

УДК 543.42
AGRIS P01

https://doi.org/10.33619/2414-2948/90/16

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

©Насибуллина Л. З., Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, lilyadream@yandex.ru

©Ахсанова О. Л., канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, ool1979@mail.ru

©Сагдеева Г. С., канд. пед. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, sagdeeva_g@mail.ru

ATOMIC EMISSION ANALYSIS IN THE AC ARC OF HEAVY METALS IN DEPOSITS OF PETROCHEMICAL INDUSTRIES

©Nasibullina L., Kazan National Research Technological University,
Nizhnekamsk, Russia, lilyadream@yandex.ru

©Akhsanova O., Ph.D., Kazan National Research Technological University,
Nizhnekamsk, Russia, ool1979@mail.ru

©Sagdeeva G., Ph.D., Kazan National Research Technological University,
Nizhnekamsk, Russia, sagdeeva_g@mail.ru

Аннотация. Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами одна из наиболее актуальных проблем, что обусловлено широким спектром негативного влияния тяжелых металлов, включая губительное влияние на растительность, почву, а также деградацию экосистемы в целом. Источники загрязнения тяжелыми металлами — предприятия горнодобывающей и черной металлургии, нефтехимические производства, машиностроительные заводы. Определение содержания и концентрации тяжелых металлов в сложившейся экологической ситуации более чем актуально для оценки качества состояния окружающей среды. В настоящее время существуют две основные группы аналитических методов для определения тяжелых металлов: электрохимические и спектрометрические методы. Атомно-эмиссионный анализ в дуге переменного тока является мощным методом качественного анализа тяжелых металлов в отложениях нефтехимических производств, благодаря возможности одновременно определять непосредственно в порошке до 70 макро- и микроэлементов с пределами обнаружения до миллионных долей. В рамках данной работы проведены патентные исследования по определению технического уровня и выявлению научно-технических разработок.

Abstract. Environmental pollution with heavy metals is one of the most pressing problems, due to a wide range of negative effects of heavy metals, including a detrimental effect on vegetation, soil, as well as degradation of the ecosystem as a whole. Sources of heavy metals pollution are mining and ferrous metallurgy enterprises, petrochemical plants, machine-building plants. Determination of the content and concentration of heavy metals in the current environmental situation is more than relevant for assessing the quality of the environment. Currently, there are two main groups of analytical methods for the determination of heavy metals: electrochemical and spectrometric methods. Atomic emission analysis in an alternating current arc is a powerful method of qualitative analysis of heavy metals in deposits of petrochemical industries, thanks to the ability

to simultaneously determine directly in powder up to 70 macro- and microelements with detection limits up to millionths. As part of this work, patent studies were conducted to determine the technical level and identify scientific and technical developments.

Ключевые слова: аналитические методы, спектрометрия, химическая промышленность, тяжелые металлы.

Keywords: analytical methods, spectrometry, chemical industry, heavy metals.

Спектральные методы анализа, имея сравнительно недолгую историю развития, в настоящее время занимают лидирующие позиции среди инструментальных методов анализа [1, с. 19]. Промышленность наносит большой вред окружающей среде. С каждым годом масштабы экологической катастрофы увеличиваются из-за огромного выброса в окружающую среду вредных элементов, являющихся продуктами жизнедеятельности человека и деятельности промышленных производств [2, с. 6].

Металлы (преимущественно тяжелые, имеющие атомную массу более 50) относятся к числу важнейших загрязнителей биосферы, представляющих наибольший интерес для различных служб контроля ее качества. К тяжелым металлам относятся медь, хром, цинк, молибден, марганец, свинец, кадмий, никель, мышьяк, ртуть, в очень малых количествах они входят в состав биологически активных веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности растений и человека; они присутствуют в воздухе, которым мы дышим, в воде, которую мы пьем и которой умываемся, в почве, где они поглощаются растениями и участвуют в пищевых цепях и, соответственно, в нашей пище, косметике и т. д.

