

Uranium Ores Elemental Composition Determination by X-Ray Fluorescence Express-Method

D.V. Kutnii*, A.V. Medvediev, S.A. Vanzha, G.V. Zyma

National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology” NAS of Ukraine, 1, Akademichaskaya St., Kharkov, Ukraine, 61108; *e-mail: d_kutniy@kipt.kharkov.ua

Received: March 01, 2016; Accepted: July 19, 2016

DOI: 10.17721/moca.2016.31-38

Specifics of measurements of elemental composition of uranium ores, which have natural radioactivity, using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence spectrometer S 8 Tiger were examined in the work. It is shown that own radioactivity of uranium ores, resulting from presence in them Pb, Bi, Po, Th, Pa, Ra and U isotopes and can influence on the results of determination of certain elements' content.

The model of correction by intensity with empirical α -coefficients is proposed to use for matrix effects correction during analysis of content of P, S, Mg, Al, Si, K, Ca. It is shown, that such approach, in comparison with standard software Spectra Plus of spectrometer S 8 Tiger, allows reduce relative error of measurements in 10-100 times.

An analysis of possible spectral interferences of analytical lines of studied elements and additionally discovered in X-ray spectra peaks of Ba, Ni, Sr and Pb was done. It is shown, that using appropriate matrix effects correction the influence of spectral overlaps may be neglected.

Keywords: uranium ore, radioactivity, X-ray fluorescence analysis, elemental composition, matrix effects

Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного определения элементного состава урановых руд

Д.В. Кутний*, А.В. Медведев, С.А. Ванжа, Г.В. Зима

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108; *e-mail: d_kutniy@kipt.kharkov.ua

Поступила: 01 марта 2016 г; Принята: 19 июля 2016 г

DOI: 10.17721/moca.2016.31-38

В работе рассмотрены особенности измерений элементного состава урановых руд, обладающих естественной радиоактивностью, с использованием волно-дисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S 8 Tiger. Показано, что собственная радиоактивность урановых руд, обусловленная присутствием в них изотопов Pb, Bi, Po, Th, Pa, Ra и U может влиять на результаты определения содержаний отдельных элементов.

Для учета матричных эффектов при анализе содержаний P, S, Mg, Al, Si, K, Ca предложено использовать модель поправок по интенсивности с эмпирическими α -коэффициентами. Показано, что такой подход, по сравнению со стандартным программным обеспечением Spectra Plus спектрометра S 8 Tiger, позволяет снизить относительную погрешность измерений указанных элементов в 10-100 раз.

Проведен анализ возможных спектральных интерференций аналитических линий исследуемых элементов и дополнительно обнаруженных в рентгеновских спектрах пиков Ba, Ni, Sr и Pb. Показано, что при корректном учете матричных эффектов влиянием спектральных наложений можно пренебречь.

Ключевые слова: урановая руда, радиоактивность, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав, матричные эффекты

Урановая руда является исходным продуктом для производства уранового концентрата, поэтому одним из направлений развития уранового производства является обеспечение интенсивного проведения геологоразведывательных работ. На сегодняшний день Украина имеет более 20 разведанных месторождений урана [1]. Для увеличения добычи урановой руды

Государственный концерн «Ядерное топливо» планирует начать промышленную разработку новых урановых месторождений (Сафоновского и Апрельского), а также продолжить освоение Новокопальского месторождения. Вместе с активизацией работ по добыче урановой руды необходимо решать существующие технологические и методические проблемы

ее переработки, связанные, в основном, с использованием устаревшего оборудования и методов, что в итоге может сказываться на качестве конечного продукта переработки – уранового концентрата [2].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из наиболее удобных и доступных методов исследования элементного состава геологических, экологических и других образцов. В мировой практике РФА стал основным средством массового исследования геологических проб, вытесняя методы классической химии и полуколичественного спектрального анализа. При анализе руд, с учетом необходимости комплексного использования минерального сырья, особенно эффективно применение РФА для одновременного определения концентраций сразу большой группы представляющих интерес элементов [3, 4]. Наряду с тяжелыми рудными элементами это могут быть легкие элементы, влияющие на технологические свойства руды, либо повышающие ее ценность за счет возможности получения дополнительных продуктов. РФА позволяет экспрессно, с высокой надежностью и сравнительно недорого анализировать большие массивы проб.

