

УДК 542.08

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРА ПРОБЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ СТАДИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ NPKS УДОБРЕНИЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© Д. В. Юновидов¹, В. В. Соколов¹, А. С. Бахвалов²*Статья поступила 23 мая 2017 г.*

Описан аналитический контроль состава и свойств химических удобрений методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для оптимизации стадии пробоподготовки в целях сокращения времени анализа и улучшения его метрологических характеристик. Для NPKS-удобрения как объекта исследования использовали различные способы пробоподготовки, затем для каждой пробы по спектру РФА измеряли набор свойств, составляли матрицу «объекты – признаки», изучали корреляции «признак – признак» и выделяли наиболее информативные показатели для проведения классификационного анализа по крупности частиц в запрессованной пробе (интенсивности линий средних по атомной массе элементов, в особенности калия). Рассчитаны статистические показатели для каждого типа пробоподготовки исследуемого объекта.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ; сложные фосфорсодержащие минеральные удобрения; подготовка проб к анализу; анализ больших данных; многофакторный анализ.

На сегодняшний день переработка фосфатного сырья и производство фосфорсодержащих удобрений являются развивающейся областью промышленности [1, 2]. Много работ посвящено различным способам аналитического контроля производимых удобрений в целях обеспечения качества и полноты протекания химического процесса [3 – 9]. Наиболее длительной и вносящей большую часть погрешности стадией любого анализа является пробоподготовка. Задачей настоящей работы являются выбор наиболее информативного метода контроля качества минеральных удобрений и оценка условий подготовки пробы.

При проведении обзора литературных данных мы выделили группы методов аналитического контроля, применяемых для определения основного элементного состава промышленных и экологических объектов, и оценили динамику публикаций (рис. 1).

Можно сделать вывод, что наиболее динамично развивающимся методом аналитического контроля на сегодняшний день является метод РФА. Это не удивительно, если учесть его информативность — помимо получения содержания элементов в пробе от С ($Z = 6$) до U ($Z = 92$), можно дополнительно определить различные физические параметры пробы. Особенно хорошо для этого подходит энергодисперсионный (ЭД) вариант РФА. Именно его многие авторы используют для поиска неявных взаимосвязей «спектр – физические свойства»: например, установления кислотности

почв [11], влияния органических составляющих на спектр [12], классификации объектов [11, 13] и т.д.

Однако ключевым фактором для решения подобного рода задач является не только наличие того или иного прибора, но и открытость программного обеспечения, доступ к получаемым спектрам и наличие прочих элементов контроля (таких, как USB-видеокамера, возможность подключения дополнительных устройств и гибкость комплектации). Далеко не все рентгенофлуоресцентные спектрометры зарубежных и отечественных производителей удовлетворяют этим требованиям (табл. 1).

В настоящей работе акцент сделан на создании единой базы данных «объекты – признаки» и комплексном анализе — поиске различных корреляций и взаимосвязей между физическими и химическими признаками исследуемых объектов. Использование отечественных энергодисперсионных РФ-спектрометров производства АО «Научные приборы», позволяющих, в отличие от приборов других производителей, определять элементный состав образца, начиная с углерода [14], представляется нам наиболее целесообразным для решения данной задачи.

В качестве объекта исследования выбрано NPKS-удобрение, выпускаемое на предприятии АО «ФосАгро-Череповец». Для данного удобрения характерна высокая неоднородность состава, что подтверждается данными сканирующего ЭД-РФА (рис. 2).

По полученной рентгенограмме видно, что плотность запрессованных гранул неоднородна. То же можно сказать и про распределение элементов в гранулах.

¹ Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия; e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com