Получение достоверных данных о химическом составе отложений нефтехимических производств невозможно без современных инструментальных методов анализа. Так, содержание тяжелых металлов может определяться рядом методов химического и физико-химического анализа — весовым, спектральными, электрохимическими и другими. В зависимости от количества анализируемого вещества содержание тяжелых металлов может определяться методами полумикро- и микроанализа. Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий [3, с. 387].

С момента создания и до настоящего времени атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) является одним из самых распространенных экспрессных высокочувствительных аналитических методов, наиболее широко используемых для качественного и количественного химического анализа природных образцов в любом агрегатном состоянии (твердые вещества, жидкость, газ). Под АЭС понимают определение элементного состава вещества по оптическим атомным спектрам излучения, возбуждаемым в горячих источниках света. Для этого анализируемую пробу вводят в источник возбуждения, где она испаряется и переходит в атомарное состояние. Атомы возбуждаются и, возвращаясь в основное состояние, испускают кванты. Суммарное излучение разлагается в линейчатый спектр. Регистрируют наличие, положение и интенсивность спектральных линий, отвечающих разрешенным правилами квантовой механики переходам внешних валентных электронов того или иного элемента. Функцией природы атомов является длина волны спектральной линии в оптической области 200–800 нм, функцией количества — интенсивность этих линий. Важнейший параметр источника возбуждения — температура. Температура электрической искры постоянного или переменного тока достигает 4000–7000°К, конденсированной

электрической искры — 7000–10000°K, индуктивно связанной плазмы (ИСП) — напротив, современный высокостабильный источник возбуждения, устойчиво поддерживающий температуру 6000–10000°K. Для этого в АЭС используют разные источники возбуждения спектров (ИВС) атомов и молекул: пламя, дуговой, искровой и тлеющий разряды, индуктивно связанную плазму, лазер и различные их комбинации [4, с. 48].

В спектроаналитической практике используются в основном два типа дуговых разрядов, а именно, дуга постоянного тока и дуга переменного тока. Рассмотрим подробнее метод атомно-эмиссионного анализа в дуге переменного тока. Метод АЭС в дуге переменного тока заключается в том, что проба отложений тяжелых металлов непрерывно (способ вдувания-просыпки) или импульсно (способ испарения из канала электрода) вводится в дуговой разряд переменного тока. Разряд возникает в промежутке (до 1 см) между двумя электродами, где происходят плавление и испарение частиц вещества, поглощение и испускание энергии плазмы атомами и молекулами исследуемой пробы, газовой среды и электродов. Обычно используются электроды из спектрально чистого графита. Излучение возбужденных атомов и молекул поступает в спектральный прибор, который включает фокусирующую, диспергирующую и регистрирующую системы. Регистрация излучения от ультрафиолетовой (УФ-) до инфракрасной (ИК-) спектральной области осуществляется фотографическим (фотопластинка, фотопленка) или фотоэлектрическим способом (фотоумножители, линейки и матрицы фотодиодов). Итогом интерпретации (расшифровки) спектра, зарегистрированного на фотопластинке, или после обработки спектра, оцифрованного фотоэлектрическим детектором, вручную или с помощью компьютерной программы является составление протокола анализа, т. е. список элементов, входящих в состав пробы, и их содержания с указанием точности результатов измерений [5, с. 282].

АЭС с дуговым разрядом (далее АЭС-ДР) входит в число лидирующих методов анализа, широко применяется для контроля в промышленном производстве, поиске и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т. д. Это связано, в первую очередь, с такими достоинствами метода как высокая чувствительность ($n \times 10^{-4}$ – $n \times 10^{-6}$ % масс.), более простая пробоподготовка в связи с отсутствием необходимости растворения пробы, широкий линейный диапазон зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации ($n \times 10^{-5}$ – $n \times 10^{-1}$ %), возможность возбуждения спектра материалов с различными физико-химическими свойствами, одновременное определение до 70 элементов Периодической системы, экспрессность, а также высокая производительность.