Урановая руда, как объект исследований РФА, рассматривается значительно реже по сравнению с другими геологическими образцами. Так, ряд работ [5-7] посвящен определению содержания урана (до 0.1 мас.%) в фосфатных рудах, минералах и угле. И только в [8, 9] исследовались урановые руды с целью определения содержания исключительно U, а не элементного состава руды в целом.

Кроме того, урановая руда относится к классу радиоактивных руд и содержит радионуклиды из радиоактивного ряда ^{238}U (ряд урана-радия). Основной вклад в активность урановой руды дают 14 изотопов, входящих в цепочку распада ^{238}U : ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po . Удельная активность рядовой урановой руды, содержащей 0.2% урана (величина характерная для украинских урановых руд) составляет $\sim 3.5 \times 10^2$ Бк/г.

Вообще говоря, РФА радиоактивных материалов не является тривиальной задачей. Так, например, для анализа образцов, содержащих Th, U или Pu, зачастую приходится прибегать к растворению пробы с целью снижения собственного рентгеновского излучения, вызванного гамма-квантами, образующимися в результате альфа-распада [10]. В исследованиях [11, 12] указывается на то, что при РФА радиоактивных материалов собственное рентгеновское и гамма-излучение образца может быть источником увеличения фона, вторичной флуоресценции и наложения спектральных линий, что приводит к проблеме интерпретации измеренного рентгеновского спектра.

В ННЦ «ХФТИ» НАН Украины, при поддержке Департамента энергетики США, приобретен и введен в эксплуатацию волно-дисперсионный рентгенофлуоресцентный (ВДФ) спектрометр S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Германия). Целью настоящих исследований стало изучение особенностей экспресс-определения элементного состава урановых руд, обладающих естественной радиоактивностью, с использованием спектрометра S 8 Tiger.

Методика эксперимента

Определение элементного состава урановых руд выполняли на ВДФ спектрометре S 8 Tiger. Спектрометр укомплектован рентгеновской трубкой OEG 95LT с Rh-анодом максимальной мощностью 4 кВт и силой тока до 170 мА, набором кристалл-анализаторов (LiF 200, LiF 220, LiF 420, PET, Ge, XS-55), проточно-пропорциональным и сцинтилляционными детекторами, коллиматорами (0.12, 0.23, 0.46 и 1°), а также Al и Cu фильтрами различной толщины. Управление спектрометром, выбор режимов возбуждения и регистрации, набор и обработка спектральных данных осуществляется с помощью пакета программ Spectra Plus, в состав которого входит программное обеспечение для полуколичественного (безстандартного) экспресс-анализа образцов неизвестного состава. Для учета эффектов межэлементного влияния используется модель поправок по концентрации с теоретическими α -коэффициентами, основанная на методе фундаментальных параметров (МФП) [13]. Преобразование интенсивности измеренной аналитической линии в содержание определяемого элемента осуществляется с помощью следующего выражения:

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} \cdot C_j\right).$$

Продолжительность полного элементного анализа образца составляет 10-15 мин.

Измерение спектра собственного рентгеновского и гамма-излучения образцов проводили с использованием широкодиапазонного германиевого детектора BEGe 3830 (Canberra, США), площадь 38 см², толщина 3 см, номинальная эффективность регистрации 34 %, энергетическое разрешение (FWHM) для линий: 5.9 кэВ – 0.468 кэВ; 122 кэВ – 0.572 кэВ и для 1332 кэВ – 1.51 кэВ.