² АО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: bakhvalov@sinstr.ru

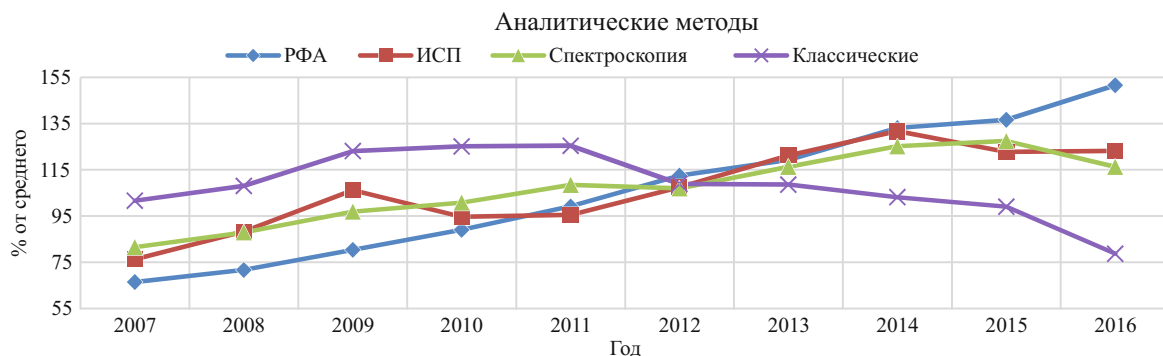


Рис. 1. Количество статей, посвященных различным аналитическим методам, за последние 9 лет (классические методы включают в себя титрование и гравиметрию, «ИСП» — атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, «Спектроскопия» — другие спектральные методы)

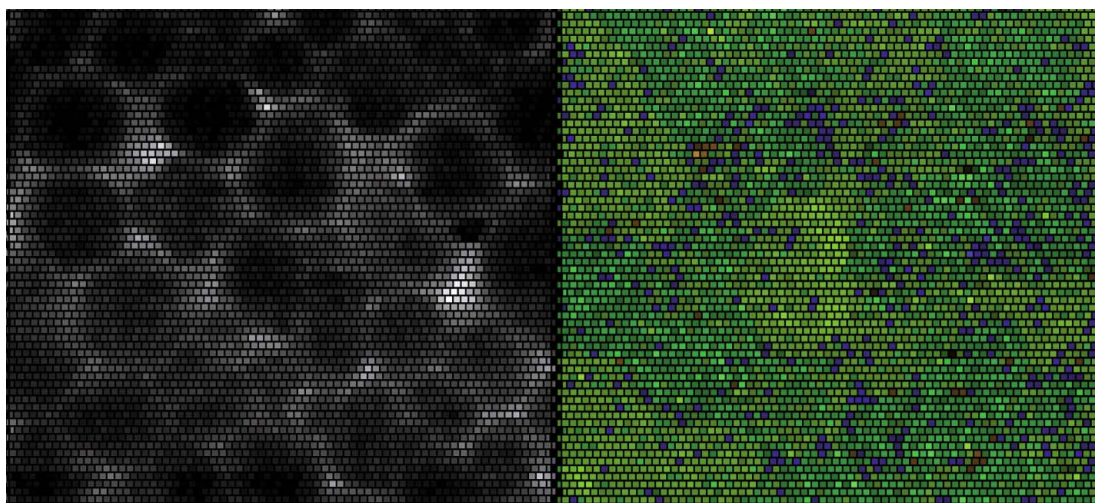


Рис. 2. Распределение элементов в запрессованных гранулах удобрения, полученное с использованием сканирующего микроскопа РМ-30μ производства АО «Научные приборы»: а — рентгенограмма; б — наложение распределений элементов (зеленый — фосфор, желтый — калий, синий — сера, оранжевый — кремний)

Исследуемый объект готовили для анализа несколькими способами (табл. 2), а затем прессовали в виде «сэндвич-структуры» на подложке из борной кислоты с усилием порядка 260 бар.

Для истирания использовали лабораторную мельницу ИКА “А 11 basic” и механическую ступку Reach “RM 200”. После перетирания пробу просеивали через соответствующие металлические плетеные сита. При необходимости остаток на сите дотирали вручную в агатовой ступке. Для оценки влияния влажности объекта на аналитический сигнал часть образца высушивали. Сушку тонкого слоя пробы продукта

(порядка 20 г) проводили во влагомере Sartorius “MA-150” в течение 15 мин до достижения постоянной массы.

Для каждого типа объекта готовили 10 параллельных излучателей, каждый из которых анализировали с использованием РФ-спектрометра РЕАН при 25 кВ, 100 мкА в течение 50 с по три раза с поворотом кюветы.

