

PACS: 29.30.Kv

USE OF INCOHERENT SCATTERING FOR MATRIX EFFECTS CORRECTION IN X-RAY FLUORESCENCE MEASUREMENTS OF Ti, Mn, Fe AND U CONCENTRATIONS IN URANIUM ORES

D.V. Kutnii, A.V. Medvediev, S.A. Vanzha

National science center "Kharkov institute of physics and technology" of NAS of Ukraine

1, Akademicheskaya st., Kharkov, Ukraine, 61108

e-mail: d_kutnii@kipt.kharkov.ua

Received May 3, 2016

The work presents the results of method development for matrix effects correction in X-ray fluorescence measurements of Ti, Mn, Fe and U concentrations in the silicate-type uranium ore samples using wavelength dispersive XRF spectrometer S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Germany). Comparison of the results obtained using standard software package Spectra Plus of the spectrometer and normalized to intensity of characteristic line of primary radiation, incoherently scattered by sample, was carried out. It is shown that for the investigated elements during X-ray fluorescent measurements of their concentrations, in addition to intensity normalization, it is necessary to use additional analytical correction. The use of this method to calculate the corrected concentrations of TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 and U_3O_8 allows to decrease the relative error of measurements up to $< 5\%$ within the range of concentrations 0.1...4 mas. % and up to $\leq 7.5\%$ within the range of concentrations 0.04...0.06 mas. %.

KEY WORDS: X-ray fluorescence, uranium ore, matrix effects, incoherent scattering, absorption edge

ВИКОРИСТАННЯ НЕКОГЕРЕНТНОГО РОЗСИВАННЯ ДЛЯ УРАХУВАННЯ МАТРИЧНИХ ЕФЕКТІВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ Ti, Mn, Fe І U В УРАНОВИХ РУДАХ

Д.В. Кутній, О.В. Медведєв, С.О. Ванжа

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

вул. Академічна 1, м. Харків, Україна, 61108

У роботі наведені результати розробки способу урахування матричних ефектів при рентгенофлуоресцентному визначенні вмісту Ti, Mn, Fe і U в стандартних зразках складу уранової руди силікатного типу з використанням спектрометра з хвильовою дисперсією S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Німеччина). Проведено порівняння результатів аналізу, отриманих за допомогою стандартного пакета програм Spectra Plus спектрометра і нормованих на інтенсивність характеристичної лінії первинного випромінювання, некогерентно розсіяного пробою, для урахування матричних ефектів. Показано, що для досліджуваних елементів при рентгенофлуоресцентному визначенні їх вмістів, крім нормування інтенсивності необхідно вводити додаткові аналітичні поправки. Використання розробленого способу для розрахунку уточнених значень вмістів TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 і U_3O_8 дозволяє знизити відносну похибку вимірювань до $< 5\%$ в інтервалі вмістів 0,1...4 ваг. % і до $\leq 7,5\%$ в інтервалі вмістів 0,04...0,06 ваг. %.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: рентгенівська флуоресценція, уранова руда, матричні ефекти, некогерентне розсіювання, край поглинання

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ УЧЕТА МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЙ Ti, Mn, Fe И U В УРАНОВЫХ РУДАХ

Д.В. Кутний, А.В. Медведев, С.А. Ванжа

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины

ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина, 61108

В работе приведены результаты разработки способа учета матричных эффектов при рентгенофлуоресцентном определении содержания Ti, Mn, Fe и U в стандартных образцах состава урановой руды силикатного типа с использованием спектрометра с волновой дисперсией S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Германия). Проведено сравнение результатов анализа, полученных с помощью стандартного пакета программ Spectra Plus спектрометра и нормированных на интенсивность характеристической линии первичного излучения, некогерентно рассеянного пробой, для учета матричных эффектов. Показано, что для исследуемых элементов при рентгенофлуоресцентном определении их содержания, помимо нормирования интенсивностей необходимо вводить дополнительные аналитические поправки. Использование разработанного способа для расчета уточненных значений содержания TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 и U_3O_8 позволяет снизить относительную погрешность измерений до $< 5\%$ в интервале содержания 0,1...4 мас. % и до $\leq 7,5\%$ в интервале содержания 0,04...0,06 мас. %.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: рентгеновская флуоресценция, урановая руда, матричные эффекты, некогерентное рассеяние, край поглощения

Аналитическим сигналом при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) является измеренная скорость счета импульсов, пропорциональная интенсивности рентгеновской линии анализируемого элемента. На интенсивность рентгеновского излучения влияет химический состав и физическое состояние анализируемой пробы. Эти влияния принято называть матричными эффектами, к которым относятся: поглощение и рассеяние рентгеновского излучения; вторичная флуоресценция и т.д. В связи с этим установление функциональной

зависимости между измеренной интенсивностью характеристического излучения и содержанием определяемого элемента в пробе является глобальной проблемой теории РФА [1]. Эту проблему решают различными способами в зависимости от типа и сложности химического состава пробы (матрицы).