В качестве объектов исследований использовали стандартные образцы состава урановой руды силикатного типа, изготовленные КП «Кировгеология». Для уменьшения поверхностных эффектов (влияния неоднородности поверхности на интенсивность аналитического сигнала) пробы урановых руд прессовали в виде таблеток с помощью пресса лабораторного гидравлического ПЛГ-20, диапазон рабочих усилий от 0 до 200 кН. В процессе

прессования в материал пробы добавляли ~ 10 % связующего вещества (С – 48.7 %; О – 42.6 %; Н – 8.1 %; В – 0.6 %), усилие прессования составляло ~ 13 Н/см². Высота готовой таблетки составляла ~ 4 мм, плотность ~ 2.0 г/см³, площадь анализируемой поверхности ограничивалась маской \varnothing 28 мм. Прессованные таблетки размещали в стандартную кювету, нижнюю часть которой закрывали майларовой пленкой на основе синтетического полиэфирного волокна толщиной 2.5 мкм. Измерение элементного состава проб проводили в вакууме.

Для каждой исследуемой пробы выполняли набор трех рентгеновских спектров, которые затем обрабатывали (определяли содержания оксидов основных и примесных элементов). Результаты обработки серии спектров для каждого образца подвергали статистической обработке: находили средние значения (\bar{C}) содержания оксидов, стандартное отклонение $s(C_i)$ и стандартное отклонение среднего значения $s(\bar{C})$. Результаты элементного анализа проб урановых руд приведены в виде $\bar{C} \pm \Delta$, где Δ – доверительный интервал, рассчитанный для доверительной вероятности $P = 0.95$.

Относительную погрешность результатов анализа ε определяли как отклонение измеренного среднего значения содержания (\bar{C}) от C_{decl} (в процентах), где C_{decl} – значение содержания оксидов основных и примесных элементов, приведенные в паспортах на стандартные образцы.

Результаты и обсуждения

Определение интенсивности собственного рентгеновского и гамма-излучения образцов урановой руды проводили с помощью полупроводникового детектора на основе

Ge высокой чистоты, время набора спектра составляло 50 ч. Результаты исследований приведены на рис.1.

Естественная радиоактивность исследуемых образцов подтверждается наличием в приведенном спектре гамма-линий изотопов из цепочки распада ²³⁸U. В области энергий до 20 кэВ присутствует рентгеновское излучение L-серии элементов Pb, Bi, Po, Th, Pa и U, что в первую очередь может влиять на результаты определения содержаний U при РФА. Если предположить возможность возбуждения рентгеновского излучения M-серии указанных элементов (от 2.3 до 3.6 кэВ), тогда следует учитывать этот эффект при анализе интенсивностей аналитических линий элементов от P до Ca.

Очевидно, что при наличии эффекта влияния собственной радиоактивности образцов урановой руды на результаты РФА, он должен усиливаться с увеличением содержания U. Для проверки указанного предположения с использованием спектрометра S 8 Tiger были измерены рентгеновские спектры урановых руд в интервале содержаний U₃O₈ от 0.06 до 0.91 мас. % и проанализированы их характеристики (уровень фона, ширина линии на половине высоты (FWHM) и возможные наложения аналитических линий). Для линий элементов от P до Ca не наблюдалось увеличение фона, FWHM также оставалась практически постоянной, а единственной возможной спектральной интерференцией является наложение линий Pb M_{α1} (2.3455 кэВ) и S K_{α1} (2.3078 кэВ). Для L_α-линий U уровень фона возрастает на ~ 10 % и FWHM увеличивается со 150 до 160 эВ и естественно существует вероятность вклада собственного рентгеновского излучения в измеряемую интенсивность аналитической линии.

