

# Виртуальный эксперимент и его применение для количественного рентгенофлуоресцентного анализа экстракционной фосфорной кислоты

Юновидов Д.В.<sup>1</sup>, Осолок К.В.<sup>1</sup>, Эль-Салим С.З.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии  
<sup>2</sup> НИИЛ НП «ФАСО»

## Цель работы

Разработка методики на основе метода фундаментальных параметров, позволяющей:

- учитывать влияние матричных эффектов и неоднородности проб на аналитический сигнал,
- оптимизировать процедуру РФ-определения серы и кальция в экстракционной фосфорной кислоте.

### Задачи анализа

- контроль сернокислотного режима в процессе разложения апатита,
- экспрессный анализ (менее 15 минут),
- нивелирование изменения основного элементного состава ЭФК.

### Проблемы анализа

- возможно существенное изменение матричного состава проб при варьировании апатитового сырья,
- объёмная неоднородность проб,
- нестабильность во времени.

### Апатитовый концентрат

1. Кислотное разложение
2. Фильтрация
3. Упаривание

Оборотная ЭФК

### Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК)

+ фосфогипс

### Минеральные удобрения

## Алгоритм расчета:

1. По условиям съёмки и материалу анода моделируется спектр рентгеновской трубки.
2. Полученный спектр рентгеновской трубки используется для вычисления характеристического излучения элементов мишени и рассеянного излучения.
3. В пределах необходимого диапазона концентраций аналогичным образом находятся интенсивности характеристических линии аналитов и определяется уравнение связи.
4. Подставляя реально полученные интенсивности в найденное уравнение связи, находим концентрацию.

## Моделирование учитывает:

- Процессы возбуждения характеристического излучения атомов элемента:
  - расчет числа поглощенных фотонов;
  - расчет квантового выхода;
  - соотношении числа переходов определенного типа (формирование определенных характеристических линий);
  - поглощение фотонов разных энергий.
- Процессы взаимодействия излучения с веществом при прохождении через пробу:
  - поглощение излучения в толщине анода или пробы;
  - рассеяние излучения в образце.

## Виртуальный эксперимент

Расчёт аналитического сигнала по заданным параметрам виртуального образца и условиям измерения РФ-спектра, сравнение с реальными данными

### Прямая задача

Моделирование РФ-спектра анализируемого образца способом фундаментальных параметров

Расчёт содержаний определяемых компонентов виртуального образца по заданным интенсивностям РФ-линий

### Обратная задача

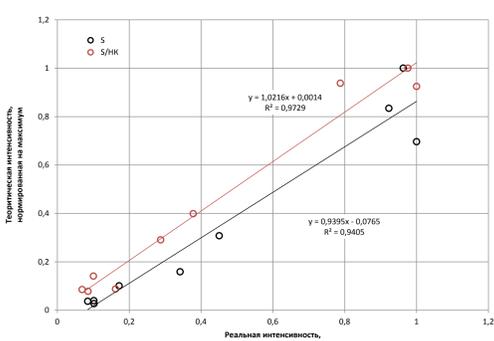
Регрессионный анализ, нормирование на легкие элементы и построение многокомпонентных градуировочных зависимостей

## Методика:

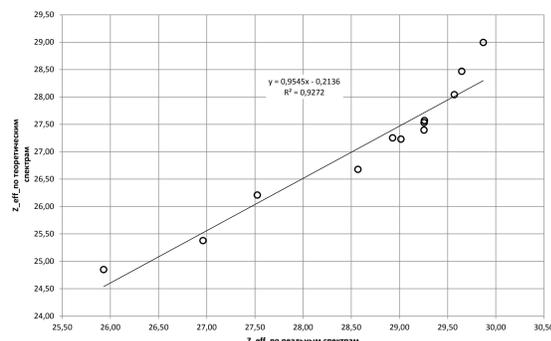
- Измеряем спектр пробы неизвестного состава.
- Находим эффективный атомный номер ( $Z_{eff}$ ) и интенсивность характеристической линии аналита.
- Сравниваем  $Z_{eff}$  с базой данных по образцам.
- Если  $Z_{eff}$  находится в пределах  $\pm 3\sigma$ , где  $\sigma$  – заданная точность
- Зависимость  $I_{теоретическая}$  ( $I_{экспериментальная}$ ) по образцам из базы данных.
- Определяем соответствующую аналиту теоретическую интенсивность.
- По найденной теоретической интенсивности определяем концентрацию в пробе неизвестного состава.