При РФА первичное излучение рентгеновской трубки взаимодействует с исследуемым веществом посредством двух различных по физической природе процессов: поглощения и рассеяния. В результате поглощения энергия первичного излучения преобразуется в кинетическую энергию фото- и оже-электронов, а также в энергию вторичного (характеристического) рентгеновского излучения. При рассеянии энергия первичного излучения либо сохраняется (когерентное или релеевское рассеяния), либо претерпевает изменения (некогерентное или комптоновское рассеяние). Рассеянное излучение образует поле вторичного излучения, которое также фиксируется детектирующей системой рентгенофлуоресцентного спектрометра. При РФА используется главным образом характеристическое излучение, рассеянное же является чаще всего помехой, образующей фон в рентгеновском спектре [2].

Для определения интенсивности характеристического излучения (аналитической линии) с учетом матричных эффектов используют два, наиболее распространенных, способа анализа [3]. Если при определении содержания элемента интенсивность его аналитической линии сравнивают с интенсивностью такой же линии, зарегистрированной от независимого излучателя, то принято считать, что анализ выполняют способом внешнего стандарта. Если интенсивность аналитической линии определяемого элемента сравнивают с интенсивностью какой-либо другой линии, зарегистрированной от того же излучателя, то принято считать, что анализ выполняют способом внутреннего стандарта.

Классический способ внутреннего стандарта заключается в том, что в анализируемую пробу добавляют известное количество не содержащегося в ней элемента b , который называют внутренним стандартом или элементом сравнения. После измерения интенсивности спектральных линий определяемого элемента I_a и элемента сравнения I_b содержание C_a первого из них определяют с помощью отношения интенсивностей: $C_a = kC_b \cdot I_a/I_b$, где k – коэффициент, который определяется экспериментально с помощью образцов с известным содержанием элементов a и b .

Расчет содержания C_a по вышеприведенной формуле допустимо проводить, если в анализируемых пробах оно изменяется в небольших пределах. В противном случае лучше использовать аналитический график $I_a/I_b = f(C_a)$, который строят с помощью эталонов.

Способ стандарта-фона относят к способам внутреннего стандарта. В качестве стандартного параметра используют интенсивность рассеянного пробой участка спектра первичного излучения. Аналитическим параметром для определения концентрации служит отношение интенсивности I_a аналитической линии определяемого элемента к интенсивности I_σ рентгеновского фона, зарегистрированного от этой пробы.

Корректируя влияние матрицы, такого же эффекта, как и при использовании внутреннего стандарта, можно достичь измерением интенсивности I_σ^{incoh} характеристической линии первичного излучения, некогерентно рассеянного пробой [4]. Концентрация определяемого элемента a рассчитывается из аналитического графика $I_a/I_\sigma^{incoh} = f(C_a)$. Данный подход является частным случаем способа стандарта-фона.

Результаты одной из первых работ по практическому применению некогерентного рассеяния для учета матричных эффектов приведены в [5]. В качестве анализируемых проб использовались геологические образцы, в которых определяли содержание элементов от Ni ($Z = 28$) до Ag ($Z = 47$). Способ основывался на нахождении массового коэффициента поглощения пробы μ_m с использованием соотношения $I_\sigma^{incoh}(\lambda_C) \sim 1/\mu_m(\lambda_C)$, где λ_C – длина волны комптоновской линии. Содержание анализируемого элемента i в пробе рассчитывали, как: $C_i = \mu_m(\lambda_i) \cdot I_i/k$, где k – коэффициент, определяемый характеристиками рентгенофлуоресцентного спектрометра; λ_i – длина волны характеристической рентгеновской линии анализируемого элемента i .

Интенсивность пика некогерентного рассеяния использовалась для нормирования интенсивности характеристических рентгеновских линий Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Cu, Hg и Pb в кремниевой матрице в публикации [6]. Показано, что такой подход позволяет снизить погрешность определения содержаний анализируемых элементов с 20 % до 5-6 %. Для анализа содержаний элементов от В ($Z = 5$) до Zr ($Z = 40$) в тяжелых матрицах предпочтительнее использовать соотношение $\ln I_\sigma^{incoh}(\lambda_C) \sim \ln(1/\mu_m(\lambda_C))$, обеспечивающее линейную зависимость интенсивности от массового коэффициента поглощения в широком диапазоне Z [7].

