

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УРАНА НА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ИНТЕРФЕРИРУЮЩИХ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УРАНОВОЙ МАТРИЦЕ

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

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: d\_kutniy@kipt.kharkov.ua*

Проанализировано влияние характеристического рентгеновского излучения урана L- и M-серий на определение содержаний интерферирующих примесных элементов (Tc, Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo, Rh) в урановой матрице с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Германия). Рассчитано спектральное разрешение спектрометра (FWHM) в интервале энергий рентгеновского излучения от 1 до 20 кэВ, максимальное значение разрешения составило ~ 300 эВ при энергии ~ 20 кэВ. Оценены взаимные вклады аналитических линий урана и интерферирующих элементов в суммарную интенсивность неразрешаемого мультиплета для различных урановых матриц (металлический уран, оксидное керамическое топливо, урановый концентрат, отходы и скрап). Показана возможность прямого РФА образцов с концентрациями урана  $\leq 60$  мас.% и интерферирующих элементов  $> 3$  мас.% с необходимостью учета наиболее интенсивных линий урана  $UL\alpha_1$ ,  $UL\beta_1$ ,  $UL\beta_2$  и  $UM\beta$ .

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

С целью дальнейшего освоения и импортозамещения производства ядерного топлива проектом новой энергетической стратегии Украины до 2035 года в качестве основных мероприятий реформирования энергетического сектора определены следующие ключевые задачи:

– актуализация общегосударственной программы развития минерально-сырьевой базы Украины на долгосрочный период с целью расширения собственной ресурсной базы урана и других полезных ископаемых путем осуществления разведки, разработки и введения в эксплуатацию новых месторождений урана;

– создание запаса свежего ядерного топлива (уранового концентрата);

– исследование возможностей создания в Украине мощностей по производству ядерного топлива.

Решение этих задач невозможно без обеспечения высокого качества продукции на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), включающих добычу урановой руды и производство свежего ядерного топлива. Так, например, содержание примесей в порошках уранового концентрата и двуокиси урана регламентируется международными стандартами ASTM (American Society for Testing and Materials) C967 и C969.

Современные ядерно-физические методы анализа элементного состава вещества обладают большим потенциалом, способным повысить эффективность разведки, добычи и обогащения полезных ископаемых и производства конечной продукции соответствующего качества, и являются экспрессными, совместимыми с компьютерной обработкой, более экономичными и менее трудоемкими [1].

Одним из наиболее эффективных методов элементного анализа образцов, независимо от их агрегатного состояния, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Этот метод позволяет одновре-

менно определять более 80 элементов (от В до U) и может быть использован для контроля содержания как элементов матрицы, так и микропримесей в различных по составу материалах [2]. В мировой практике РФА стал основным средством массового исследования геологических проб, вытесняя методы классической химии и полуколичественного спектрального анализа.

Урансодержащие материалы как объект исследований РФА рассматриваются значительно реже по сравнению с другими геологическими образцами (руды, горные породы и т. п.) за исключением урановых руд с содержанием урана  $\leq 1$  мас.%. Так, ряд работ [3 - 9] посвящен определению содержания урана (от 0,0004 до 1,0 мас.%) в рудах, минералах, золе и углях. Анализ публикаций показывает, что на сегодняшний день такие задачи успешно решаются с использованием современных энерго- и волнодисперсионных РФ-спектрометров, с минимальной пробоподготовкой и относительной погрешностью измерений 1...5%. Тем не менее разнообразие исследуемых объектов требует разработки и создания отдельной (уникальной) методики определения элементного состава для каждого из них.

На следующих за добычей урановой руды стадиях ЯТЦ (аффинаж, обогащение урана, изготовление топлива) содержание урана в урансодержащих материалах превышает 50...60%. Поэтому для РФА таких продуктов применяют достаточно сложную пробоподготовку с целью уменьшения концентрации урана в растворителе до 50...150 г/л [10]. Данный подход нивелирует такие преимущества РФА, как экспрессность, трудоемкость и экономичность, а также приводит к образованию жидких радиоактивных отходов, которые впоследствии необходимо утилизировать. Кроме того, уменьшение концентрации урана в растворителе приводит к соответствующему снижению концентраций примесей, что может отрицательно сказаться на интенсивности их аналитических линий.