Для каждого исследуемого объекта оценивали набор свойств:

- 1) фракция (100, 500 мкм и гранулы);
- 2) предварительная сушка (0 — нет, 1 — да);

Таблица 1. Возможности рентгенофлуоресцентных спектрометров различных производителей

Производитель	Извлечение необработанных спектров	USB-видеокамера	Возможность написания сложных математических модулей	Возможность написания программных модулей	Наличие сканирующих устройств
Shimadzu	—	+	—	—	—
Буревестник	+	—	+	—	—
Bruker	+	—	+	—	+
Rigaku	—	—	—	—	—
Научные приборы	+	+	+	+	+

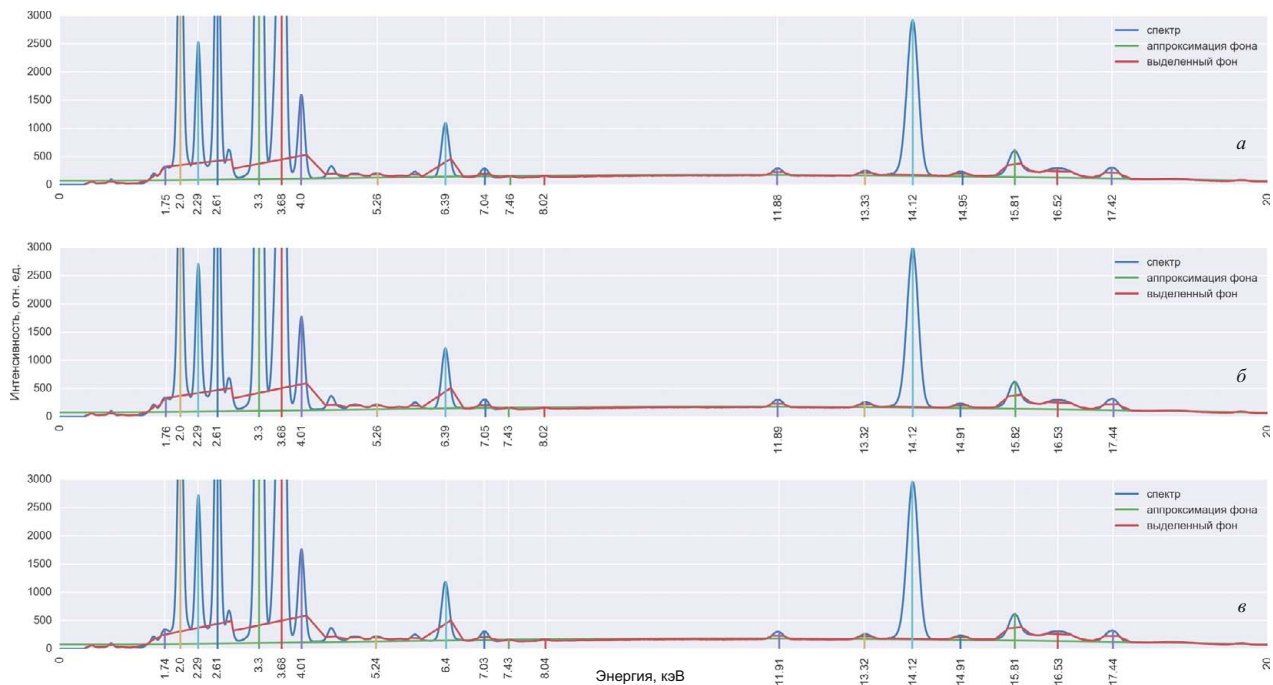


Рис. 3. Результат автоматического расчета базовой линии и пиков спектра для усредненных спектров исследуемых объектов различных типов: прессованных гранул (а), порошка <500 мкм (б) и порошка <100 мкм (в)

- 3) площадь рассеянного излучения (площадь под общей фоновой линией);
- 4) максимальная интенсивность общей фоновой линии;
- 5) максимальная интенсивность характеристических линий и их энергия.

Свойства 3–5 рассчитывали автоматически по спектру объекта. Для этого в каждом спектре находили положение пика с использованием алгоритма «нулевого фильтра» [15]. Значение интенсивности спектра заменяли на сумму значений интенсивности в окне определенной ширины с учетом поправочного коэффициента:

$$y(i)^l = \sum_{k=-v-\frac{w}{2}}^{v+\frac{w}{2}} h(k)y(i+k),$$
$$h(k) = \begin{cases} -\frac{1}{2v}, -v-\frac{w}{2} \leq k < -\frac{w}{2}; \\ \frac{1}{w}, -\frac{w}{2} \leq k \leq \frac{w}{2}; \\ -\frac{1}{2v}, \frac{w}{2} < k \leq \frac{w}{2} + v, \end{cases}$$

где $y(i)^l$ — исправленное значение спектра, $y(i)$ — исходное значение спектра, $h(k)$ — коэффициент, v — первый параметр окна, w — второй параметр окна (должен быть четным).