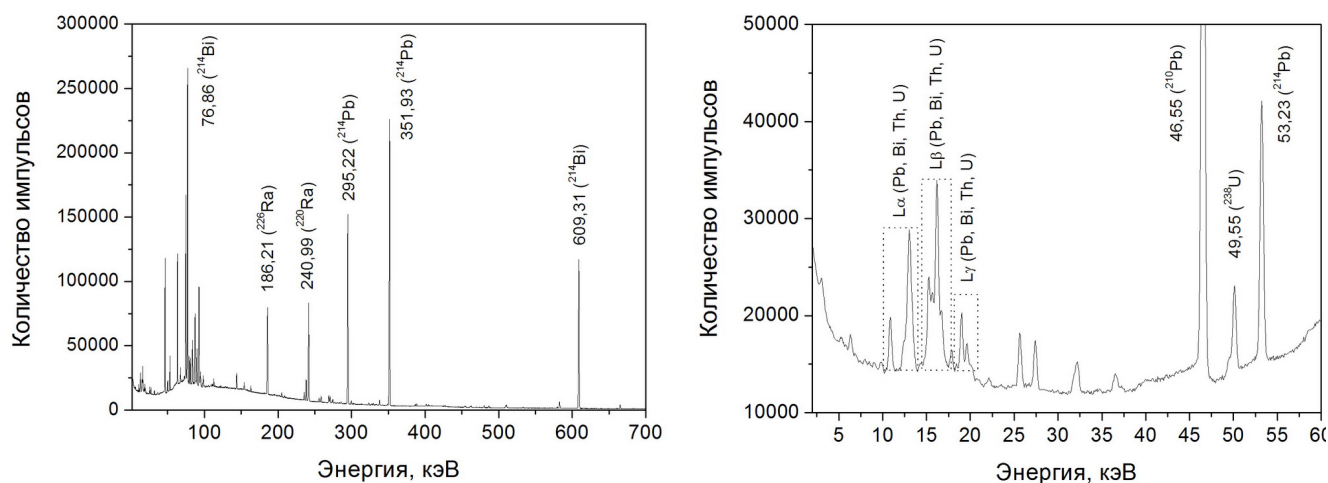


Рис.1. Спектры рентгеновского и гамма-излучения радиоактивного образца урановой руды (содержание U₃O₈ составляет 0.28 мас. %) в различных интервалах энергий.

Исходя из данных, приведенных на рис.1, интенсивность собственного рентгеновского излучения образцов достаточно низкая, тем не менее, по сравнению с минимальной интенсивностью $L\alpha$ -линий U (образец с содержанием U_3O_8 0.06 мас. %) такой вклад может составлять до 5 %.

В дальнейшем измеренные рентгеновские спектры стандартных образцов урановой руды обрабатывали с помощью программного пакета Spectra Plus. Следует отметить, что образцы, используемые в качестве объектов исследования, аттестованы лишь по содержанию в них урана. Данные по содержаниям остальных элементов (оксидов) являются полуколичественными и приведены в качестве дополнительной информации.

В табл.1 приведены результаты элементного анализа четырех стандартных образцов состава урановой руды в интервале содержаний U_3O_8 от 0.06 до 0.91 мас. %.

Результаты элементного анализа образцов подтверждают возможности спектрометра S 8 Tiger для полуколичественного (безстандартного) экспресс-анализа образцов неизвестного состава, заявленные производителем оборудования: для содержаний элементов более 10 мас. % относительная погрешность измерений составляет 5-20 %; для содержаний 1-10 мас. % – погрешность измерений 10-30 %; для содержаний 0.1-1 мас. % – погрешность измерений 20-300%. Однако ряд результатов измерений требует дополнительного анализа и обоснования.

Исходя из данных, приведенных в табл.1, для всех исследуемых образцов урановой руды не наблюдали переоценки содержания U_3O_8 , что могло бы свидетельствовать о вкладе собственной радиоактивности в результаты анализа. Таким образом, при дальнейших исследованиях влияние рентгеновского излучения радионуклидов из радиоактивного ряда урана на интенсивности аналитических линий анализируемых элементов не учитывали.

