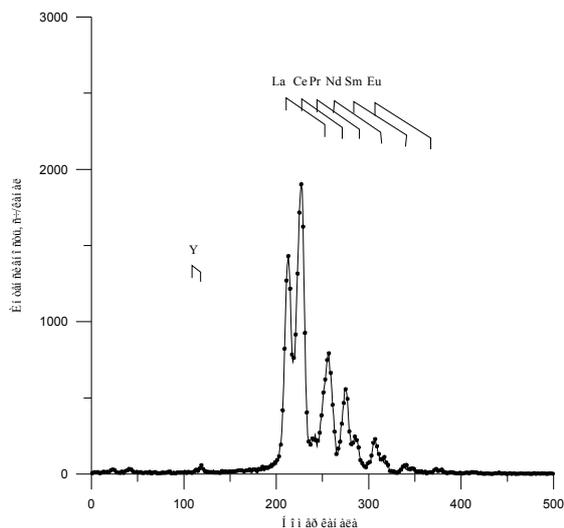


Рис.2. Спектр х.р.и. К-серии цериевой группы

Таблица 1

Коэффициенты пропускания поглотителей

Поглотитель		Коэффициент пропускания для				
Элемент	Толщина, мкм	Y	La	Pr	Sm	Lu
Mo	65	1.42(-1)	2.59(-1)	3.33(-1)	4.39(-1)	6.94(-1)
Mo	130	2.00(-2)	6.63(-2)	1.10(-1)	1.92(-1)	4.80(-1)
Nb	100	1.00(-1)	2.07(-1)	2.81(-1)	3.89(-1)	6.58(-1)
Ta	60	2.38(-6)	2.88(-1)	3.55(-1)	4.60(-1)	7.09(-1)

МИШЕНИ, СТАНДАРТЫ

В исследуемых объектах редкоземельные элементы находятся в основном в виде окислов. Поскольку необходимые стандартные образцы отсутствуют, нами были изготовлены собственные. Стандарты готовились отдельно для цериевой и иттриевой групп. Концентрации редкоземельных элементов в стандартах приведены в табл.2

Смесь порошков из особо чистых окислов РЗЭ, в указанных в табл.1 пропорциях, перетиралась в агатовой ступке и из каждой прессовалось несколько таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Исследуемые образцы из порошков также прессовались в таблетки указанных размеров. Было изучено влияние времени истирания порошков и давления при прессовании таблеток на погрешность анализа. Предполагалось, что эти процессы могут сказаться на величине выхода х.р.и. Для исследований была выбрана линия K_{α} иттрия, как наиболее слабая по энергии (~15 кэВ). Она наиболее сильно подвержена влиянию состояния мишени и располагается на значительном удалении от линий других элементов образца, чтобы не учитывать межэлементное влияние. Было выяснено, что исходный порошок не требует дополнительного измельчения, а давление прессования в диапазоне 50...150 кг/см² не оказывает влияния на параметры методики.

В процессе отработки методики было изучено возможное улетучивание элементов в зависимости от величины тока пучка и времени облучения мишени. Учитывалось, что по результатам исследований кинетики испарения окислов РЗЭ при спектральном анализе по степени летучести элементы располагались в ряд Eu, Yb, Sm, Tm, Ce, Pr, La,..... Y. В первом

эксперименте исследуемая мишень из Eu облучалась пучком протонов с токами 10, 50, 100, 200, 250 нА. Время облучения было одинаково и равнялось 40 мин. Об изменении содержания элемента судили по изменению выхода х.р.и. K_{α} линии европия. Во втором случае мишень из самария облучалась пучком протонов с током 200 нА. Процесс облучения проходил в шесть этапов. Каждый этап считался завершенным при достижении заряда на мишени в 300 мкКл. Общее время облучения равнялось 160 мин, при этом был набран суммарный заряд в 1800 мкКл. Результаты по этим экспериментам приведены в табл. 3.