По результатам работы данного алгоритма выделяли фон и аппроксимировали его полиномом пятой степени, для которого вычисляли максимальное значение и площадь под кривой. Наряду с фоном рассчитывали максимальные интенсивности и энергии макси-

мумов характеристических линий. Каждое значение энергии с учетом погрешности определения заносили в матрицу как признак. Результат работы алгоритма для усредненных спектров излучателей приведен на рис. 3.

В результате получена матрица «объекты – признаки» размером 108 × 15. В качестве признаков выступают максимальная интенсивность аппроксимированной фоновой линии (фон) и энергии найденных характеристических линий (кэВ): 1,75 — SiKa, 2,0 — PKa, 3,65 — CaKa, 6,39 — FeKa и т.д. На рис. 4 приведен обзор взаимосвязей «признак – признак» для нормированных интенсивностей характеристических линий и фоновой линии:

$$I_{\text{norm}} = \frac{I - I_{\text{mean}}}{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}},$$

где I_{norm} — нормированная, I_{mean} — средняя, I_{max} — максимальная и I_{min} — минимальная интенсивности признаков.

Таблица 2. Способы пробоподготовки NPKS-удобрения				
Обозначение в работе	Истирание до <500 мкм	Истирание до <100 мкм	Сушка	Затраченное время, мин*
NPKS**	—	—	—	—
NPKS 500	+	—	—	15
NPKS 100	+	+	—	40
NPKS 500 dry	+	—	+	30
NPKS 100 dry	+	+	+	45

* Ориентировочное время для приготовления 20 г продукта.
** Запрессованные гранулы.