Максимальная погрешность измерений (ϵ) получена при анализе содержаний P_2O_5 и SO_3 . Значительная систематическая переоценка содержания P_2O_5 наряду с недооценкой содержания SO_3 связана, по видимому, с эффектом вторичной флуоресценции (межэлементного возбуждения). В связи с тем, что K-край поглощения фосфора составляет 2.1435 кэВ, а энергия $K\alpha_1$ -линии серы составляет 2.3078 кэВ происходит процесс «подвозбуждения», т.е. квантовый выход фосфора увеличивается (при этом квантовый выход серы снижается), что приводит к указанному результату.

Возможно программное обеспечение полуколичественного (безстандартного) экспресс-анализа спектрометра S 8 Tiger недостаточно корректно учитывает данный эффект. Для

первоначального расчета содержаний всех идентифицированных элементов используется выражение

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i,$$

где a_0 и a_1 – коэффициенты, заданные в библиотеке аналитических линий программного обеспечения спектрометра. После определения содержаний всех элементов рассчитываются α -коэффициенты для предполагаемой матрицы и первоначальные результаты уточняются с использованием выражения:

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} \cdot C_j\right).$$

Вероятно при наличии матричных эффектов (значительная переоценка/недооценка интенсивности) использование коэффициентов a_0 и a_1 не позволяет получить адекватное первоначальное значение содержания элемента и, как следствие, уточненные результаты.

Для подтверждения указанного предположения учет эффектов межэлементного влияния выполняли с помощью модели поправок по интенсивности с эмпирическими α -коэффициентами. Тогда зависимость содержания от интенсивности имеет вид:

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha'_{ij} \cdot I_j\right),$$

где коэффициенты a_0 , a_1 и α'_{ij} определяются с помощью линейной регрессии.

Результаты элементного анализа образцов подтверждают возможности спектрометра S 8 Tiger для полуколичественного (безстандартного) экспресс-анализа образцов неизвестного состава, заявленные производителем оборудования: для содержаний элементов более 10 мас. % относительная погрешность измерений составляет 5-20 %; для содержаний 1-10 мас. % – погрешность измерений 10-30 %; для содержаний 0.1-1 мас. % – погрешность измерений 20-300 %. Однако ряд результатов измерений требует дополнительного анализа и обоснования. В табл.2 приведены результаты расчета содержаний P_2O_5 и SO_3 , C_{calc} – соответствует рассчитанному значению содержаний с помощью модели поправок по интенсивности; R^2 – коэффициент корреляции; SD – стандартная ошибка.

Из результатов расчета видно, что в данном случае использование интенсивностей (вместо содержаний) в качестве характеристических величин для описания матричных эффектов является более предпочтительным, т.к. позволяет значительно снизить погрешность измерений и рассчитать содержания определяемых элементов с приемлемой регрессионной статистикой.

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов урановой руды.