Таблица 2

Содержание РЗЭ в стандартах (мас. %)

Эл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Y	0.55	0.47	0.40	0.32	0.24	63.1	59.3	55.3	51.4	47.4	43.8
La	32.4	31.9	30.1	28.2	25.6	1.82	2.04	2.52	3.02	3.54	4.03
Ce	29.9	32.5	35.9	39.3	42.7	0.17	-	-	-	-	-
Pr	4.10	4.00	3.82	3.63	3.24	-	-	-	-	-	-
Nd	8.80	8.72	8.21	7.76	6.95	0.17	0.13	0.10	0.08	0.06	0.04
Sm	3.60	3.60	3.41	3.22	2.93	3.73	4.12	5.21	6.32	7.45	8.42
Eu	2.61	1.72	1.32	0.86	1.04	0.86	3.52	3.05	2.61	2.23	1.74
Gd	0.87	-	-	-	0.87	3.84	4.21	5.33	6.40	7.522	8.55
Dy	-	-	-	-	-	4.85	5.33	6.72	8.12	9.51	10.7
Tm	-	-	-	-	-	0.66	0.73	0.92	1.12	1.31	1.49
Yb	-	-	-	-	-	0.66	0.73	0.92	1.12	1.31	1.49

Таблица 3.

Выход х.р.и. в зависимости от тока и времени облучения

I, нА	Выход K_{α} Eu, отн.ед	Q, мкКл	Выход K_{α} Sm, отн.ед
10	1.00	300	1.00
50	0.99	600	1.01
100	1.01	900	1.02
200	1.01	1200	0.98
250	1.00	1600	1.00

МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Влияние состава образца на величину выхода вторичного излучения является свойством ядерно-физических методов анализа. В методе ХРИ эффект матрицы определяется тремя процессами: торможением налетающих протонов, поглощением образующегося характеристического рентгеновского излучения, подвозбуждением образующегося рентгеновского излучения излучением матричных элементов. Величина этих эффектов зависит от энергии протонов, порядкового номера анализируемого элемента, концентрации элементов.

Величины тормозных потерь протонов для мишени из суммы РЗЭ изменяются в небольшом диапазоне от элемента к элементу и разброс в табличных значениях (dE/dx) для отдельных РЗЭ не превышает 5% [3]. Это приводит к тому, что при замещении одного элемента из группы РЗЭ другим тормозные потери мишени изменяются слабо. Для шести стандартных образцов среднее квадратическое отклонение суммарных тормозных потерь протонов с энергией 2 МэВ менее двух процентов.

Для определения влияния других эффектов применяли понятие эффективная толщина мишени – d . Это такая толщина, которая обеспечивает получение 99% выхода характеристического рентгеновского излучения. Оценка величины d производилась по расчетным выходам х.р.и. редкоземельных элементов из стандартов. Для всех стандартов эта величина изменяется незначительно. Для протонов с начальной энергией $E_p=2\text{МэВ}$ 99% характеристического рентгеновского излучения при уменьшении энергии протонов до $E=E_p/2$. При этом толщина тормозящего слоя мишени равняется $\sim 10\text{мг/см}^2$.

Интенсивность выходящего из мишени характеристического излучения Y_{out} может быть связана с интенсивностью возбуждаемого излучения Y_i посредством коэффициента прохождения F_p , определяющего долю вышедшего излучения от всего образующегося в мишени. Тогда $Y_{out} = F_p Y_i$ и F_p зависит от коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ ($\text{см}^2/\text{г}$), эффективной толщины мишени d и геометрии эксперимента. $\bar{\mu}$ представляет собой коэффициент поглощения характеристического излучения анализируемого элемента, усредненный по всем стандартным образцам (в нашем случае $n=6$):

$$\bar{\mu} = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \mu_j = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \sum_i c_{ij} \mu_{ij}, \quad (1)$$

где μ_j - суммарный коэффициент поглощения х.р.и. анализируемого элемента i -м элементом в j -м стандарте. Для рентгеновского излучения с энергией от 33 до 60 кэВ (х.р.и. от лантана до лютеция) $\bar{\mu}$, монотонно уменьшаясь, изменяется в пределах $13.0 \geq \bar{\mu} \geq 3.4$. Зависимость $\ln \bar{\mu}$ от порядкового номера редкоземельных элементов, входящих в стандарты, имеет линейный характер для всего диапазона концентраций. Линейность зависимости $\ln \bar{\mu} = f(z)$ отражает незначительное влияние изменений концентрации на поглощение х.р.и. РЗЭ. Среднеквадратическое отклонение величины $\bar{\mu}$ для каждого из анализируемых элементов по всем стандартам не превышает трех процентов.