В работе [8] для корректировки матричных эффектов при определении содержаний элементов с $Z > 27$ в базальте предложена нелинейная зависимость между массовым коэффициентом поглощения и атомным номером основного матричного элемента (Z): $\mu_m(\lambda_i) = \beta \cdot (Z_i)^\alpha$, где α и β – константы. Возможность применения данного соотношения обоснована для уточнения интенсивностей K -линий Nb, Zr и Y в базальте.

Большинство из описанных выше способов корректировок основаны на оценках массовых коэффициентов поглощения по измеренным интенсивностям I_σ^{incoh} и имеют один существенный недостаток. Возможность их применения ограничена отсутствием в анализируемых материалах в значительных количествах элементов,

длины волн краев поглощения λ_i^{edge} которых короче длины волны аналитической линии λ_i определяемого элемента. В противном случае может происходить избирательное поглощение первичного излучения и, как следствие, значительное увеличение систематической погрешности при корректировке результатов анализа.

Для решения данной проблемы при определении содержаний Ti, V, Cr и Mn в железных рудах предложено следующее выражение: $C_i/I_i = \alpha/I_{\sigma}^{incoh} - \beta \cdot C_{Fe}$, где α и β – постоянные коэффициенты [9]. В связи с тем, что Fe является одним из основных элементов матрицы и справедливо неравенство $\lambda_i > \lambda_{Fe}^{edge} > \lambda_C$ необходимо учитывать влияние железа на интенсивности Ti, V, Cr и Mn. Показано, что введение поправки на содержание Fe позволяет получить погрешность измерений менее 10 %.

Из приведенного анализа публикаций видно, что существует достаточно большое количество работ, посвященных учету матричных эффектов при РФА с использованием интенсивности излучения некогерентного рассеяния. Однако, разнообразие исследуемых объектов настолько велико, что не может существовать единого универсального способа для внесения соответствующих поправок в интенсивность аналитической линии анализируемого элемента. В данной работе была поставлена цель: разработать способ учета матричных эффектов при рентгенофлуоресцентном определении содержаний Ti, Mn, Fe и U в урановых рудах, основанный на комптоновском рассеянии.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение содержаний оксидов TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 и U_3O_8 в урановых рудах выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Германия). Спектрометр укомплектован рентгеновской трубкой OEG 95LT с Rh-анодом максимальной мощностью 4 кВт и силой тока до 170 мА, набором кристалл-анализаторов, проточной-пропорциональным и сцинтилляционными детекторами, коллиматорами, а также Al и Cu фильтрами различной толщины. Управление спектрометром 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.

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. 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 элементов) с помощью пакета программ Spectra Plus. Результаты элементного анализа проб урановых руд приведены в разделе «РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ» (таблица 1) 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 рассчитанного значения содержания \bar{C} с помощью пакета программ Spectra Plus и путем учета матричных эффектов C_{calc} от C_{decl} (в процентах), где C_{decl} – значение содержания оксидов элементов, приведенные в паспортах на стандартные образцы.

При разработке способа учета матричных эффектов за основу был взят подход, описанный в работе [9], суть которого заключается в следующем. Если λ' – длина волны излучения рентгеновской трубки и λ'' – длина волны характеристического излучения анализируемого элемента с соответствующими массовыми коэффициентами поглощения μ' и μ'' , тогда при отсутствии эффектов вторичной флуоресценции зависимость содержания элемента C_i от интенсивности характеристической линии I_i имеет вид:

$$I_i = K \cdot \frac{C_i}{\frac{\mu'}{\sin \varphi} + \frac{\mu''}{\sin \phi}} = K' \cdot \frac{C_i}{(g \cdot \mu' + \mu'')}, \quad (1)$$

где φ – угол между поверхностью образца и направлением падающего первичного излучения рентгеновской трубки; ϕ – угол между поверхностью образца и направлением флуоресцентного излучения анализируемого элемента; K , K' и g – постоянные коэффициенты.

Если между λ' и λ'' отсутствуют длины волн краев поглощения других элементов, то зависимость массового коэффициента поглощения от λ представляет собой монотонную функцию, приведенную на рис. 1а и отношения μ'/μ'' для различных образцов могут быть представлены как:

$$\frac{\mu'_1}{\mu''_1} = \frac{\mu'_2}{\mu''_2} = \frac{\mu'_3}{\mu''_3} = \dots = h. \quad (2)$$

Тогда с учетом $\mu'' = h \cdot \mu'$, где h – постоянный коэффициент и $\mu'' \propto 1/I_{\sigma}^{incoh}$ для корректирования матричных эффектов в данном случае можно использовать следующее выражение:

$$C_i = \alpha \cdot \frac{I_i}{I_{\sigma}^{incoh}}. \quad (3)$$

В случае присутствия длин волн краев поглощения других элементов в образце между λ' и λ'' (рис. 1 б), выражение (3) не может быть использовано. Для анализа большинства легких элементов в геологических образцах такая длина волны соответствует краю поглощения Fe.