Оксиды	образец УР 47 С			образец УР 114 С			образец УР 240 С			образец УР 768 С		
	C_{decl} , мас. %	$\bar{C} \pm \Delta$, мас. %	ϵ , %	C_{decl} , мас. %	$\bar{C} \pm \Delta$, мас. %	ϵ , %	C_{decl} , мас. %	$\bar{C} \pm \Delta$, мас. %	ϵ , %	C_{decl} , мас. %	$\bar{C} \pm \Delta$, мас. %	ϵ , %
Na₂O	9.31	9.967 ± 0.034	7.053	10.22	9.833 ± 0.187	3.783	8.12	8.243 ± 0.455	1.519	9.36	9.463 ± 0.476	1.104
MgO	2.12	2.340 ± 0.111	10.377	1.72	1.973 ± 0.028	14.729	2.48	3.023 ± 0.162	21.909	2.06	2.353 ± 0.115	14.240
Al₂O₃	17.20	15.840 ± 0.237	7.907	17.88	15.853 ± 0.221	11.335	16.41	14.767 ± 0.401	10.014	16.08	14.230 ± 0.332	11.505
SiO₂	60.50	54.123 ± 0.583	10.540	60.82	52.377 ± 0.330	13.882	59.47	52.060 ± 1.319	12.460	58.16	50.830 ± 0.619	12.603
P₂O₅	0.20	0.562 ± 0.021	180.833	0.21	0.620 ± 0.057	195.397	0.19	0.529 ± 0.051	178.246	0.14	0.487 ± 0.013	247.619
SO₃	0.13	0.044 ± 0.008	66.410	0.31	0.110 ± 0.017	64.624	0.17	0.062 ± 0.015	63.412	0.21	0.091 ± 0.006	56.905
K₂O	0.23	0.250 ± 0.009	8.841	0.12	0.111 ± 0.005	7.222	0.88	0.983 ± 0.038	11.742	0.36	0.483 ± 0.014	34.259
CaO	3.32	3.912 ± 0.116	17.831	2.31	2.766 ± 0.038	19.726	3.81	4.484 ± 0.064	17.699	4.20	5.224 ± 0.330	24.373
TiO₂	0.28	0.249 ± 0.023	11.190	0.33	0.255 ± 0.019	22.727	0.39	0.350 ± 0.009	10.256	0.36	0.290 ± 0.025	19.444
MnO	0.05	0.046 ± 0.002	7.867	0.04	0.042 ± 0.001	4.750	0.06	0.058 ± 0.004	3.389	0.05	0.050 ± 0.004	0.000
Fe₂O₃	3.43	3.325 ± 0.138	3.052	3.86	3.397 ± 0.016	11.995	4.27	4.225 ± 0.101	1.046	3.96	3.691 ± 0.178	6.801
U₃O₈	0.06	0.053 ± 0.001	11.00	0.13	0.122 ± 0.003	5.872	0.28	0.251 ± 0.003	10.429	0.91	0.712 ± 0.042	21.791

Таблица 2. Результаты расчета содержаний P_2O_5 и SO_3 с использованием модели учета эффектов межэлементного влияния по интенсивности.

P_2O_5								
Образцы	C_{decl} , мас.%	C_{calc} , мас.%	ϵ , %	a_0	a_1	α'_{ij}	R2	SD
УР 47 С	0.200	0.205	2.735					
УР 114 С	0.210	0.210	0.061	-0.147	0.141	-0.149	0.954	0.012
УР 240 С	0.190	0.181	4.946					
УР 768 С	0.140	0.144	2.713					
SO_3								
Образцы	C_{decl} , мас.%	C_{calc} , мас.%	ϵ , %	a_0	a_1	α'_{ij}	R2	SD
УР 47 С	0.130	0.132	1.497					
УР 114 С	0.310	0.310	0.051	0.036	-0.052	-2.214	0.999	0.004
УР 240 С	0.170	0.167	1.818					
УР 768 С	0.210	0.211	0.480					

Аналогичный подход можно применить и для других групп соседних элементов: (Mg, Al, Si) и (K, Ca). К-края поглощения Mg, Al и K составляют 1.3034, 1.5599 и 3.6078 кэВ, а $K\alpha_1$ -линии Al Si и Ca составляют 1.4867, 1.7399 и 3.6917 кэВ соответственно. Расчет содержаний MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O и CaO на основе коэффициентов регрессионного уравнения (см. табл.3) в большинстве случаев снижает погрешность измерений до $\sim 1\%$ для исследуемых образцов урановой руды.

На рентгеновских спектрах исследуемых образцов помимо аналитических линий элементов, указанных в паспортах, были идентифицированы пики Ba, Ni, Sr и Pb. Анализ спектральных интерференций показывает возможность наложения следующих линий: Ba $L\alpha_1$ (4.4663 кэВ) и Ti $K\alpha_1$ (4.5108 кэВ); Sr $L\alpha_1$ (1.8066 кэВ) и Si $K\alpha_1$ (1.7394 кэВ); Sr $L\alpha_2$ (1.8047 кэВ) и Si $K\alpha_1$ (1.7394 кэВ); Pb $M\alpha_1$ (2.3455 кэВ) и S $K\alpha_1$ (2.3078 кэВ).