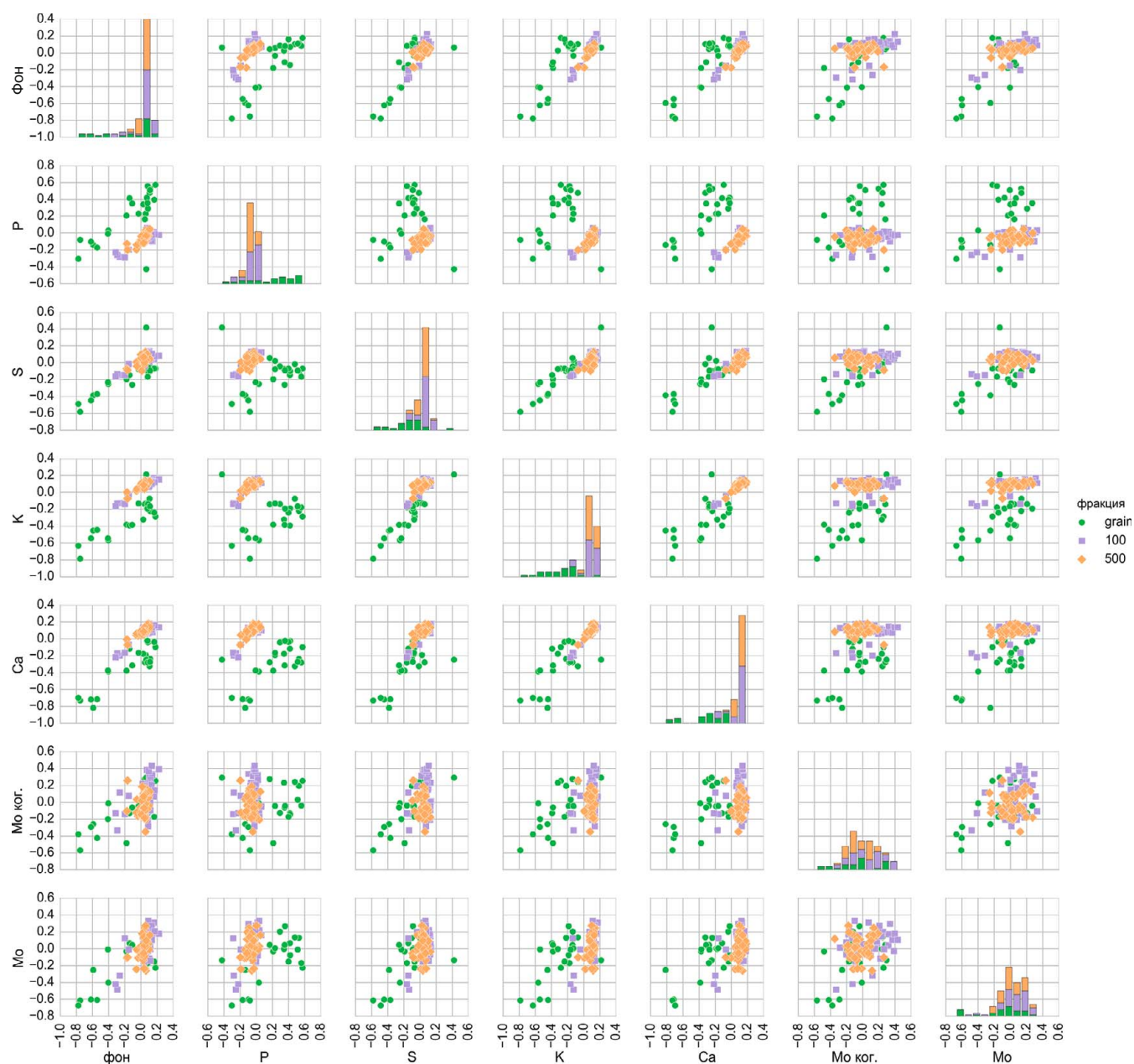


Рис. 4. Взаимосвязь признаков спектра для классификации крупности частиц

Приведенное представление используется для выявления значимых для классификации признаков. Так, если рассматриваемые группы объектов визуально разбиваются на классы, данный признак является значимым для классификации. По представленному рисунку несложно заметить хорошую информативность для классификации размера частиц излучателя по максимальной интенсивности фона (фон). Неплохую информативность для подобной классификации также несут в себе зависимости интенсивностей пиков средних по атомной массе элементов друг от друга, в особенности для калия.

На рис. 5 представлена взаимосвязь признаков спектра для классификации по влажности объектов.

По полученным данным не выявлено значительной информативности отдельных признаков для клас-

сификации образцов по влажности. Это может говорить о том, что присутствующая в объектах влага значительно не влияет на результаты анализа.

По всем признакам составлен простой классификатор на основе случайного леса. Точность предсказания фракции составила порядка 91,20 %, наиболее значимыми признаками являются интенсивности пиков калия (67 %) и фосфора (16 %). Для влажности подобный классификатор оказался не применим (точность 51,08 % слабо отличается от случайного предсказания в 50 %).

На рис. 6 приведена карта линейных корреляций между признаками.

По полученной карте можно отметить, что сильная линейная корреляция наблюдается для признаков «фракция – средние элементы», в особенности калий,