В работах [11 - 13] предпринята попытка прямого РФА порошков  $U_3O_8$  (содержание урана более 75%) с подготовкой проб путем прессования. В [11] из 19 анализируемых элементов удалось рассчитать содержание только Fe, Ni, Si и Zn с погрешностью от 6 до 39%. Исследования, выполненные в [12], показывают возможность определения содержания как некоторых примесей (V, T, Mg, Fe, Ca), так и матричного элемента U с погрешностью 5...29%. Авторами [13] приводятся данные по РФА содержания Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Ti, V, W, Zn, Zr в  $U_3O_8$  с погрешностями 5...70%, однако в данном случае в процессе прессования 1 г вещества пробы смешивали с 4 г связующего (борной кислоты), т.е. снижали концентрацию урана. Отмечено влияние матричных эффектов на результаты анализа, а также возможные интерференции основных аналитических линий Mo, K, Ag и Cd с аналитическими линиями урана L- и M-серий.

Целью данной работы является: анализ всех возможных интерференций аналитических линий элементов с линиями урана L- и M-серий; оценка взаимного вклада интенсивностей линий урана и интерферирующих элементов при различных концентрациях матрицы и примесей; обоснование возможности определения содержаний интерферирующих примесных элементов в урановой матрице.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией (ВДРФ) 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, проточно-пропорциональным и сцинтилляционными детекторами, коллиматорами, а также Al- и Si-фильтрами различной толщины. Управление спектрометром и обработка спектральных данных осуществляется с помощью пакета программ Spectra Plus. Для учета эффектов межэлементного влияния используется модель поправок по концентрации с теоретическими  $\alpha$ -коэффициентами, основанная на методе фундаментальных параметров (МФП) [14].

В качестве объектов исследований использовали стандартные образцы состава урановой руды силикатного типа, изготовленные КП «Кировгеология», образец уранового концентрата ( $U_3O_8$ ), изготовленный ГП «ВостГОК», и стандартный образец элементного состава SRM 610, изготовленный National Institute of Standards and Technology, США. Для уменьшения поверхностных эффектов (влияния неоднородности поверхности на интенсивность аналитического сигнала) порошковые пробы прессовали в виде таблеток с помощью лабораторного гидравлического пресса ПЛГ-20, диапазон рабочих усилий которого 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.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для идентификации и оценки интенсивностей линий характеристического рентгеновского излучения урана в урановой матрице выполняли измерение рентгеновского спектра образца уранового концентрата (содержание урана ~ 84 мас.%) в диапазоне энергий 2,3...23 кэВ.