Тем не менее, для зависимости, приведенной на рис. 1 б, справедливо следующее $\mu''_a = h \cdot \mu'_a$, обозначив разницу между μ''_a и μ'' как $\Delta\mu$, которая пропорциональна в данном случае содержанию Fe в образце ($\beta \cdot C_{Fe}$), получаем $\mu'' = h \cdot \mu' - \Delta\mu$. Тогда для учета матричных эффектов в случае присутствия длины волны края поглощения железа между λ' и λ'' следует использовать выражение:

$$\frac{C_i}{I_i} = K \cdot (g\mu' + h\mu'' - \beta \cdot C_{Fe}) = K' \cdot [(g+h) \cdot \mu' - \beta \cdot C_{Fe}] = \frac{\alpha}{I_{\sigma}^{incoh}} - \beta \cdot C_{Fe}. \quad (4)$$

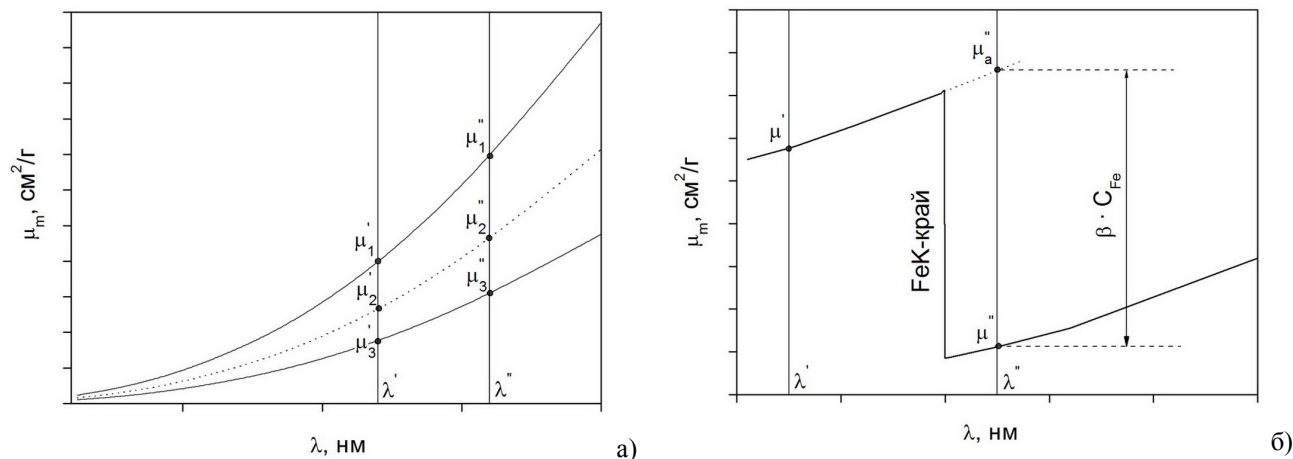


Рис. 1. Зависимость массового коэффициента поглощения образца от длины волны в случае отсутствия длин волн краев поглощения других элементов между λ' и λ'' (а) и присутствия длины волны края поглощения железа (б)

Выражение (4) носит название расширенного уравнения учета матричных эффектов на основе некогерентного рассеяния и может быть использовано для анализа содержаний легких элементов в геологических образцах.

На рис. 2 приведены зависимости массовых коэффициентов поглощения анализируемых элементов в урановых рудах от длины волны и взаимное расположение их краев поглощения.