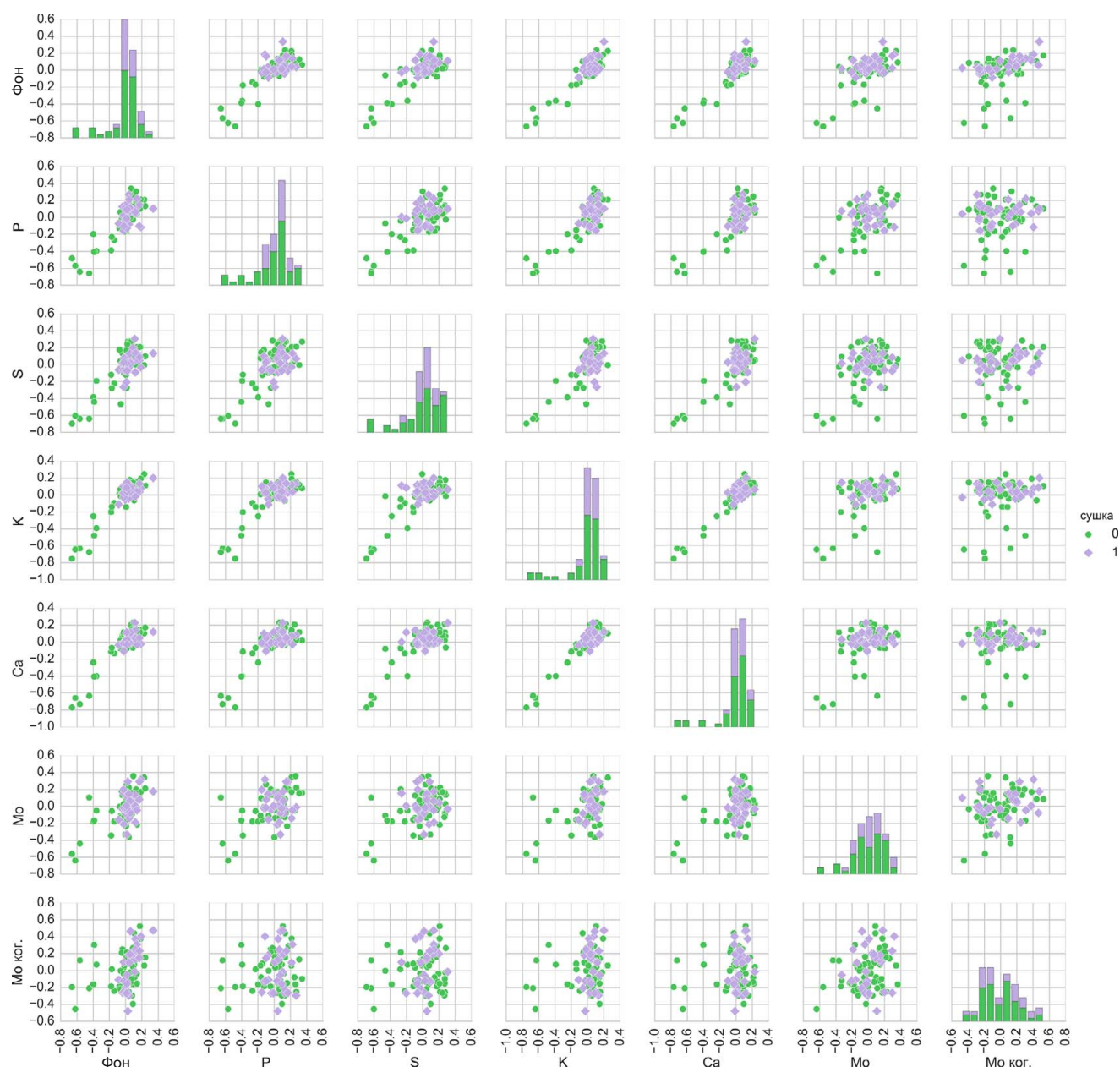


Рис. 5. Взаимосвязь признаков спектра для классификации по влажности объектов

для признаков «влажность – энергии элементов» значимой корреляции не прослеживается.

Статистические показатели по исследованным объектам для характеристических линий фосфора, серы, калия, железа и когерентного рассеяния приведены в табл. 3, 4.

Рассчитанные показатели размаха и среднеквадратичного отклонения демонстрируют определенное различие между высушенными и невысушенными объектами. С другой стороны, наблюдается аномальное уменьшение статистических показателей для фракции 500 мкм по сравнению с фракцией 100 мкм, что говорит о необходимости дополнительных исследований.

В результате для проведения количественного РФА NPKS удобрений можно рекомендовать истира-

ние до фракции 500 мкм с предварительным высушиванием. В случае микроколичеств образца (недостаточных для формирования массива параллельных проб) РФ-спектрометр РЕАН позволяет автоматически анализировать излучатель под разными углами поворота. Данная процедура позволяет набрать необходимую статистику и обеспечить анализ максимальной поверхности образца. Тем не менее работа требует дальнейшего продолжения и проведения полноценного анализа больших данных: классификации и регрессии на множестве компонент.

Таким образом, представленная работа демонстрирует не только перспективы методологии анализа больших данных для комплексного и многофакторного контроля качества минеральных удобрений и процессов подготовки проб, но и широкие возмож-