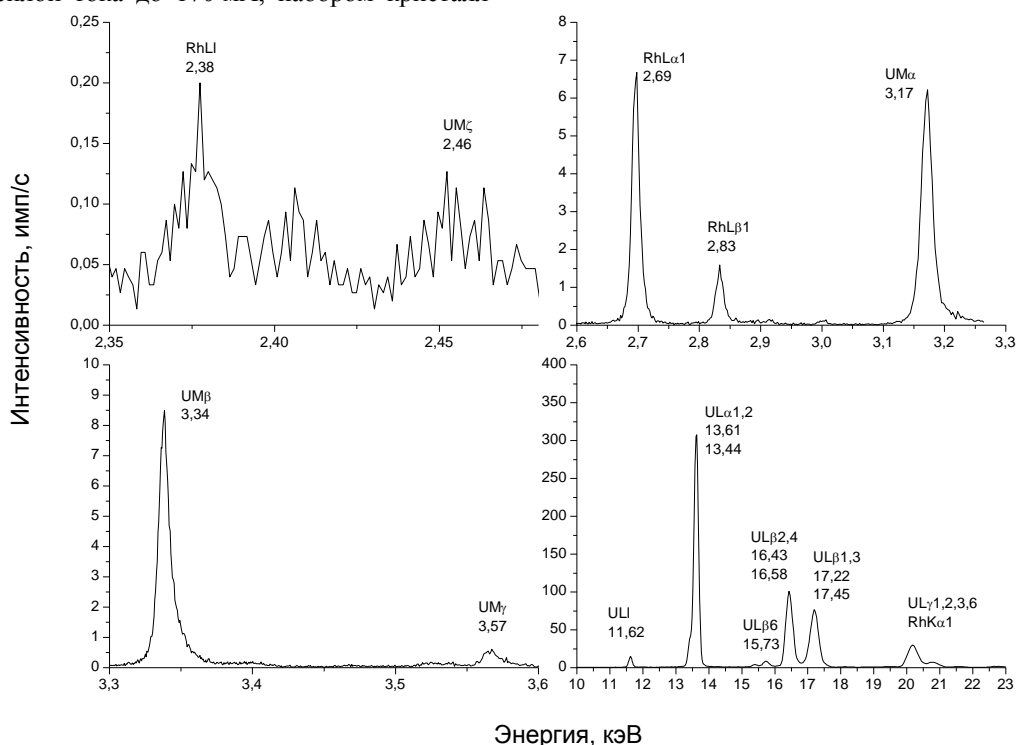


Рис. 1. Участки рентгеновского спектра образца уранового концентрата в диапазоне энергий 2,3...23 кэВ

Для анализа интерференций аналитических линий элементов с линиями урана L- и M-серий необходимо знать энергетическое (спектральное) разре-

шение детектирующей системы (FWHM – полуширина пика аналитической линии на половине высоты). Производители аналитического оборудования

для РФА указывают величину FWHM для энерго-дисперсионных спектрометров – 120...220 эВ и для волнодисперсионных спектрометров – 5...20 эВ. Очевидно, что энергетическое разрешение спектрометрической системы является функцией энергии рентгеновского излучения, поэтому для корректного анализа интерференций необходимо знать FWHM для каждой аналитической линии элемента.

Средний атомный номер матрицы уранового концентрата достаточно велик ( $Z = 79$ ), поэтому на участке спектра (Рис. 1) от 10 до 23 кэВ отсутствуют линии некогерентного (комптоновского) рассеяния Rh. С уменьшением среднего атомного номера матрицы комптоновское рассеяние начинает преобладать, и его пики могут давать существенный вклад в фоновую подложку спектра и, как следствие, влиять на энергетическое разрешение детектирующей системы. На Рис. 2 приведены зависимости FWHM от энергии рентгеновского излучения, полученные на ВДРФ-спектрометре S 8 Tiger для двух исследуемых образцов: уранового концентрата ( $Z = 79$ ) и алюмосиликатной урановой руды ( $Z = 14$ ).

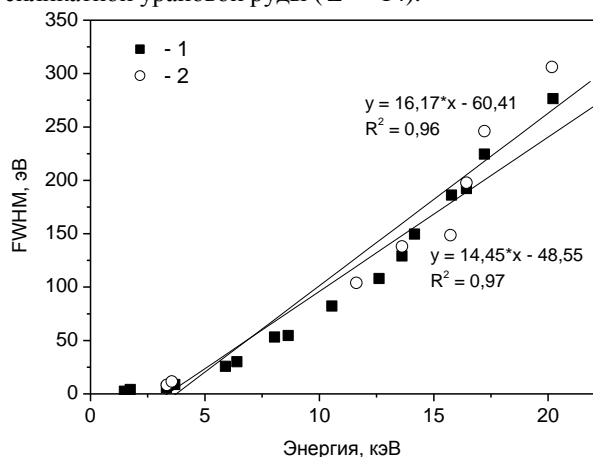


Рис. 2. Зависимости FWHM спектрометра S 8 Tiger от энергии рентгеновского излучения, полученные для образцов с различным Z: 1 – алюмосиликатная урановая руда ( $Z = 14$ ); 2 – урановый концентрат ( $Z = 79$ )

Видно, что обе зависимости достаточно хорошо аппроксимируются функцией вида  $y = a \cdot x + b$  с коэффициентом детерминации  $R^2 > 0,9$ . Коэффициенты линейной регрессии  $a$  и  $b$  отличаются незначительно для образцов уранового концентрата и алюмосиликатной урановой руды, следовательно, комптоновское рассеяние не влияет на значение величины энергетического разрешения. Тем не менее для энергий рентгеновского излучения  $> 10...15$  кэВ величина FWHM значительно превышает заявленные производителем значения 5...20 эВ и доходит до ~ 300 эВ при энергиях ~ 20 кэВ.

Анализ возможных интерференций основных аналитических линий элементов К-, L-серий с L- и M-линиями урана проводили с учетом следующего условия: наложение двух спектральных линий элементов является незначительным, если расстояние между их центрами больше либо равно 2 FWHM [15]. Результаты анализа приведены в Табл. 1.