Таким образом, зная коэффициент поглощения $\bar{\mu}$ и эффективную толщину мишени d , можно определить коэффициент прохождения. Воспользуемся выражением для коэффициента F_p из [4]. С учетом нашей геометрии ($\varphi = \frac{\pi}{2}$) и сохранив в разложении первые два члена, получим

$$F_p = 1 - \frac{\bar{\mu}d}{3} \quad (2)$$

Величина F_p увеличивается с ростом порядкового номера от минимального значения $F_p=0,958$ у La до $F_p=0,989$ у Lu. Малое отличие величины F_p от единицы и незначительные ее изменения ($<3\%$) в зависимости от Z указывают на слабое поглощение х.р.и. К-серий РЗЭ в мишени и на незначительные различия в поглощении х.р.и. отдельных РЗЭ. Это определяется двумя обстоятельствами: прежде всего

жесткостью х.р.и., а также геометрией эксперимента, когда регистрация вторичного излучения проводится по нормали к облучаемой поверхности мишени.

Зависимость F_p от коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ хорошо описывается прямой линией, угол между которой и осью ординат определяется эффективной толщиной мишени d или в конечном счете начальной энергией протонов, а линейная зависимость указывает на незначительное влияние изменений в количественном составе стандартов на поглощение в них характеристического излучения.

В величину интенсивности какой-либо линии характеристического рентгеновского излучения кроме первичного процесса, связанного с взаимодействием налетающих частиц с атомами мишени, могут давать вклад вторичные процессы. Образующееся при этом дополнительное излучение связано с возбуждением атомов мишени: а) вторичными электронами; б) характеристическим излучением матрицы; в) непрерывным тормозным излучением; г) оже - электронами матричных атомов; д) ядрами отдачи.

Величина вклада каждого из процессов а) - д) зависит от энергии и типа налетающих частиц, состава матрицы и порядкового номера анализируемого элемента. В общем случае, поскольку подвозбуждение происходит в результате двухступенчатого взаимодействия, величина этого эффекта чаще всего незначительна. Однако существуют ситуации, когда подвозбуждением пренебречь невозможно.

Для протонов с энергией 2 МэВ и элементов с $z>50$ вероятность протекания процессов г) и д) мала [5]. Максимальная энергия, получаемая свободным электроном при взаимодействии с протоном такой энергии, равна $\sim 4,4$ кэВ. Таким образом, тормозное излучение вторичных электронов имеет высокоэнергетичную границу в районе 5 кэВ, что существенно меньше энергии К-края у анализируемых элементов (~ 30 кэВ). Поэтому в результате процессов а) и в) подвозбуждение атомов РЗЭ не будет происходить, и возможный вклад в х.р.и. РЗЭ может давать только характеристическое рентгеновское излучение матрицы.

В исследуемых образцах существуют несколько пар элементов, для которых этот эффект необходимо оценить. Наибольшую интенсивность процесса б) можно ожидать в случае поглощения европием и гадолинием линии тулия и иттербия соответственно и подвозбуждения лантана самарием. Связано это с тем, что у названных пар энергия K_{α} -излучения более тяжелых элементов, лежит как раз выше энергии К-края у легких элементов. Об интенсивности эффекта подвозбуждения для излучаемых можно судить по величине изменений в суммарном коэффициенте поглощения, связанных с вариациями в содержании названных элементов.