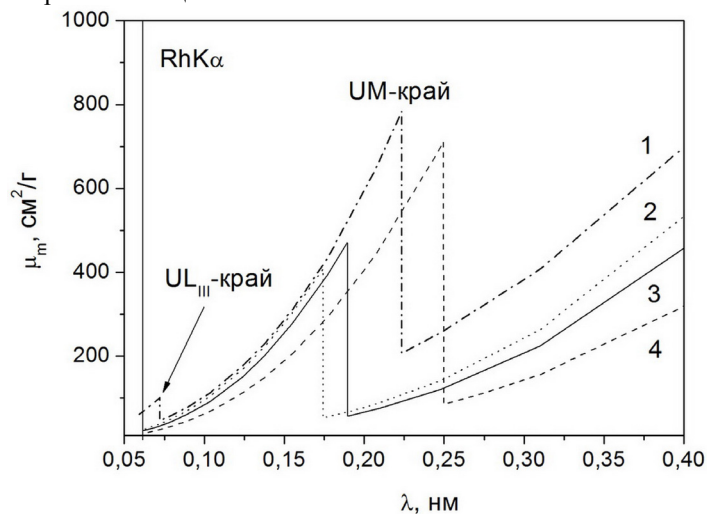


Рис. 2. Зависимости массовых коэффициентов поглощения анализируемых элементов в урановых рудах от длины волны
 1 – уран; 2 – железо; 3 – марганец; 4 – титан

Очевидно, что в исследуемых образцах между λ' , соответствующей длине волны K α -линии Rh и длинами волн характеристического излучения Ti, Mn и Fe присутствуют K-края поглощения соседних элементов, а также L- и M-края поглощения урана. Тогда для корректирования матричных эффектов может быть применено выражение (4) с учетом того, что в данном случае $\Delta\mu$ пропорционально коэффициенту β , умноженному на содержание влияющего элемента. Содержание урана, как элемента, для которого отсутствуют края поглощения между λ' и характеристической линией U α , может быть записано из (4): $C_U = \alpha \cdot I_U / I_{\sigma}^{incoh} (1 + \beta \cdot I_U)$. С целью сравнения результатов корректирования для учета матричных эффектов также использовали выражение (3). Решение уравнений (3) и (4), т.е. нахождение коэффициентов α и β выполняли с помощью линейной регрессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 приведены результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний оксидов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈ в четырех стандартных образцах состава урановой руды (интервал содержаний U₃O₈ от 0,06 до 0,91 мас.%) с помощью пакета программ Spectra Plus, входящего в состав спектрометра S 8 Tiger.

Таблица 1.

Результаты рентгенофлуоресцентного определения TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈ в образцах урановой руды с помощью стандартного пакета программ Spectra Plus

| Образец | TiO ₂ | | | MnO | | |
|----------|--------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|
| | C_{decl} , мас.% | $\bar{C} \pm \Delta$, мас.% | ε , % | C_{decl} , мас.% | $\bar{C} \pm \Delta$, мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 0,280 | 0,249±0,023 | 11,190 | 0,050 | 0,046±0,002 | 7,867 |
| УР 114 С | 0,330 | 0,255±0,019 | 22,727 | 0,040 | 0,042±0,001 | 4,750 |
| УР 240 С | 0,390 | 0,350±0,009 | 10,256 | 0,060 | 0,058±0,004 | 3,389 |
| УР 768 С | 0,360 | 0,290±0,025 | 19,444 | 0,050 | 0,050±0,004 | 0,000 |
| Образец | Fe ₂ O ₃ | | | U ₃ O ₈ | | |
| | C_{decl} , мас.% | $\bar{C} \pm \Delta$, мас.% | ε , % | C_{decl} , мас.% | $\bar{C} \pm \Delta$, мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 3,430 | 3,325±0,138 | 3,052 | 0,060 | 0,053±0,001 | 11,000 |
| УР 114 С | 3,860 | 3,397±0,016 | 11,995 | 0,130 | 0,122±0,003 | 5,872 |
| УР 240 С | 4,270 | 4,225±0,101 | 1,046 | 0,280 | 0,251±0,003 | 10,429 |
| УР 768 С | 3,960 | 3,691±0,178 | 6,801 | 0,910 | 0,712±0,042 | 21,791 |

Несмотря на то, что программное обеспечение Spectra Plus учитывает матричные эффекты с помощью модели поправок по концентрации с теоретическими α -коэффициентами [10], не всегда удается рассчитать содержание анализируемого элемента с удовлетворительной погрешностью. Проблема при определении содержания U₃O₈, по видимому, связана с тем, что первоначально программное обеспечение спектрометра S 8 Tiger калибрует измеренные рентгеновские пики элементов (имеется в виду, что программное обеспечение Spectra Plus рассчитывает поправку на интенсивность измеренной аналитической линии с учетом эффектов поглощения и рассеяния) с помощью собственной библиотеки аналитических линий, в которой отсутствуют данные для урана, поэтому для калибровки используется линия SrK α (14,164 кэВ), наиболее близкая к U α -линии (13,613 кэВ). Исходя из данных, приведенных на рис. 2, между длиной волны характеристического излучения Ti и первичного излучения рентгеновской трубки существуют четыре длины волны краев поглощения Mn, Fe и U, поэтому высока вероятность избирательного поглощения первичного излучения этими элементами и, как следствие, возникновения систематической недооценки содержания TiO₂.