Таблица 1  
Интерференции основных аналитических линий элементов К-, L-серий с L- и M-линиями урана

Линия урана	Энергия, кэВ	Линия элемента	Энергия, кэВ
UM $\zeta$	2,46	TcL $\alpha$ 1	2,42
UM $\alpha$	3,17	CdL $\alpha$ 1	3,13
UM $\beta$	3,34	InL $\alpha$ 1	3,29
		KK $\alpha$ 1	3,31
UM $\gamma$	3,57	SbL $\alpha$ 1	3,60
UL $\alpha$ 1 (2 <sup>nd</sup> order)	6,81	HoL $\alpha$ 1	6,72
		CoK $\alpha$ 1	6,93
		ErL $\alpha$ 1	6,95
UL $\alpha$ 1	13,61	RbK $\alpha$ 1	13,40
UL $\beta$ 6	15,73	ZrK $\alpha$ 1	15,78
UL $\beta$ 2	16,43	NbK $\alpha$ 1	16,62
UL $\beta$ 1	17,22	MoK $\alpha$ 1	17,48
UL $\gamma$ 1	20,17	RhK $\alpha$ 1	20,22

Отметим, что среди полученных интерференций присутствуют линии элементов, анализ которых чрезвычайно важен для ЯТЦ: Co, Ho, Er, Cd с сечениями поглощения нейтронов 37, 65, 159 и 2520 барн.

Для дальнейшей оценки взаимного вклада интенсивностей линий урана и интерферирующих элементов целесообразно рассмотреть чувствительность спектрометра  $m = I_i / C_i$ , где  $I_i$  – интенсивность пика аналитической линии элемента  $i$ , равная количеству импульсов за единицу времени;  $C_i$  – концентрация элемента  $i$  в образце. Для образца уранового концентрата значение чувствительности по урану рассчитывали для всех L- и M-линий с учетом, что  $C_U = 84$  мас.%. Чувствительность спектрометра по элементам Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo рассчитывали с использованием стандартных образцов состава урановой руды и стандартного образца элементного состава SRM 610, которые содержат эти элементы в известных концентрациях. Элементы Tc и Rh не содержались ни в одном из исследуемых образцов, поэтому были исключены из рассмотрения. Очевидно, что на данном этапе сравнение рассчитанных чувствительностей не будет корректным, так как анализ элементов выполнен для трех различных матриц, имеющих различные значения массового коэффициента ослабления  $\mu_s$ . Массовый коэффициент ослабления образца для заданной энергии рентгеновского излучения может быть получен с использованием следующего выражения:  $\mu_s(E) = \sum_j C_j \cdot \mu_j(E)$ , где  $C_j$  – концентрация элемента  $j$  в образце;  $\mu_j(E)$  – массовый коэффициент ослабления аналитической линии элемента  $j$ . Учитывая, что интенсивность пика аналитической линии элемента обратно пропорциональна массовому коэффициенту ослабления  $I_i \sim 1/\mu_s$  и рассчитав массовые коэффициенты ослабления уранового концентрата и стандартных образцов, можно оценить чувствительность спектрометра по всем исследуемым элементам для любой матрицы. В Табл. 2 приведены результаты расчета массовых коэффициентов ослабления аналитических линий исследуемых элементов в различных матрицах и чувствительность спектрометра по данным элементам и по урану для интерферирующих L- и M-линий.

Чувствительность спектрометра по основным аналитическим линиям Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo, а также по L- и M-линиям урана

Линия элемента	$\mu_s, \text{см}^2/\text{г}$ $\bar{Z} \sim 20$	$\mu_s, \text{см}^2/\text{г}$ $\bar{Z} = 79$	$m, (\text{имп./с})/\text{мас.}\%$ $\bar{Z} \sim 20$	$m, (\text{имп./с})/\text{мас.}\%$ $\bar{Z} = 79$	Линия урана	$m, (\text{имп./с})/\text{мас.}\%$ $\bar{Z} = 79$
1	2	3	4	5	6	7
CdL $\alpha$ 1	384,54	614,64	22,49	14,07	UM $\alpha$	0,07
InL $\alpha$ 1	336,97	566,44	26,58	15,81	UM $\beta$	0,10
KK $\alpha$ 1	329,31	628,96	2,99	1,57	UM $\beta$	0,10
SbL $\alpha$ 1	310,95	472,48	28,62	18,83	UM $\gamma$	0,01
HoL $\alpha$ 1	82,98	565,02	6,76	0,99	UL $\alpha$ 1 (2 <sup>nd</sup> order)	0,01
CoK $\alpha$ 1	61,52	524,44	14,53	1,70	UL $\alpha$ 1 (2 <sup>nd</sup> order)	0,01
ErL $\alpha$ 1	82,78	517,69	8,35	1,34	UL $\alpha$ 1 (2 <sup>nd</sup> order)	0,01
RbK $\alpha$ 1	13,31	92,81	71,17	10,21	UL $\alpha$ 1	3,66
ZrK $\alpha$ 1	8,89	60,73	125,63	18,40	UL $\beta$ 6	0,10
NbK $\alpha$ 1	7,69	52,97	136,87	19,86	UL $\beta$ 2	1,20
MoK $\alpha$ 1	6,75	104,35	139,18	8,99	UL $\beta$ 1	0,91