Межэлементные влияния могли бы также приводить к появлению особенностей в зависимости $\ln \bar{\mu} = f(z)$ и $F_p = f(\bar{\mu})$. Однако при изменениях концентраций элементов, входящих в стандарты более, чем в 2 раза (табл. 2), как уже упоминалось,

среднеквадратическое отклонение $\bar{\mu}$ по всем стандартам не превышает трех процентов, а зависимости $\ln \bar{\mu}$ и F_p от Z и $\bar{\mu}$ имеют линейный характер.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ АБСОЛЮТНЫЙ СПОСОБ

Очевидные преимущества метода ХРИ способствовали достаточно быстрому его развитию и широкому использованию. Однако количественный анализ абсолютным способом для случая толстых мишеней является трудной задачей, связанной с решением интегрального уравнения. В ряде случаев результат может быть достигнут путем введения упрощающих предположений. Например, тяжелая примесь в легкой матрице известного состава.

При анализе тяжелых элементов (в нашем случае сумма РЗЭ) из-за высокой энергии х.р.и. К-серии, как было показано, можно пренебречь поглощением х.р.и. в мишени и подвозбуждением. Тогда выход характеристического рентгеновского излучения из толстой мишени можно записать в виде

$$Y_z = C_z \cdot \xi_z \cdot Q \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E, z) dE}{S(E)} \quad (3)$$

где C_z - концентрация элемента z в мишени; ξ_z - эффективность регистрации х.р.и. элемента z ; Q - заряд, высадившийся на мишени; $\sigma(E, z)$ - сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения К-оболочки элемента протонами с энергией E ; $S(E)$ - тормозные потери при прохождении протона в мишени.

В соответствии с теоремой о средней величине существует энергия протонов E_{cp} между E_p и 0, удовлетворяющая выражению

$$\frac{1}{S(E_{cp})} \int_0^{E_{cp}} \sigma(E, z) dE = \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E, z) dE}{S(E)} \quad (4)$$

Средняя энергия E_{cp} при этом равна [6]

$$E_{cp} = \frac{E_p}{1 + \frac{E_p}{Y_z(E_p)} \int_0^{E_p} \frac{Y_z(E)}{E^2} dE} \quad (5)$$

В общем случае E_{cp} слабо зависит от материала мишени и для анализа методом ХРИ выражается достаточно просто

$$E_{cp} = 0,72 E_p \quad (6)$$

С учетом (4) формулу (3) можно переписать в виде

$$Y_z = \frac{C_z \xi_z Q}{S(E_{cp})} \int_0^{E_p} \sigma(E, z) dE \quad (7)$$

В формулу (7) входит величина $S(E_{cp})$, а как было показано, для нашего случая тормозные потери с точностью до двух процентов совпадают. Поэтому формула (7) может быть использована для определения концентрации любого из РЗЭ в исследуемых объектах.

Вычисление интеграла, входящего в формулу (7), возможно аналитически, если предположить существование для сечения возбуждения х.р.и. К-оболочки протонами зависимости вида [7]

$$\sigma(E, z) = \sigma(E_p, z) (E/E_p)^v \quad (8)$$

где $\sigma(E_p, z)$ - величина сечения возбуждения х.р.и. К-оболочки элемента z при начальной энергии протонов, V - параметр, характеризующий уменьшение сечения возбуждения х.р.и. с уменьшением энергии протонов ($V \sim 4$).

В таком представлении $\sigma(E, z)$ определяется в виде двух сомножителей, один из которых $\sigma(E_p, z)$ отражает зависимость сечения возбуждения х.р.и. от порядкового номера при фиксированной энергии протонов E_p , другой $(E/E_p)^v$ - зависимость $\sigma(E, z)$ от энергии протонов. И поскольку во втором сомножителе только один аргумент - энергия протонов, то такая форма представления $\sigma(E, z)$ обладает универсальностью и справедлива для любого из элементов в диапазоне энергий протонов до нескольких мегаэлектронвольт.