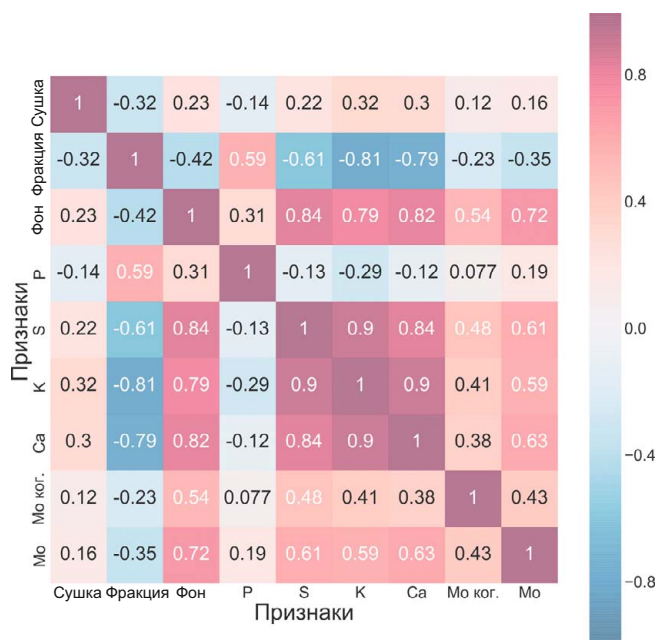


Рис. 6. Карта линейных корреляций между признаками спектра

ности отечественных спектрометров производства АО «Научные приборы».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Abouzeid A. M.** Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview / *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 85. P. 59 – 84.
2. **Cheremisinoff N. P., Rosenfeld P.** Industry and Products / *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production*. Vol. 3. Best Practices in the Agrochemical Industry. 2010. P. 320.

3. **De Oliveira Souza S., Da Costa S., Dayane M., et al.** Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2014. Vol. 96. P. 1 – 7.
4. **Hasikova J., Sokolov A., Titov V., et al.** On-Line XRF analysis of phosphate materials at various stages of processing / *Procedia Eng.* 2014. Vol. 83. P. 455 – 461.
5. **Chauhan P., Chauhan R. P.** Elemental analysis of fertilizers using X-ray fluorescence and their impact on alpha radioactivity of plants / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. N 2. P. 1097 – 1105.
6. **Safi M. J., Bhagwanth R. M., Surya P. R., et al.** Chemical analysis of phosphate rock using different methods — advantages and disadvantages / *X-Ray Spectrom.* 2006. Vol. 35. N 3. P. 154 – 158.
7. **Menegario A. A., Pellegrinotti D. C., Gine M. F., Nascimento Filho V. F.** On-line preconcentration flow system for multi-elemental analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. Vol. 58. N 3. P. 543 – 549.
8. **Marvin D. C., Ives N. A.** Real Time Chemical Analysis of Phosphoric — Acid Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence / *X-Ray Spectrom.* 1983. Vol. 12. N 3. P. 106 – 110.
9. **Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалова Е. В., Донских В. А.** Разработка стандартного образца апатитового концентрата. Эффективный контроль однородности с помощью рентгенофлуоресцентных методов анализа / *ГИАБ.* 2016. № 7. С. 131 – 144.
10. **Sharma A., Weindorf D., Man T., et al.** Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH) / *Geoderma.* 2014. Vol. 232 – 234. P. 141 – 147.
11. **Shand C. A., Wendler R.** Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter / *J. Geochem. Explor.* 2014. Vol. 143. P. 31 – 42.
12. **Sharma A., Weindorf D., Man T., et al.** Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC) / *Geoderma.* 2015. Vol. 239. P. 130 – 134.
13. **Юновидов Д. В. и др.** Определение примесей (SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3) в техническом фтористом алюминии рентгенофлуоресцентным методом [Electronic resource] / http://www.niuf.ru/novosti/?nov_id=151&god=2017.2017.
14. **Gullayanon R.** A Calibration Methodology for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Measurements Based Upon Synthetically Generated Reference Spectra Ph.D. — Georgia Institute of Technology, 2011. — 223 p.

Таблица 3. Статистические показатели для невысушенных объектов

Интенсивность пика	Гранулы NPKS			NPKS < 500 мкм			NPKS < 100 мкм		
	Среднее, имп.	Размах, %	СКО, %	Среднее, имп.	Размах, %	СКО, %	Среднее, имп.	Размах, %	СКО, %
Максимум фона	198,7	15,636	5,120	203,9	1,121	4,505	204,2	2,137	7,696
P	5316,7	21,316	6,128	5002,1	1,336	5,611	5021,9	2,141	7,832
S	2506,0	35,408	7,324	2672,2	1,859	7,347	2688,5	2,976	9,696
K	12827,4	32,519	7,098	14 438,9	1,345	6,085	14 406,7	2,740	9,692
Fe	1092,1	27,286	7,623	1195,8	2,329	7,582	1176,6	3,967	15,411
Некогерентного рассеяния	307,9	23,705	6,814	317,9	3,346	12,373	321,6	4,737	19,592
Когерентного рассеяния	297,5	22,405	6,395	304,1	2,980	11,070	305,2	5,030	19,330