Оборудование универсального метода АЭС-ДР достаточно простое и недорогое в обслуживании. Современное спектральное оборудование для АЭС-ДР способно обеспечить минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности и высокую точность результатов прямого анализа проб отложений тяжелых металлов за счет стабильности дуговых источников возбуждения спектров атомов; применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного числа спектральных данных многоканальными детекторами излучения на основе твердотельных линеек и матриц. Программное обеспечение (ПО) таких спектрометров управляет и синхронизирует работу ИВС, диспергирующей и детектирующей систем при получении, регистрации и обработке спектральной информации. Однако, ПО дуговых спектрометров по-прежнему базируется на способах обработки спектров, предложенных в первой трети прошлого века М. Slavin, Б. А. Ломакиным и G. Scheibe. Современные компьютеризированное оборудование для прямых методик АЭС-ДР обеспечивает минимальные погрешности измерения спектральной

интенсивности за счет высокой стабильности источников возбуждения спектров атомов и молекул, применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного количества спектральных данных многоканальными детекторами излучения.

Для определения уровня техники и поиска новшеств в методах атомно-эмиссионного анализа в дуге переменного тока тяжелых металлов был проведен патентный поиск по патентным базам данных (<https://www.fips.ru>; <https://rospatent.gov.ru>; <https://patentscope.wipo.int>). Глубина патентного поиска составила 28 лет.

<i>№ патента, название патента дата опубликования</i>	<i>Авторы и патентообладатели</i>	<i>Краткое описание</i>
RU 2 034 243 C1 Устройство для возбуждения спектра Опубликовано: 30.04.1995	Зауэр Елена Александровна (RU), Дробышев Анатолий Иванович (RU), Туркин Юрий Иванович (RU), Краснопрошин Владимир Александрович (RU), Урусов Владимир Алексеевич (RU), Эрнандес Лопес Франциско (ES) Санкт-Петербургский государственный университет (RU)	Изобретение относится к области импульсной техники и может быть использовано при атомно-эмиссионном спектральном анализе металлов и сплавов в качестве источника возбуждения спектра.
RU 2 095 790 C1 Устройство для эмиссионного спектрального анализа Опубликовано: 10.11.1997	Сапрыкин Юрий Александрович (UA), Головко Богдан Михайлович (UA), Паздерский Юрий Антонович (UA) Бориславский научно-исследовательский институт «Синтез» с опытным заводом (UA)	Устройство для эмиссионного спектрального анализа содержит камеру с электродами, из которых по крайней мере один выполнен с возможностью нагрева, источник электрического тока, подключенный к электродам, и спектральный прибор, оптически связанный с камерой. Электроды имеют между собой зазор, обеспечивающий при напряжении источника тока ниже порога зажигания самостоятельного разряда, протекание электрического тока между электродами с помощью электронов, эмитируемых нагретым электродом, а сам зазор оптически связан со спектральным прибором.
RU 2 129 267 C1 Способ спектрального анализа порошковых проб Опубликовано: 20.04.1999	Аполицкий Валентин Николаевич (RU)	Сущность изобретения: берут навески исследуемой пробы и эталонные пробы, используют для элементного и фазового анализа эмиссионный спектральный метод анализа с введением порошковой пробы в дуговой разряд с помощью метода просыпки-вдувания.