В столбцах 2 и 3 Табл. 2 приведены рассчитанные массовые коэффициенты ослабления для каждой аналитической линии элемента в «легкой» матрице урановой руды или стандартного образца элементного состава SRM 610 ( $\bar{Z} \sim 20$ ), а также в «тяжелой» матрице уранового концентрата ( $\bar{Z} = 79$ ) соответственно. В столбце 4 приведены экспериментальные значения чувствительности спектрометра по каждому элементу в «легкой» матрице, а в столбце 5 – рассчитанное значение чувствительности в «тяжелой» матрице с учетом отношения  $\mu_s(\bar{Z} = 79) / \mu_s(\bar{Z} \sim 20)$ . В столбце 7 представлены экспериментальные данные чувствительности спектрометра по урану для каждой из его L- и M-линий. Таким образом, сравнение столбцов 5 и 7 дает значение интенсивности аналитической линии (имп./с) исследуемого элемента и interfering линии урана L- и M-серий, нормированной на концентрацию в урановой матрице. Далее, подставляя различные варианты содержания урана и анализируемого элемента, можно оценить взаимные вклады ( $\delta$ , %) их аналитических линий в суммарную интенсивность неразрешаемого мультиплета (Табл. 3).

Таблица 3

Взаимные вклады интенсивностей аналитических линий элементов и L-, M-линий урана в суммарную интенсивность мультиплета в различных урановых матрицах

Элемент	$I_{\text{элемент}}, \text{имп./с}$	$I_U, \text{имп./с}$	$\delta_{\text{элемент}}, \%$	$\delta_U, \%$
U 99 мас.% – (элементы) 0,1 мас.%				
Cd	1,41	6,93	16,88	83,12
In	1,58	9,90	13,77	86,23
K	0,16	9,90	1,56	98,44
Sb	1,88	0,99	65,54	34,46
Ho	0,10	0,99	9,09	90,91
Co	0,17	0,99	14,66	85,34
Er	0,13	0,99	11,92	88,08
Rb	1,02	362,34	0,28	99,72
Zr	1,84	9,90	15,67	84,33
Nb	1,99	118,80	1,64	98,36

Mo	0,90	90,09	0,99	99,01
U 80 мас.% – (элементы) 1 мас.%				
Cd	14,07	5,60	71,53	28,47
In	15,81	8,00	66,40	33,60
K	1,57	8,00	16,41	83,59
Sb	18,83	0,80	95,92	4,08
Ho	0,99	0,80	55,31	44,69
Co	1,70	0,80	68,00	32,00
Er	1,34	0,80	62,62	37,38
Rb	10,21	292,80	3,37	96,63
Zr	18,40	8,00	69,70	30,30
Nb	19,86	96,00	17,14	82,86
Mo	8,99	72,80	10,99	89,01
U 60 мас.% – (элементы) 3 мас.%				
Cd	42,21	4,20	90,95	9,05
In	47,43	6,00	88,77	11,23
K	4,71	6,00	43,98	56,02
Sb	56,49	0,60	98,95	1,05
Ho	2,97	0,60	83,19	10,53
Co	5,10	0,60	89,47	10,53
Er	4,02	0,60	87,01	12,99
Rb	30,63	219,60	12,24	87,76
Zr	55,20	6,00	90,20	9,80
Nb	59,58	72,00	45,28	54,72
Mo	26,97	54,60	33,06	66,94
U 30 мас.% – (элементы) 6 мас.%				
Cd	84,42	2,10	97,57	2,43
In	94,86	3,00	96,63	3,07
K	9,42	3,00	75,85	24,15
Sb	112,98	0,30	99,74	0,26
Ho	5,94	0,30	95,19	4,81
Co	10,20	0,30	97,14	2,86
Er	8,04	0,30	96,40	3,60
Rb	61,26	109,80	35,81	64,19
Zr	110,40	3,00	97,35	2,65
Nb	119,16	36,00	76,80	23,20
Mo	53,94	27,30	66,40	33,60