Исходя из взаимного расположения краев поглощения Ti, Mn, Fe и U, приведенных на рис. 2, для каждого из исследуемых элементов находили влияющие, т.е. такие, края поглощения которых расположены между λ' и характеристической линией анализируемого элемента. Так, для Ti влияющими элементами являются Mn, Fe и U; для Mn – Fe и U; для Fe – U; для U влияющие элементы отсутствуют. Исходя из того, что коэффициенты регрессии являются количественной характеристикой силы влияния независимой переменной (x) на зависимую (y), выраженной в единицах среднеквадратичного отклонения, степень влияния элементов оценивали по величине коэффициента β . В табл. 2 приведены результаты регрессионного анализа, SD – стандартная ошибка, $R2$ – коэффициент корреляции.

Видно, что наибольшая степень влияния для учета матричных эффектов при определении содержания TiO₂ наблюдается у марганца, а для MnO и Fe₂O₃ у урана. На основе выполненных оценок и с использованием полученных коэффициентов регрессии рассчитывали уточненные содержания TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈, откорректированные на матричные эффекты. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 2.

Коэффициенты регрессии и регрессионная статистика для Ti, Mn и Fe

| Анализируемый элемент | Влияющий элемент | Результаты регрессионного анализа | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------------------|---------|--------|--------|
| | | α | β | SD | R2 |
| Ti | Mn | 10,3787 | 0,2613 | 0,0212 | 0,9319 |
| | Fe | 5,3356 | 0,0031 | 0,0256 | 0,9009 |
| | U | 7,4265 | 0,0003 | 0,0271 | 0,8886 |
| Mn | Fe | 1,2171 | 0,0012 | 0,0071 | 0,7515 |
| | U | 2,7188 | 0,0033 | 0,0047 | 0,8881 |
| Fe | U | 1,3048 | 0,0007 | 0,2309 | 0,8525 |

Таблица 3.

Результаты расчета уточненных содержаний TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 и U_3O_8 в образцах урановой руды с помощью уравнений (3) и (4)

| Образец | TiO_2 | | | | |
|----------|--------------------|---|-------------------|---|-------------------|
| | C_{decl} , мас.% | $C_{Ti} = \alpha \cdot I_{Ti} / I_{\sigma}^{incoh}$ | | $C_{Ti} = \alpha \cdot I_{Ti} / I_{\sigma}^{incoh} - \beta \cdot C_{Mn} \cdot I_{Ti}$ | |
| | | C_{calc} , мас.% | ε , % | C_{calc} , мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 0,280 | 0,298 | 6,429 | 0,289 | 3,233 |
| УР 114 С | 0,330 | 0,310 | 6,061 | 0,315 | 4,438 |
| УР 240 С | 0,390 | 0,392 | 0,513 | 0,384 | 1,405 |
| УР 768 С | 0,360 | 0,360 | 0,000 | 0,371 | 3,076 |
| Образец | MnO | | | | |
| | C_{decl} , мас.% | $C_{Mn} = \alpha \cdot I_{Mn} / I_{\sigma}^{incoh}$ | | $C_{Mn} = \alpha \cdot I_{Mn} / I_{\sigma}^{incoh} - \beta \cdot C_U \cdot I_{Mn}$ | |
| | | C_{calc} , мас.% | ε , % | C_{calc} , мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 0,050 | 0,045 | 10,000 | 0,047 | 6,000 |
| УР 114 С | 0,040 | 0,043 | 7,500 | 0,043 | 7,500 |
| УР 240 С | 0,060 | 0,058 | 3,333 | 0,061 | 1,667 |
| УР 768 С | 0,050 | 0,054 | 8,000 | 0,050 | 0,000 |
| Образец | Fe_2O_3 | | | | |
| | C_{decl} , мас.% | $C_{Fe} = \alpha \cdot I_{Fe} / I_{\sigma}^{incoh}$ | | $C_{Fe} = \alpha \cdot I_{Fe} / I_{\sigma}^{incoh} - \beta \cdot C_U \cdot I_{Fe}$ | |
| | | C_{calc} , мас.% | ε , % | C_{calc} , мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 3,430 | 3,565 | 3,936 | 3,577 | 4,286 |
| УР 114 С | 3,860 | 3,670 | 4,922 | 3,683 | 4,585 |
| УР 240 С | 4,270 | 4,226 | 1,030 | 4,292 | 0,515 |
| УР 768 С | 3,960 | 4,060 | 2,525 | 3,968 | 0,202 |
| Образец | U_3O_8 | | | | |
| | C_{decl} , мас.% | $C_U = \alpha \cdot I_U / I_{\sigma}^{incoh}$ | | $C_U = \alpha \cdot I_U / I_{\sigma}^{incoh} (1 + \beta \cdot I_U)$ | |
| | | C_{calc} , мас.% | ε , % | C_{calc} , мас.% | ε , % |
| УР 47 С | 0,060 | 0,048 | 20,000 | 0,060 | 0,000 |
| УР 114 С | 0,130 | 0,135 | 3,846 | 0,129 | 0,769 |
| УР 240 С | 0,280 | 0,291 | 3,929 | 0,270 | 3,571 |
| УР 768 С | 0,910 | 0,906 | 0,440 | 0,971 | 6,703 |