Таблица 3. Результаты расчета содержаний MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O и CaO с использованием модели учета матричных эффектов по интенсивности.

MgO								
Образцы	C_{decl} , мас.%	C_{calc} , мас.%	ϵ , %	a_0	a_1	α'_{ij}	R2	SD
УР 47 С	2.120	2.030	4.249					
УР 114 С	1.720	1.797	4.464	0.427	0.161	-0.0004	0.945	0.126
УР 240 С	2.480	2.517	1.494					
УР 768 С	2.060	2.036	1.154					
Al_2O_3								
Образцы	C_{decl} , мас.%	C_{calc} , мас.%	ϵ , %	a_0	a_1	α'_{ij}	R2	SD
УР 47 С	17.200	17.192	0.046					
УР 114 С	17.880	17.881	0.007	-0.686	0.538	-0.002	0.999	0.024
УР 240 С	16.410	16.429	0.115					
УР 768 С	16.080	16.068	0.075					

SiO ₂								
Образцы	C _{decl} , мас. %	C _{calc} , мас. %	ε, %	a ₀	a ₁	α' _{ij}	R2	SD
УР 47 С	60.500	60.654	0.254					
УР 114 С	60.820	60.778	0.070	56.741	-0.069	-0.020	0.961	0.409
УР 240 С	59.470	59.154	0.532					
УР 768 С	58.160	58.365	0.352					
K ₂ O								
Образцы	C _{decl} , мас. %	C _{calc} , мас. %	ε, %	a ₀	a ₁	α' _{ij}	R2	SD
УР 47 С	0.230	0.233	1.253					
УР 114 С	0.120	0.118	1.909	-0.017	0.105	-0.007	0.999	0.004
УР 240 С	0.880	0.879	0.041					
УР 768 С	0.360	0.359	0.063					
CaO								
Образцы	C _{decl} , мас. %	C _{calc} , мас. %	ε, %	a ₀	a ₁	α' _{ij}	R2	SD
УР 47 С	3.320	3.266	1.617					
УР 114 С	2.310	2.339	1.268	0.195	0.048	0.004	0.998	0.069
УР 240 С	3.810	3.802	0.219					
УР 768 С	4.200	4.233	0.779					

Согласно [14] при расчете содержаний элементов необходимо учитывать два основных эффекта: наложение спектральных линий и матричные эффекты. Однако, учет матричных эффектов позволил привести содержания SiO₂ и SO₃ в соответствие с паспортными данными, поэтому влиянием спектральных наложений на данном этапе исследований можно пренебречь.

Использование специального многослойного кристалл-анализатора XS-55 ($2d = 55 \text{ \AA}$), предназначенного для измерений легких элементов (от O до Mg) позволило получить удовлетворительные результаты содержаний Na₂O с учетом матричных эффектов по стандартной модели программного обеспечения Spectra Plus.

В связи с тем, что применение описанного выше метода учета матричных эффектов для определения содержаний TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈ показывает сравнительно слабую корреляционную зависимость между их концентрациями и измеренными интенсивностями аналитических линий ($R2 \leq 0.7$), необходимо корректировать влияние матрицы другими способами. В данном случае, для сравнительно тяжелых элементов в легкой матрице, требуемого эффекта вероятно можно добиться с помощью измерения и

учета интенсивности характеристической линии первичного рентгеновского излучения, некогерентно рассеянного пробой.

Выводы

Исследованы особенности экспресс-определения элементного состава урановых руд, обладающих естественной радиоактивностью, с использованием ВДРФ спектрометра S 8 Tiger. Показано, что собственная радиоактивность урановых руд, обусловленная присутствием в них изотопов Pb, Bi, Po, Th, Pa, Ra и U может влиять на результаты определения содержаний отдельных элементов при РФА. Тем не менее, в связи с низкой интенсивностью собственного рентгеновского излучения исследуемых образцов, его влияние на интенсивности аналитических линий анализируемых элементов можно не учитывать.