Тогда, подставив зависимость (8) в формулу (7), получим

$$Y_z = \frac{C_z \cdot \xi_z \cdot Q}{S(E_{cp}) \cdot E_p^v} \int_0^{E_p} E^v dE \quad (9)$$

Для определения концентрации анализируемого элемента проинтегрируем (9) и решим полученное уравнение относительно C_z

$$C_z = \frac{(v+1) \cdot Y_z \cdot S(E_{cp})}{\xi_z \cdot Q \cdot E_p \cdot \sigma(E_p, z)} = K_z \frac{Y_z}{Q} \quad (10)$$

где K_z - характерный для каждого элемента, постоянный коэффициент.

Таким образом, мы получили формулу (10), которая может быть применена для расчета концентрации элемента, определяемого методом ХРИ. Справедлива она в случае: а) можно пренебречь поглощением в мишени возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения анализируемого элемента; б) эффекты подвозбуждения отсутствуют.

Если предварительно прокалибровать спектрометр и при заданной энергии протонов определить тормозные потери $S(E_{cp})$ и сечения возбуждения х.р.и. $\sigma(E_p, z)$, то тогда для расчета концентраций в процессе проведения анализа необходимо измерение только двух величин: выходов характеристического рентгеновского излучения и величины заряда, накапливаемого при облучении анализируемого объекта.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ

Сложности определения эффективности регистрации х.р.и. а также систематические погрешности, привносимые в результаты абсолютного анализа из-за ошибок определения энергии протонов, эффективности спектрометра, значений тормозных потерь и сечений возбуждения х.р.и., которые для трех

последних величин могут быть значительными, приводят к тому, что в практике чаще используются относительные способы анализа, среди которых можно указать метод внутреннего или внешнего стандарта, метод добавок и др.

Особенности анализа тяжелых элементов по К-серии позволяют ввести некоторые упрощения в процедуру относительного анализа методом внешнего стандарта (МВС).

Воспользуемся формулой (9). После интегрирования перенесем C_z в левую часть и полученное выражение прологарифмируем. В результате получим:

$$\ln\left(\frac{Y_z}{Q \cdot C_z}\right) = \ln K + \ln \xi_z + \ln \sigma(E_p, z), \quad (11)$$

где $K = \frac{1}{(v+1) \cdot S(E_{cp}) \cdot E_p}$ - константа.

Видно, что логарифм является функцией только порядкового номера элемента Z и между $\ln \sigma(E_p, z)$ и Z существует линейная зависимость. Поэтому с учетом эффективности спектрометра выражение (9) можно представить в виде

$$\ln\left(\frac{Y_z}{Q \cdot C_z}\right) = A + B \cdot z, \quad (12)$$

где A и B — константы.

Выражение (12), связывающее логарифм нормированного выхода х.р.и. и порядковый номер элемента, может быть использовано как формула для расчета концентраций.

Применимость этой формулы изучалась нами на образцах редкоземельных элементов. При проведении эксперимента энергия протонов равнялась 2 МэВ. Площади K_α пиков анализируемых редкоземельных элементов корректировались на поглощение между детектором и мишенью (набранный заряд равнялся 300 мкКл) и нормировались на единицу концентрации. Натуральный логарифм этой величины был представлен в виде функции от порядкового номера элемента.

На рис.3 показаны значения $\ln(Y/C)$, полученные на основе эксперимента (каждая точка представляет собой среднее арифметическое по шести значениям), и прямая, определенная по этим точкам методом МНК.

Окончательно уравнение прямой имеет вид:

$$\ln(Y_z / C_z) = 23.452 - 0.253 Z. \quad (13)$$

Значения $\ln(Y/C)$ из наших экспериментальных данных и вычисленные по формуле (13) приведены в табл.4. Хорошее описание экспериментальных данных прямой подтверждает существование между нормированным на единицу концентрации выходом х.р.и. и порядковым номером элемента зависимости вида (12).

Поскольку из выражения (11) следует, что в нашем случае для любого РЗЭ $\ln(Y/C) = \text{const}$, то изменение концентрации элемента в определенных пределах должно вызывать пропорциональное изменение выхода характеристического рентгеновского

излучения, т.е. выход х.р.и., нормированный на концентрацию, не должен зависеть от концентрации. В нашем случае справедливость этого видно из рис. 4, где экспериментально определенные, нормированные выходы х.р.и. РЗЭ представлены в зависимости от концентрации. Горизонтальные линии соответствуют средневзвешенным значениям выходов х.р.и. по шести значениям концентраций РЗЭ. Отклонения экспериментальных точек от этих линий для каждого элемента не превышают погрешностей измерений.