Несмотря на то, что влияние первой независимой переменной (I_i / I_{σ}^{incoh}) на C_i в уравнении (4) значительно превосходит влияние второй ($C_j \cdot I_i$), т.е. $\alpha \gg \beta$, использование расширенного уравнения учета матричных эффектов позволяет дополнительно снизить погрешность измерений при РФА и является более предпочтительным по сравнению со стандартной корректировкой, основанной на уравнении (3).

На рис. 3 приведены линейные интерполяции функцией вида $y = a \cdot x + b$ зависимостей паспортных содержаний оксидов TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 и U_3O_8 от рассчитанных с помощью стандартного пакета программ Spectra Plus и с использованием уравнения (4).

Для зависимостей, полученных с использованием расширенного уравнения учета матричных эффектов, характерно: $a \rightarrow 1$ и $b \rightarrow 0$, т.е. наблюдается хорошая корреляция экспериментальных и паспортных данных. Отметим, что максимальная погрешность 7,5 % была получена при определении достаточно низких для РФА концентраций MnO, содержания остальных оксидов были рассчитаны с относительной погрешностью менее 5 %.

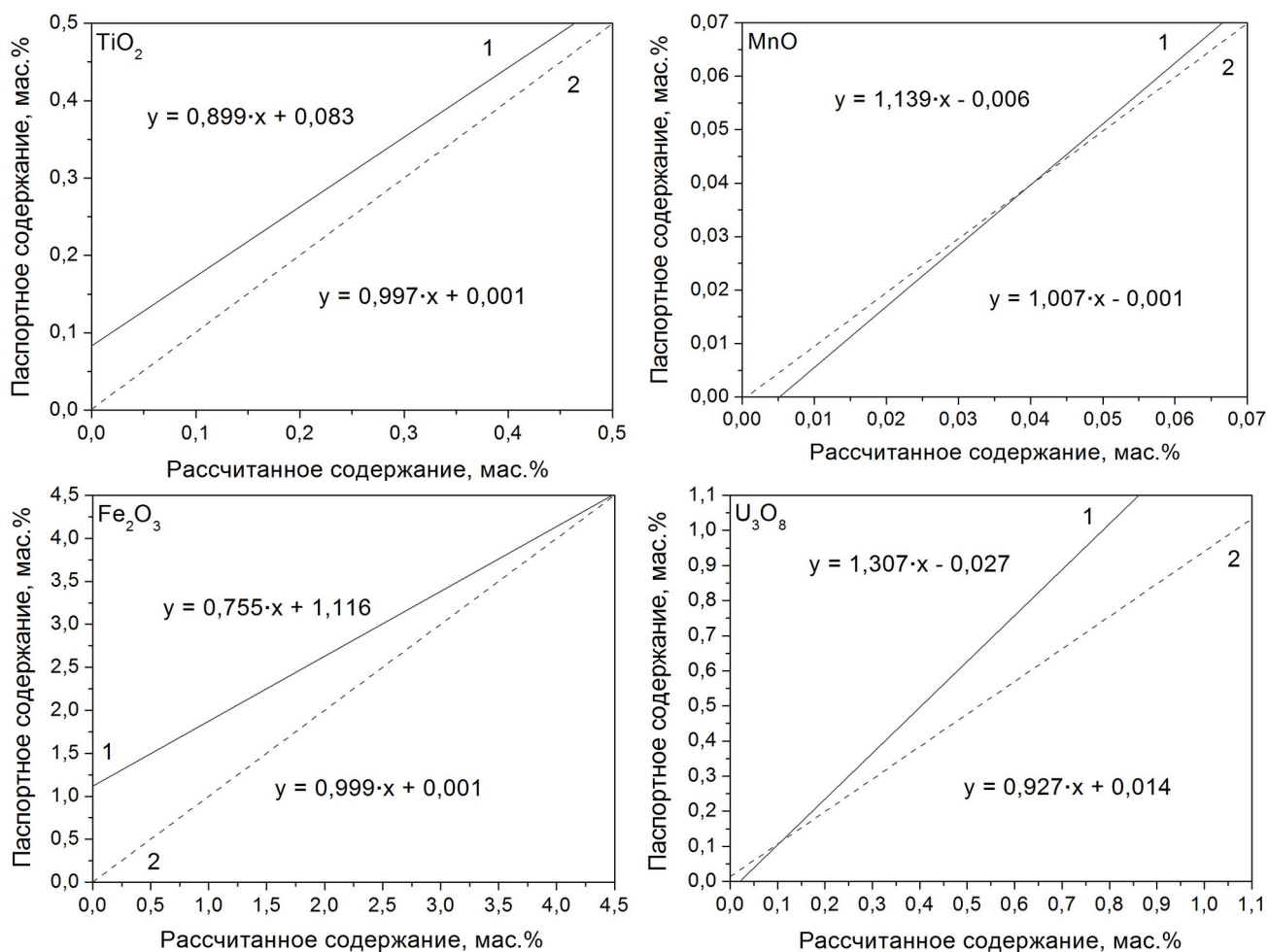


Рис. 3. Линейные интерполяции зависимостей содержания оксидов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈, приведенных в паспортах на образцы от рассчитанных
1 – с помощью стандартного пакета программ Spectra Plus; 2 – с использованием расширенного уравнения учета матричных эффектов

ВЫВОДЫ

Разработан способ использования некогерентного рассеяния для учета матричных эффектов при рентгенофлуоресцентном определении содержаний Ti, Mn, Fe и U в урановых рудах.

Показано, что большинство из существующих корректировок матричных эффектов, основанных на использовании интенсивности характеристической линии первичного излучения, некогерентно рассеянного пробой, не всегда могут быть применены для образцов, в которых присутствуют примеси, длины волн краев поглощения которых короче длины волны аналитической линии определяемого элемента. Одним из решений проблемы является введение дополнительных аналитических поправок на содержание таких примесей.