Приведены результаты полуколичественного (безстандартного) РФА элементного состава образцов урановых руд с помощью программного обеспечения Spectra Plus спектрометра S 8 Tiger. Полученная относительная погрешность измерений подтверждает возможности спектрометра для данного вида анализа,

заявленные производителем, в том числе и при исследовании радиоактивных урановых руд.

Для учета эффектов межэлементного влияния с целью снижения погрешности измерения содержаний некоторых соседних элементов (P, S), (Mg, Al, Si) и (K, Ca) предложено использовать модель поправок по интенсивности с эмпирическими α -коэффициентами. Такой подход, по сравнению со стандартным программным обеспечением Spectra Plus, позволяет снизить относительную погрешность измерений в 10-100 раз. Для учета влияния матрицы при определении содержаний Ti, Mn, Fe и U необходимо

использовать другие способы, например, нормирование интенсивностей аналитических линий на интенсивность характеристической линии первичного рентгеновского излучения, некогерентно рассеянного пробой.

Проанализированы возможные спектральные наложения аналитических линий исследуемых элементов и дополнительно обнаруженных в рентгеновских спектрах пиков Ba, Ni, Sr и Pb. Показано, что при корректном учете матричных эффектов влиянием спектральных наложений можно пренебречь.

Литература

1. Мальцев Д.В., Хоменко О.Е. Технология подземной добычи урановых руд буровзрывным способом: Монография, ГБУЗ «НГУ». Днепропетровск, 2013. С. 121.
2. Sorokin O.G., Sinchuk V.V., Koshyk I.I. Optimization of technological processes at uranium ore mining and milling in Ukraine. *International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle (URAM-2009)*, IAEA, Vienna, Austria. 2009, P. 162-169.
3. Симаков В.А. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки: Автореф. дис. док. тех. наук: 02.00.02, Всероссийский НИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Москва, 2000.
4. Марьина Г.Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: Автореф. дис. канд. тех. наук: 02.00.02, ГНЦ ГНИПИРП «Гиредмет». Москва, 2012.
5. Al-Eshikh M., Kadachi A., Sarfaz M. Determination of uranium content in phosphate ores using different measurements techniques. *Journal of King Saud University – Engineering Science*. 2013, 25, 197-202.
6. Cherkashina T., Bolortuya D., Revenko A., Zuzaan P. Development of X-ray fluorescence technique for the uranium determination in Mongolian coal, coal ash and phosphate ore. *Аналитика и контроль*. 2014, 18(4), 404-410.
7. Natarajan V., Porwal N., Godbole S. Determination of uranium and thorium in zircon by energy dispersive X-ray fluorescence technique. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2012, 19, 399-402.
8. Spatz R., Lieser K. Analysis of uranium ore by energy dispersive X-ray fluorescence. *Anal. Chem*. 1978, 293, 107-109.
9. Docenko D., Gostilo V., Rozite A. On-line measurement of uranium ores using XRF analyzer P2 Con-X. *International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle (URAM-2009)*, IAEA, Vienna, Austria. 2009, P. 141-146.
10. Райлли Д., Энслин Н., Смит Х., Крайнер С. Пассивный неразрушающий анализ ядерных материалов. Пер. с англ. Москва: «Бином», 2000. С. 720.
11. Worley Ch. Accurate quantification of radioactive materials by X-ray fluorescence. *Advances in X-ray Analysis*. 2003, 21, 369-374.
12. Worley Ch. Analysis of nuclear materials by energy dispersive X-ray fluorescence and spectral effects of alpha decay. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2009, 282, 539-542.
13. Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. *Anal. Chem*. 1968, 40(7), 1080-1086.
14. Thomsen V., Schatzlein D., Mercurio D. Interelement corrections in spectrochemistry. *Spectroscopy*. 2006, 21(7), 32-40.