Таблица 4. Статистические показатели для высушенных объектов

Интенсивность пика	NPKS < 500 мкм			NPKS < 100 мкм		
	Среднее, имп.	Размах, %	СКО, %	Среднее, имп.	Размах, %	СКО, %
Максимум фона	204,5	0,285	1,046	206,7	0,677	2,733
P	5034,6	0,886	3,330	5046,8	0,853	2,721
S	2674,6	0,973	3,377	2706,8	1,009	3,916
K	14 510,4	0,752	2,481	14 550,4	0,543	2,098
Fe	1229,6	6,261	22,257	1196,3	2,754	10,115
Некогерентного рассеяния	320,5	3,191	12,270	323,3	2,901	9,896
Когерентного рассеяния	295,1	3,328	13,442	316,4	14,54	4,330

UDC 542.08

THE USE OF THE SAMPLE SPECTRUM FOR ASSESSING THE IMPACT OF DIFFERENT STAGES OF THE NPKS FERTILIZER PREPARATION ON THE RESULTS OF X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© D. V. Yunovidov, V. V. Sokolov, and A. S. Bakhvalov

Submitted May 23, 2017.

A key feature of the analytical control in industrial production is a constant striving for automation and shortening of the time of analysis. Optimization of the sample preparation which is the most time-consuming and inaccurate stage of any chemical analysis is first required to achieve the goals. The case study of NPKS-fertilizer using x-ray fluorescence analysis (XF) is presented to assess different methods of sample preparation. A matrix “object – characteristic feature” is compiled for NPKS fertilizers and most informative indicators are specified for ranging analysis of the particles in size in pressed sample. The line intensities of middle (by atomic mass) elements, potassium in particular, are considered the most informative features for this purpose. Statistical indices are calculated for each type of sample preparation.

Keywords: x-ray fluorescence analysis; complex phosphorus-containing fertilizers; sample preparation; analysis of large data array; multivariate analysis.

REFERENCES

1. **Abouzeid A. M.** Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview / *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 85. P. 59 – 84.
2. **Cheremisinoff N. P., Rosenfeld P.** Industry and Products / *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production*. Vol. 3. Best Practices in the Agrochemical Industry. 2010. P. 320.
3. **De Oliveira Souza S., Da Costa S., Dayane M., et al.** Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2014. Vol. 96. P. 1 – 7.
4. **Hasikova J., Sokolov A., Titov V., Dirba A., et al.** On-Line XRF analysis of phosphate materials at various stages of processing / *Procedia Eng.* 2014. Vol. 83. P. 455 – 461.
5. **Chauhan P., Chauhan R. P.** Elemental analysis of fertilizers using X-ray fluorescence and their impact on alpha radioactivity of plants / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. N 2. P. 1097 – 1105.
6. **Safi M. J., Bhagwanth R. M., Surya P. R., et al.** Chemical analysis of phosphate rock using different methods — advantages and disadvantages / *X-Ray Spectrom.* 2006. Vol. 35. N 3. P. 154 – 158.
7. **Menegario A. A., Pellegrinotti D. C., Gine M. F., Nascimento Filho V. F.** On-line preconcentration flow system for multi-elemental analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. Vol. 58. N 3. P. 543 – 549.
8. **Marvin D. C., Ives N. A.** Real Time Chemical Analysis of Phosphoric — Acid Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence / *X-Ray Spectrom.* 1983. Vol. 12. N 3. P. 106 – 110.
9. **Yunovidov D. V., Sokolov V. V., Bakhvalov A. S., Donskikh V. A.** Develop of reference sample of apatite concentrate. The effective control of homogenous with x-ray fluorescence / *GIAB*. 2016. N 7. P. 131 – 144 [in Russian].
10. **Sharma A., Weindorf D., Man T., et al.** Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH) / *Geoderma*. 2014. Vol. 232 – 234. P. 141 – 147.
11. **Shand C. A., Wendler R.** Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter / *J. Geochem. Explor.* 2014. Vol. 143. P. 31 – 42.
12. **Sharma A., Weindorf D., Man T., et al.** Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC) / *Geoderma*. 2015. Vol. 239. P. 130 – 134.
13. **Yunovidov D. V., Zakharova N. V., Bakhvalov A. S., Oskolok K. V.** Determination of impurities (SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3) in the technical aluminum fluoride with x-ray fluorescence] / http://www.niui.ru/novosti/?nov_id=151&god=2017.2017. (accessed 23.05.17) [in Russian].
14. **Gullayanon R.** A Calibration Methodology for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Measurements Based Upon Synthetically Generated Reference Spectra Ph.D. — Georgia Institute of Technology, 2011. — 223 p.