В Табл. 3 рассмотрены четыре варианта содержания урана: 99; 80; 60; 30 мас.% и каждого из анализируемых элементов (Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo): 0,1; 1; 3; 6 мас.% соответственно. Ис-

пользуемые концентрации урана соответствуют типичным характеристикам урансодержащей продукции на различных стадиях ЯТЦ: ~ 99 мас.% – продукция на основе металлического урана; ~ 80 мас.% – керамическое оксидное топливо; ~ 60 мас.% – нижняя граница чистоты уранового концентрата [16]; ~ 30 мас.% – отходы производства и скрап.

Программное обеспечение ВДРФ-спектрометра S 8 Tiger в основном рассчитывает интенсивности пиков аналитических линий элементов со статистической погрешностью  $\leq 10\%$ . Для легких элементов и для элементов в малых концентрациях (менее 0,1 мас.%) погрешность может увеличиваться до 20 % и выше. Таким образом, в металлическом уране ( $C_U \sim 99$  мас.%) не представляется возможным определить концентрации ( $\leq 0,1$  мас.%) элементов К, Но, Rb, Nb и Мо, так как вклад их аналитических линий в суммарную интенсивность мультиплета ниже 10%.

На Рис. 3 приведены результаты аппроксимации участка экспериментального рентгеновского спектра уранового концентрата в интервале энергий 16,7...17,6 кэВ суммой гауссианов: 1 –  $UL\beta_5$  (17,07 кэВ); 2 –  $UL\beta_1$  (17,22 кэВ); 3 –  $UL\beta_3$  (17,46 кэВ). Очевидно, что для оценки интерференций U и Мо при значительных концентрациях урана, помимо линии  $UL\beta_1$ , необходимо учитывать еще и линию  $UL\beta_3$ , энергия которой практически совпадает с энергией  $MoK\alpha_1$  (17,48 кэВ), т.е. оценка вклада молибдена в таком мультипете не представляется возможной.

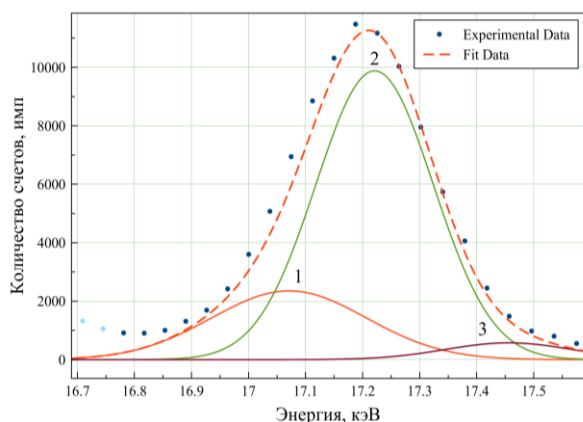


Рис. 3. Участок рентгеновского спектра образца уранового концентрата, аппроксимированный суммой гауссианов:

1 – линия  $UL\beta_5$  (17,07 кэВ); 2 – линия  $UL\beta_1$  (17,22 кэВ); 3 – линия  $UL\beta_3$  (17,46 кэВ)

Анализ элементов Cd, In, Co, Er, Zr также является достаточно сложной задачей в связи с тем, что интенсивности их аналитических линий составляют всего лишь 10...20%. Единственным элементом, содержание которого может быть измерено в данном случае, является Sb, однако при анализе интенсивности его аналитического пика необходимо учитывать вклад линии  $UM\gamma$ . Снижение концентрации урана до 80 мас.% при неизменной концентрации примесных элементов (~ 0,1 мас.%, данный случай не показан в Табл. 3) не приведет к кардинальному изменению ситуации, т.е. содержания большинства элементов не смогут быть измерены. Тем не менее

концентрации ряда примесных элементов (Rb, Zr, Nb и Mo), вероятно, могут быть проанализированы в области энергий от 1,6 до 2,3 кэВ, свободной от интерференций, с помощью их аналитических линий L-серии:  $RbL\alpha_1$  (1,69 кэВ);  $ZrL\alpha_1$  (2,04 кэВ);  $NbL\alpha_1$  (2,17 кэВ);  $MoL\alpha_1$  (2,29 кэВ).