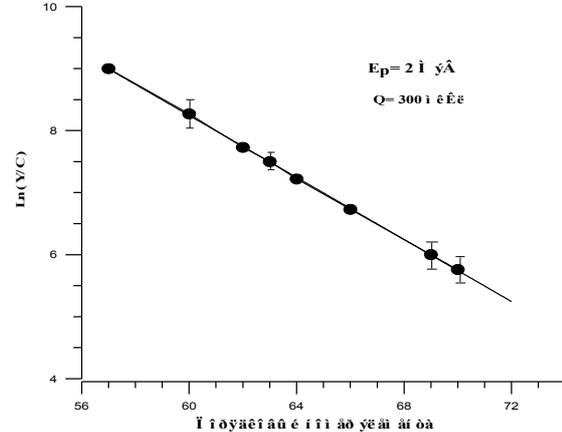


Рис.3. Зависимость логарифма нормированного выхода х.р.и. от порядкового номера элемента

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные значения $\ln(Y/C)$

Способ	Значения $\ln \frac{Y_z}{C_z}$ для элементов			
	La	Nd	Sm	Eu
Экспер.	8.91±0.07	8.31±0.30	7.73±0.05	7.46±0.09
Расчет	9.01	8.25	7.74	7.49
	Gd	Dy	Tm	Yb
Экспер.	7.29±0.04	6.70±0.04	5.96±0.20	5.72±0.22
Расчет	7.25	6.73	5.97	5.72

С учетом справедливости вывода об отсутствии влияния изменений концентрации на нормированный выход х.р.и. для исследуемых объектов РЗЭ выражение (11) можно использовать для расчета концентраций, переписав его в виде:

$$C_z = \exp\{-(A + B \cdot z)\} \cdot \frac{Y_z}{Q} = M_z \cdot \frac{Y_z}{Q}, \quad (14)$$

где M_z - константа для каждого РЗЭ.

Значения константы M_z определяются экспериментально в процессе калибровки установки. Необходимо отметить, что при наиболее распространенном способе расчета концентраций - методе внешнего стандарта, при калибровке установки требуется несколько наборов стандартов, в которых концентрации изменяются в необходимом диапазоне для каждого анализируемого элемента. При способе расчета, основанном на выражении (13), для калибровки установки необходим всего один стандарт, да и тот может содержать не все анализируемые элементы, так как необходимые для расчета значения

коэффициента M_Z могут быть определены с помощью выражения (10).

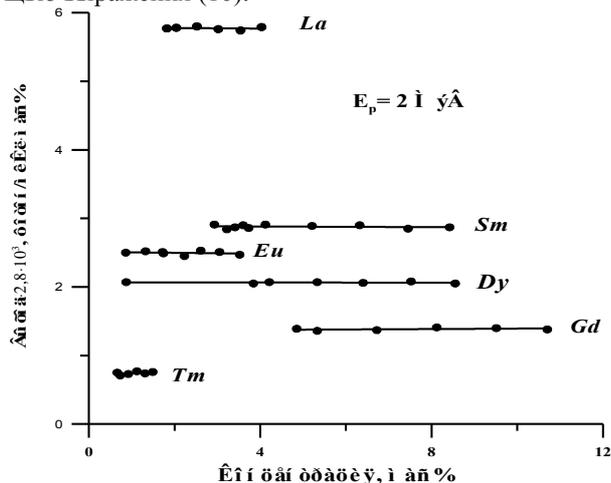


Рис. 4. Выход х.р.и. К-серии РЗЭ в зависимости от концентрации

АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

На окончательной стадии разделения РЗЭ получают продукты в виде азотнокислого раствора окислов иттриевой и цериевой групп. Определение погрешностей методики производилось в соответствии с требованиями нормативных документов. Относительное среднее квадратическое отклонение S_r вычислялось по формуле $S_r = S/C_n$, где S – среднее квадратическое отклонение, C_n – среднее