Для оценки степени взаимного влияния элементов при учете матричных эффектов предложено использовать регрессионный анализ. Расчет коэффициентов регрессии позволяет идентифицировать элементы, влиянием которых можно пренебречь и, таким образом, использовать в расширенном уравнении учета матричных эффектов значение содержания влияющего элемента с максимальным коэффициентом β .

Использование разработанного способа для расчета уточненных значений содержаний TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и U₃O₈ позволяет снизить относительную погрешность измерений до $< 5\%$ в интервале содержаний 0,1...4 мас. % и до $\leq 7,5\%$ в интервале содержаний 0,04...0,06 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afonin V.P., Gunicheva T.N., Piskunova L.F. Rentgenofluorescentnyj silikatnyj analiz. – Novosibirsk: Nauka, 1984. – 227 s.
2. Losev N.F. Kolichestvennyj rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz. – Moskva: Nauka, 1969. – 338 s.
3. Losev N.F., Smagunova A.N. Osnovy rentgenospektral'nogo fluorescentnogo analiza. – Moskva: Himija, 1982. – 208 s.
4. Jerhardt H. Rentgenofluorescentnyj analiz: per. s nem. – Moskva: Metallurgija, 1986. – 256 s.
5. Reynolds R.C. Matrix correction in trace element analysis by X-ray fluorescence: Estimation of mass absorption coefficient by Compton scattering // The American Mineralogist. – 1963. – Vol. 48. – P. 1133-1143.

6. Luhrmann M., Wegener F., Kettrup A. Application of a method for matrix correction using Compton-scattering for quantitative determination of metals in silica by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy // *Anal. Chem.* – 1986. – Vol. 323. – P. 132-134.
7. Sheng X.B. A power function relation between mass attenuation coefficient and Rh $K\alpha$ Compton peak intensity and its application to XRF analysis // *X-ray Spectrometry.* – 1997. – Vol. 26. – P. 23-27.
8. Analysis of trace elements in basalts by shipboard X-ray fluorescence spectrometry: Initial report of the deep sea drilling project. – Washington: U.S. Govt. Printing Office; No. 82, 1985. – 10 p.
9. Liangyuan F., Huilan B., Ruoling L., Yawen Zh. XRF determination of 17 trace elements in geological samples using an extended Compton scattering correction procedure // *Chinese Journal of Geochemistry.* – 1990. – Vol. 9(1). – P. 77-85.
10. Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry // *Anal. Chem.* – 1968. – Vol. 40(7). – P. 1080-1086.