$$Z_{eff} = \frac{\sum I_i Z_i}{\sum I_i}$$

### Подходы к РФ - определению кальция и серы:

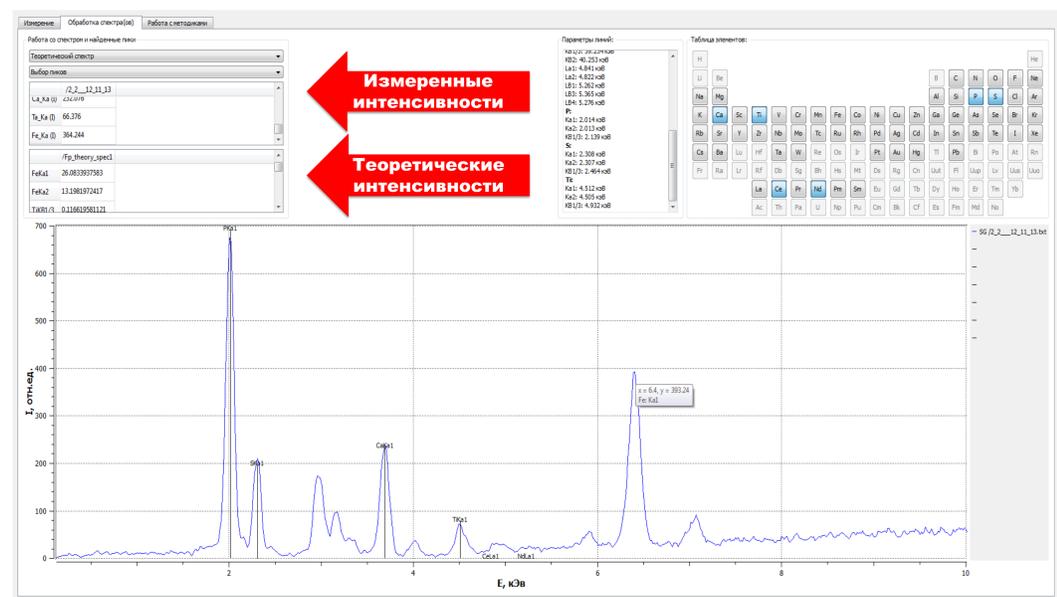


Сравнение результатов теоретического расчета с реальными



Сравнение  $Z_{eff}$

## Измерение и обработка аналитического сигнала:



Спектр ЭФК в программе для расчетов и разработки методики ВЭ.

## Эксперимент

РФ-спектрометры (REAN, Xspec, Panda)

Экспрессное получение информации о качественном составе пробы  
Возможность работы в сложных условиях (пыли, повышенной влажности)

Энергетическая дисперсия

## Условия записи спектров сравнения

25 кэВ, 100 мкА, 30 с  
Анализ серы, фосфора и кальция по модельным растворам, приготовленным из обессульфаченной реальной ЭФК с использованием разбавления или добавки серной кислоты/хлорида кальция

## Результаты:

1. Разработана методика экспрессного РФ-определения серы и кальция в ЭФК в практически важном диапазоне концентраций с использованием виртуального эксперимента.
2. Оптимизировано влияние матричного состава и неоднородности пробы на соотношение теоретического и рассчитанного аналитических сигналов.
3. Предложен критерий для формирования базы данных по объектам анализа