<i>№ патента, название патента дата опубликования</i>	<i>Авторы и патентообладатели</i>	<i>Краткое описание</i>
RU 2 263 898 С1 Способ атомно-эмиссионного анализа и устройство для его осуществления Опубликовано: 10.11.2005	Сапрыкин Юрий Александрович (UA), Паздерский Юрий Антонович (UA), Лялько Иван Семенович (UA), Брюханов Анатолий Сергеевич (UA), Васильев Валерий Константинович (UA) Сумское открытое акционерное общество «SELMI» (ОАО «СЕЛМИ») (UA)	Способ включает термическую атомизацию пробы и возбуждение атомов при помощи электронов, эмитируемых катодом-атомизатором. Технический результат — снижение предела обнаружения элементов и улучшение воспроизводимости анализа.
RU 2 298 889 С1 Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа Опубликовано: 10.05.2007	Герасимов Владимир Алексеевич (RU), Лабусов Владимир Александрович (RU), Саушкин Максим Сергеевич (RU) ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (RU)	Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа включает анодный и катодный узлы, каждый из которых содержит корпус с соплом, силовой электрод с тугоплавкой вставкой, размещенной соосно с соплом, и устройство для подачи плазмообразующего газа в межэлектродную камеру, образованную силовым электродом и корпусом с соплом.
KZ1453 Устройство для растворения порошкообразных проб Опубликовано: 02.08.2007	Плескач Леонид Иванович Транснациональная инвестиционно-финансовая корпорация «Елім-ай»	Устройство впервые решает задачу автоматизации операции химического растворения проб, которая является лимитирующей стадией определения химического состава различных веществ. Устройство снабжено пробоотборником, с помощью которого полученный раствор подается в анализатор, например, атомно-абсорбционный или эмиссионный спектрометр.
RU 2 313 079 С1 Генератор дуги Опубликовано: 20.12.2008	Аполицкий Валентин Николаевич (RU), Ваганов Иван Николаевич (RU) ФГУП «ИМГРЭ» Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция (RU), Аполицкий Валентин Николаевич (RU)	Техническим результатом является расширение функциональных возможностей, автоматизация процесса управления генератором дуги, стандартизация условий съема спектров и создание более комфортных условий работы. Сущность изобретения: в генераторе дуги используют питание трехфазного переменного тока.
RU 2 327 973 С1 Способ создания дугового многополюсного источника возбуждения атомов Опубликовано: 27.06.2008	Аполицкий Валентин Николаевич (RU)	Способ заключается в создании плазмы многополюсного дугового источника возбуждения атомов за счет объединения в общем пространстве нескольких дуговых униполярных разрядов.

<i>№ патента, название патента дата опубликования</i>	<i>Авторы и патентообладатели</i>	<i>Краткое описание</i>
UA 6497 5 U Способ подготовки проб при анализ металлов атомно-эмиссионным методом с дуговой атомизацией Опубликовано: 25.11.2011	Шафран Леонид Моисеевич (UA) Большой Дмитрий Валериевич (UA) Пихтеева Елена Гераклитовна (UA) Шитко Елена Степановна (UA)	Способ подготовки проб при анализе металлов атомно-эмиссионным методом с дуговой атомизацией включает перевод металлов в удобную для анализа форму.
RU 2 462 701 C1 Способ построения устойчивой градуировочной зависимости при определении количественного состава элементов в цинковых сплавах Опубликовано: 27.09.2012	Кузнецов Андрей Альбертович (RU), Мешкова Ольга Борисовна (RU), Слептерев Виталий Александрович (RU) Омский государственный университет путей сообщения (RU)	Повышение точности спектрального анализа металлов и сплавов за счет устранения временного дрейфа градуировочных зависимостей в условиях воздействия мешающих факторов в течение длительного интервала времени.
RU 2758435 C1 Способ атомно-эмиссионного определения олова в полимерах Опубликовано: 28.10.2021	Ахсанова Ольга Львовна (RU) Загитов Ринат Маркленович (RU) Гатиятуллина Лидия Ягофаровна (RU) ПАО «НКНХ»	Способ включает предварительное сухое озоление анализируемого образца в муфельной печи до минерального остатка, который затем перемешивают с буфером в соотношении 1:20 и анализируют методом атомно-эмиссионной спектроскопии.
RU 2 764 779 C1 Способ совместного определения массового содержания катионных примесных элементов в соединениях плутония, нептуния, америция и кюрия методом атомно-эмиссионной спектрометрии Опубликовано: 21.01.2022	Хамдеев Марс Ильгизерович (RU), Ерин Евгений Александрович (RU) Акционерное общество «Наука и инновации» (RU)	Способ совместного определения массового содержания Al, В, Fe, Cr, Pb, Mo, Ni, Ti, Ca, Cu, Na, Si в соединениях плутония, нептуния, америция и кюрия заключается в прямом анализе азотнокислых растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником спектров.

