

# Использование спектра NPKS удобрений в оценки значимости стадий пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного анализа

Юновидов Д.В.<sup>1</sup>, Соколов В.В.<sup>1</sup>, Бахвалов А.С.<sup>2</sup>

1. АО «НИУИФ», г. Череповец, Dm.Yunovidov@gmail.com  
2. АО «Научные Приборы», г. С. Петербург, atg2001@inbox.ru



**Постановка исследования**  
Промышленный аналитический контроль  
↓  
Быстрота и автоматизация  
↓  
Сокращение пробоподготовки

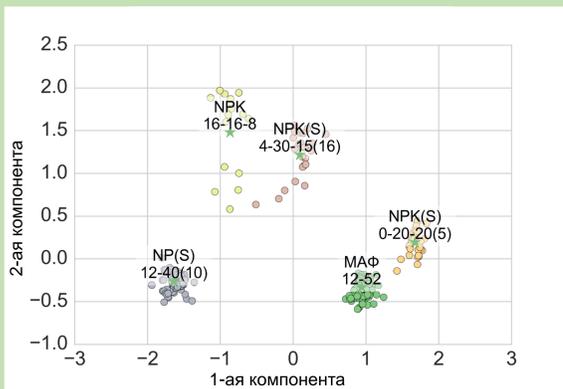
**Цель:**  
Оценка и упрощение пробоподготовки минеральных удобрений с использованием метода энергодисперсионного (ЭД) рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

## Задачи:

- выбор наиболее представительного модельного объекта исследования;
- статистическая оценка стадий подготовки пробы;
- выделение и оценка параметров спектров в зависимости от типа пробоподготовки;
- сокращение времени подготовки пробы до 15 минут.

## Перспективы работы

Использование методов анализа больших данных и единых информационных баз (матриц «объекты-признаки») для промышленных объектов позволяет информативно описать качество производственного процесса.



(Проекция на главные компоненты всех свойств, выделенных из спектров РФА для кластеризации сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений)

Подробнее с исследованиями авторов по данной тематике можно ознакомиться в следующих источниках:

1. Юновидов Д.В., Соколов В.В., Бахвалов А.С.. Метод оценки влияния стадий пробоподготовки NPKS удобрений на результаты рентгенофлуоресцентного анализа по спектру пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 9 с. 15-21.
2. 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.
3. Юновидов Д.В. диссертация на тему «Программно-аппаратный рентгенофлуоресцентно-оптический комплекс для анализа сложных фосфорсодержащих удобрений» ([http://iairas.ru/synopsises/unovidov\\_disser.pdf](http://iairas.ru/synopsises/unovidov_disser.pdf))

## Результаты:

1. Выбран наиболее неоднородный и представительный тип сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений: NPK(S) 14-30-15(16) (14 масс. % азота, 30 масс. % фосфора, 15 масс. % калия и 16 масс. % серы).
2. На основании статистической оценки пяти вариантов пробоподготовки обосновано использование истирания до фракции менее 500 мкм с предварительным высушиванием. С использованием влагомера, процедура занимает менее 15 минут.
3. По результатам анализа больших данных выявлены показатели в РФА спектрах, наиболее подверженные влиянию фракции: характеристические линии средних (по атомной массе) элементов, в особенности калия.
4. Создана единая база данных «объекты-признаки» исследуемых проб размером 108×15.
5. Автоматизирована работа отечественных ЭД РФА спектрометров для получения и накопления данных.

## Объект исследования

Удобрение NPKS 14-30-15(16) содержит все основные питательные элементы (N, P, K) и S и обладает значимой неоднородностью состава.

Быстрая и универсальная пробоподготовка - прессование на подложке из борной кислоты.

(Исследуемые стадии пробоподготовки)

	Истирание до < 500 мкм	Истирание до < 100 мкм	Сушка	Затраченное время, мин
а)	-	-	-	-
б)	+	-	-	15
в)	+	+	-	40
-	+	-	+	30
-	+	+	+	45



(Прессованные пробы)

## Методическая часть

Использованы:

- язык программирования Python 2.7;
- методы анализа больших данных (классификация и кластеризация);
- статистический анализ (проверка вида распределения, сравнение средних и дисперсии);
- визуализация.

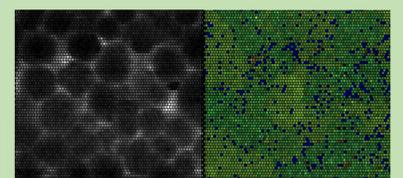
## Аппаратная часть

Метод ЭД РФА - наиболее информативная и интенсивно развивающаяся система контроля.