Таблица 5

Результаты сравнительного анализа

Методы	Y	Ce	Nd	Eu
ХРИ	58.7	0.3	0.12	2.14
Другие	58.0	0.2	0.10	2.20
ХРИ	57.0	0.2	0.06	2.13
Другие	57.9	0.2	0.08	2.07
ХРИ	55.1	0.3	0.07	1.99
Другие	54.6	0.2	0.08	2.00
ХРИ	50.2	0.04	0.08	2.06
Другие	51.0	0.03	0.09	2.20

содержание элемента, полученное из n параллельных определений. Значение S устанавливалось по

АНАЛІЗ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧНОМУ РЕНТГЕНІВСЬКОМУ ВИПРОМІНЮВАННЮ К-СЕРІЇ

В.В.Левенець, О.П.Омельник, О.А.Щур,

Приведені результати дослідження можливостей аналізу рідко земельних елементів по характеристичному рентгенівському випромінюванню К-серії. Визначені матричні ефекти і показано, що для важких елементів можливо не враховувати поглинання збуджуваного випромінювання в зразку, що дозволяє спростити аналіз. Отримані необхідні метрологічні характеристики аналізу.

THE ANALYSIS RARE EARTH ELEMENTS WITH REGISTRATION X-RAY OF THE K - SERIES

V. Levenets, O. Omelnyk, O. Shchur

Results of studying of opportunities of the analysis of concentrates of rare earths on a characteristic X-rays of the K- series are given. Matrix effects are investigated and is shown, that for heavy elements it is possible to not take into account absorption of raised radiation in a sample that allows to simplify the analysis. Required metrological characteristics of a technique are received.

измерениям на 20 образцах. Полученное S_r равнялось для иттрия – 0.04; неодима - 0.2, лантана, самария, европия, гадолиния, диспрозия - 0.06. Проверка зависимости величины S_r от концентрации определяемых элементов в указанном диапазоне концентраций показала, что S_r не зависит от концентрации.

Была проведена серия сравнительных анализов. Результаты некоторых из них приведены в табл.5.

ВЫВОДЫ

Представленные результаты показывают перспективность использования метода ХРИ для анализа тяжелых элементов по К-серии, особенно в многоэлементном варианте, когда недостаточно имеющегося энергетического разрешения спектрометра для разделения L-серий этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Дедик, О.И. Ехичев, В.В. Левенец, Н.Ф. Северин, А.И. Чумаченко. Камера для проведения элементного анализа на пучках тяжелых заряженных частиц // ВАНТ. Серия: «Общая и ядерная физика». 1981, в.2(16), С.48-50.
2. В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунов, А.В. Гончаров, А.В. Зац, В.Я. Колот, В.В. Кузьменко, В.В. Левенец, А.П. Омельник, В.М. Пистряк, В.И. Сухоставец, А.А. Щур Аналитический ядерно-физический комплекс «Сокол» // Материалы V Межд. Конференция «Взаимодействие излучения с твердым телом», ВИТТ-2003. 6-9. 09. 2003. Минск Беларусь, с.329 – 331
3. G.F.Ziegler. Ed.by H.H.Andersen. *The stopping and ranges of ions in matter*. V.3P.45.Pergamon Press.New York, 1977.
4. R.P.H.Garten, K.O.Groeneveld, K.H.Koning. *A semiempirical procedure for simple calculation of the signal intensity in PIXE analysis of thick samples* // Nucl.Istr.Met.1981,v.181, p.185-188.
5. W.Brandt, R.Laubert. *K-shell ionization cross sections in asymmetric heavy-ion-atom collisions* // Phys. Rev. 1975, v.A11,4, p.1233-1238
6. G.Blondiaux, M.Valladon, K.Ishii, J.L.Debrun *Search for the influence of chemical effect of the stopping power: the case of oxides* // Nucl. Instr. Meth. 1980, v.168, P.29-31.