На основании проведенного патентного исследования по определению технического уровня и выявлению научно-технических разработок по данной теме можно сделать следующие выводы. При разработке методики АЭС важнейшим этапом является процесс пробоподготовки, который имеет некоторые специфические особенности, поэтому среди отобранных патентов рассмотрены патенты относительно способов подготовки анализируемых проб. Усовершенствование конструкции приборов в рассмотренных патентах позволяет открыть новые возможности в дуговом атомно-эмиссионном анализе, улучшить характеристики приборов и повысить качество анализа. Большинство рассмотренных патентов не действуют и перешли в общественное достояние. Тем не менее проведенные патентные исследования подтверждают научную значимость и перспективность использования атомно-эмиссионной методики в дуге переменного тока для анализа тяжелых металлов.

Таким образом, АЭС-ДР является мощным методом качественного анализа тяжелых металлов в отложениях нефтехимических производств, благодаря возможности

одновременно определять непосредственно в порошке до 70 макро- и микроэлементов с пределами обнаружения до миллионных долей.

Метод АЭС-ДР постоянно развивается за счет совершенствования спектрального оборудования и разработки методических приемов, повышающих точность прямого анализа тяжелых металлов различного состава от качественных и полуколичественных к количественным результатам.

Список литературы:

1. Ладонин Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: дисс. ... д-ра биол. наук. М., 2016. 383 с.
2. Борисов П. О. Влияние тяжелых металлов на организм человека // Вестник науки. 2019. №12 (21).
3. Кунце У. Г. Шведт Основы качественного и количественного анализа.. М.: Мир, 1997. 424 с.
4. Илларионова Е. А., Сыроватский И. П., Митина А. Э. Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов. Иркутск, 2022. 63 с.
5. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, №4. С. 280-296. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

References:

1. Ladonin, D. V. (2016). *Formy soedinenii tyazhelykh metallov v tekhnogenno-zagryaznennykh pochvakh: diss. ... d-r biol. nauk. Moscow. (in Russian).*
2. Borisov, P. O. (2019). *Vliyanie tyazhelykh metallov na organizm cheloveka. Vestnik nauki, (12 (21)). (in Russian).*
3. Kuntse, U. G. (1997). *Shvedt Osnovy kachestvennogo i kolichestvennogo analiza.. Moscow. (in Russian).*
4. Illarionova, E. A., Syrovatskii, I. P., & Mitina, A. E. (2022). *Khimiko-toksikologicheskii analiz tyazhelykh metaalov. Irkutsk. (in Russian).*
5. Vasil'eva, I. E., & Shabanova, E. V. 2021. Stages of ARC Atomic Emission Spectrometry Development as Applied to the Solid Geological Samples' Analysis. *Analytics and control, 25(4), 280-296. (in Russian).* <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

*Работа поступила
в редакцию 05.04.2023 г.*

*Принята к публикации
12.04.2023 г.*

Ссылка для цитирования:

Насибуллина Л. З., Ахсанова О. Л., Сагдеева Г. С. Атомно-эмиссионный анализ в дуге переменного тока тяжелых металлов в отложениях нефтехимических производств // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №5. С. 132-138. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/90/16>

Cite as (APA):

Nasibullina, L., Akhsanova, O., & Sagdeeva, G. (2023). Atomic Emission Analysis in the AC Arc of Heavy Metals in Deposits of Petrochemical Industries. *Bulletin of Science and Practice, 9(5), 132-138. (in Russian).* <https://doi.org/10.33619/2414-2948/90/16>