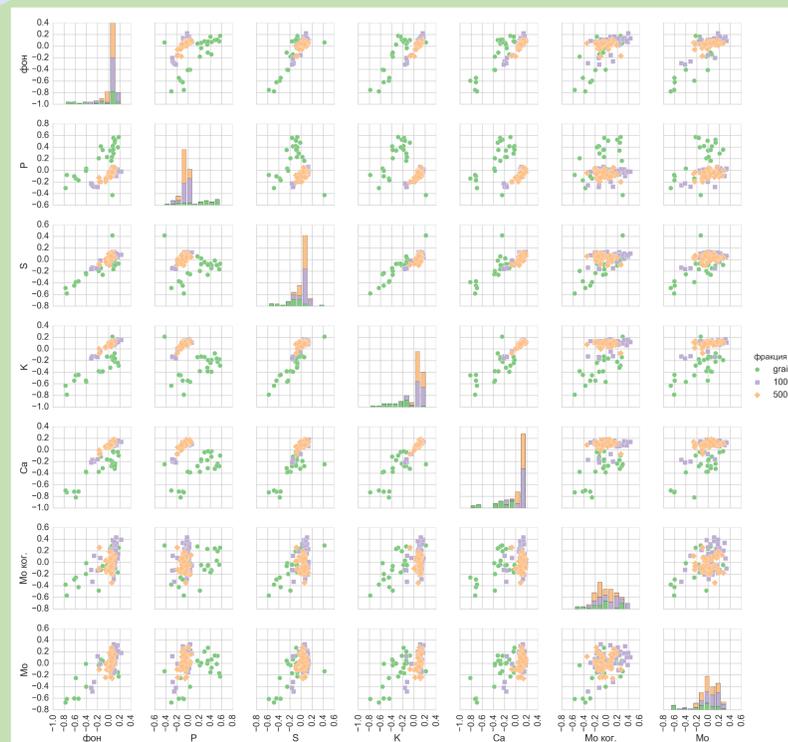


(по данным Scopus, тематика «Environmental Science», «Earth and Planetary Sciences» и «Agricultural and Biological Sciences»)

В работе использованы спектрометры производства АО «Научные Приборы» (г. С. Петербург), за счет наиболее полного доступа к информации и открытого программного обеспечения.



(Рентгенограмма и распределение элементов в запрессованных гранулах, полученное сканирующим ЭД РФА микроскопом РМ-30μ: зеленый – фосфор, желтый – калий, синий – сера, оранжевый – кремний)

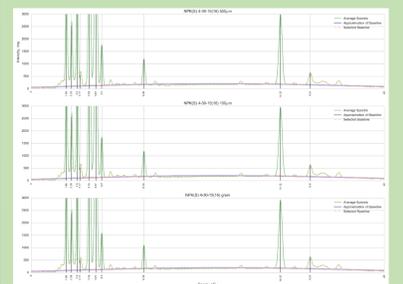


(Карта бинарных корреляций признаков, выделенных из спектра и фракции проб)

Признаки	фон	Р	С	К	Са	Мо ког.	Мо		
фон	1	-0.32	0.23	-0.14	0.22	0.32	0.3	0.12	0.16
Р	-0.32	1	-0.42	0.59	-0.61	-0.81	-0.79	-0.23	-0.35
С	0.23	-0.42	1	0.31	0.84	0.79	0.82	0.54	0.72
К	-0.14	0.59	0.31	1	-0.13	-0.29	-0.12	0.077	0.19
Са	0.22	-0.61	0.84	-0.13	1	0.9	0.84	0.48	0.61
Мо ког.	0.32	-0.81	0.79	-0.29	0.9	1	0.9	0.41	0.59
Мо	0.3	-0.79	0.82	-0.12	0.84	0.9	1	0.38	0.63
сушка	0.12	-0.23	0.54	0.077	0.48	0.41	0.38	1	0.43
фракция	0.16	-0.35	0.72	0.19	0.61	0.59	0.63	0.43	1

(Карта линейных корреляций по Пирсону)

Наиболее интенсивно фракция влияет на фон и линии Р, S и К элементов. Факт наличия предварительной сушки не коррелирует с показателями спектра, однако для высушенных объектов статистические показатели размаха и дисперсии лучше.



(Результаты полностью автоматического расчета базовой линии и интенсивностей характеристических линий с использованием собственного ПО)



Работа выполнена в АО «Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов им. Я. В. Самойлова» научным сотрудником отдела качества и стандартизации Юновидовым Дмитрием Валерьевичем ([Dm.Yunovidov@gmail.com](mailto:Dm.Yunovidov@gmail.com))