В случае состава образца U 80 мас.% – (элементы) 1 мас.% метод рентгеновской флуоресценции позволяет измерять интерферирующие элементы по их наиболее интенсивным аналитическим линиям, за исключением К, Rb, Nb и Мо. Дальнейшее снижение концентрации урана до 30 мас.% с одновременным увеличением содержаний анализируемых элементов до 6 мас.% дает возможность анализа всех интерферирующих элементов с необходимостью учета наиболее интенсивных линий урана  $UL\alpha_1$ ,  $UL\beta_1$ ,  $UL\beta_2$  и  $UM\beta$ .

## ВЫВОДЫ

Исследовано влияние характеристического рентгеновского излучения урана на рентгенофлуоресцентное определение содержаний интерферирующих примесных элементов в урановой матрице.

Для анализа интерференций аналитических линий элементов с линиями урана L- и M-серий рассчитано спектральное разрешение спектрометра в интервале энергий рентгеновского излучения от 1 до 20 кэВ. Максимальное значение FWHM составило ~ 300 эВ при энергии ~ 20 кэВ.

Проанализированы все возможные интерференции основных аналитических линий элементов K-, L-серий с L- и M-линиями урана. Определены основные интерферирующие элементы: Tc, Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo, Rh.

Оценены взаимные вклады аналитических линий урана и интерферирующих элементов в суммарную интенсивность неразрешаемого мультиплета для различных видов продукции ЯТЦ (металлический уран, оксидное керамическое топливо, урановый концентрат, отходы и скрап). Показана возможность прямого РФА образцов с концентрациями урана  $\leq 60$  мас.% и интерферирующих элементов  $> 3$  мас.% с необходимостью учета наиболее интенсивных линий урана  $UL\alpha_1$ ,  $UL\beta_1$ ,  $UL\beta_2$  и  $UM\beta$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Р. Розенберг, Ж. Гизерикс. Применение ядерных методов при разведке, добыче и обогащении полезных ископаемых // *Бюллетень МАГАТЭ: Ядерная технология в мирных целях*. 1986, т. 29, № 2, с. 33-38.
2. Н.Г. Черноуков, О.В. Нипрук. *Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: Учебно-методическое пособие*. Нижний Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2012, 57 с.
3. M. Al-Eshikh, A. Kadachi, M. Sarfaz. Determination of uranium content in phosphate ores using different measurements techniques // *Journal of King Saud University – Engineering Science*. 2013, № 25, p. 197-202.
4. T. Cherkashina, D. Bolortuya, A. Revenko, P. Zuzaan. Development of X-ray fluorescence

- technique for the uranium determination in Mongolian coal, coal ash and phosphate ore // *Аналитика и контроль*. 2014, № 18(4), с. 404-410.
5. V. Natarajan, N. Porwal, S. Godbole. Determination of uranium and thorium in zircon by energy dispersive X-ray fluorescence technique // *Indian Journal of Chemical Technology*. 2012, № 19, p. 399-402.
  6. L. Pezonicki, A. Hanna, O. Suschny. *Determination of uranium in uranium phosphate ores: Report on Intercomparisons IAEA/S-17, S-18, S-19*. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1984, 32 p.
  7. M. Nadbouly, M. Nassef, A. Diab, S. El-Mongy. A comparative analysis of uranium ore using laser fluorimetric and gamma-spectrometry techniques // *Journal of Nuclear Radiation Physics*. 2009, v. 4, № 2, p. 75-81.
  8. K. Nielson, N. Wogman, R. Brodzinski. *X-ray fluorescence capabilities for uranium ore analysis: Report*. Richland: Battelle Pacific Northwest Laboratory, 1987, 15 p.
  9. П. Зузаан, Ж. Амгалан, Б. Отгоолой, Д. Болортуяа, А. Минжигмаа, Р. Маахуу, Г. Дамдинсурен. Определение урана в природных образцах с помощью ядерно-физических методов анализа // VII Всероссийская конференция по рентгено-спектральному анализу: Тезисы докладов, 19-23 сентября 2011 г, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011, 190 с.
  10. *Методы и оборудование для целей гарантий*. Вена. МАГАТЭ, 2003, 95 с.
  11. Impurities determination on nuclear fuel element component for the IEA-R1 research reactor by analytical method based ED-XRF and ICP-OES [Electronic resource] / *International Nuclear Information System*. Way to access: URL: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:41100081](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:41100081). Title from the screen.
  12. Combining analytical techniques for trace elements in uranium oxide ( $U_3O_8$ ) [Electronic resource] / *International Nuclear Information System*. Way to access: URL: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:33034317](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:33034317). Title from the screen.
  13. Determination of elemental impurities in  $U_3O_8$  by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry [Electronic resource] / *The International Center for Diffraction Data*. Way to access: URL: [http://www.icdd.com/resources/axa/Vol40/v40\\_342.pdf](http://www.icdd.com/resources/axa/Vol40/v40_342.pdf). Title from the screen.
  14. J. Criss, L. Birks. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry // *Analytical Chemistry*. 1968, v. 40(7), p. 1080-1086.
  15. P. Potts, M. West. *Portable X-ray fluorescence spectrometry: capabilities for in situ analysis*. Cambridge: RSC Publishing, UK, 2008, 291 p.
  16. А. Маслов, Г. Каляцкая, Г. Амелина, А. Водянкин, Н. Егоров. *Технология урана: Учебное пособие*. Томск: Томский политехнический университет. 2007, 97 с.

Статья поступила в редакцию 06.12.2017

#### INFLUENCE OF CHARACTERISTIC X-RAY RADIATION OF URANIUM ON THE INTERFERING IMPURITY ELEMENT CONTENTS IN A URANIUM MATRIX

*D.V. Kutniy, A.V. Medvedev, S.A. Vanzha, G.V. Zyma*

Influence of the characteristic X-ray emission of L and M series uranium on the determination of the contents of interfering elements (Tc, Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo, Rh) in the uranium matrix was analyzed using a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Germany). The spectral resolution of the spectrometer (FWHM) was calculated within the X-ray radiation energy range from 1 to 20 keV, the maximum resolution value was calculated as ~ 300 eV at the energy of ~ 20 keV. The mutual contributions of uranium analytical lines and interfering elements to the total intensity of the unresolved multiplet for different uranium matrices (metal uranium, oxide ceramic fuel, uranium concentrate, waste and scrap) were evaluated. The possibility of direct X-ray fluorescence analysis of samples with uranium content  $\leq 60$  wt.% and interfering element contents  $> 3$  wt.% was shown, but the calculation of the most intense uranium lines  $UL\alpha_1$ ,  $UL\beta_1$ ,  $UL\beta_2$  and  $UM\beta$  are still necessary.

#### ВПЛИВ ХАРАКТЕРИСТИЧНОГО РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ УРАНУ НА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ІНТЕРФЕРУЮЧИХ ДОМІШКОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ В УРАНОВІЙ МАТРИЦІ

*Д.В. Кутній, О.В. Медведєв, С.О. Ванжа, Г.В. Зима*

Проаналізовано вплив характеристичного рентгенівського випромінювання урану L- і M-серій на визначення вмісту домішкових елементів, які інтерферують (Tc, Cd, In, K, Sb, Ho, Co, Er, Rb, Zr, Nb, Mo, Rh), в урановій матриці за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра з хвильовою дисперсією S 8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Німеччина). Розрахована спектральна роздільна здатність спектрометра (FWHM) в інтервалі енергій рентгенівського випромінювання від 1 до 20 кеВ, максимальне значення роздільної здатності склало ~ 300 еВ при енергії ~ 20 кеВ. Оцінені взаємні вклади аналітичних ліній урану і елементів, які інтерферують, в сумарну інтенсивність нерозділеного мультиплету для різних уранових матриць (металевий уран, оксидне керамічне паливо, урановий концентрат, відходи і скрап). Показана можливість прямого РФА зразків з концентраціями урану  $\leq 60$  ваг.% і елементів, які інтерферують,  $> 3$  ваг.% з необхідністю врахування найбільш інтенсивних ліній урану  $UL\alpha_1$ ,  $UL\beta_1$ ,  $UL\beta_2$  і  $UM\beta$ .