

УДК 543.61:543.423.1

https://doi.org/10.33619/2414-2948/91/53

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАКРОСОСТАВА ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОТЛОЖЕНИЙ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

©*Шафикова И. И.*, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, [ilsiyarshafa2016@mail.ru](mailto:ilsiyarshafa2016@mail.ru)

©*Ахсанова О. Л.*, канд. хим. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, [ool1979@mail.ru](mailto:ool1979@mail.ru)

©*Саздеева Г. С.*, SPIN-код: 2953-4605, канд. пед. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)

## ATOMIC EMISSION STUDY OF THE GROSS COMPOSITION OF THE ASH RESIDUE OF DEPOSITS IN PETROLEUM REFINERIES

©*Shafikova I.*, Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, [ilsiyarshafa2016@mail.ru](mailto:ilsiyarshafa2016@mail.ru)

©*Akhsanova O.*, Ph.D., Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, [ool1979@mail.ru](mailto:ool1979@mail.ru)

©*Sagdeeva G.*, SPIN-code: 2953-4605, Ph.D., Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)

*Аннотация.* В статье рассматривается атомно-эмиссионная спектроскопия как метод элементного анализа, основанный на анализе оптических линейчатых спектров излучения атомов газовой фазы. При переходе одного или нескольких электронов с низкоэнергетического уровня (основное состояние) на более высокоэнергетический (возбужденной состояние) выделяется избыточная энергия в виде излучения, в таком состоянии электрон находится очень короткое время (8–10 секунд), т. к. оно не является устойчивым. Т. к. атом имеет только дискретный набор энергетических уровней, то эмиссии соответствует конкретное значение энергии (или частоты и длины волны) в виде излучения.

*Abstract.* The article discusses atomic emission spectroscopy as an elemental analysis method based on the analysis of optical line emission spectra of atoms in the gas phase. During the transition of one or more electrons from a low energy level (ground state) to a higher energy level (excited state), excess energy is released in the form of radiation, in this state the electron stays for a very short time (8-10 seconds), because it is not stable. Because an atom has only a discrete set of energy levels, then the emission corresponds to a specific value of energy (or frequency and wavelength) in the form of radiation.

*Ключевые слова:* атомно-эмиссионный спектральный анализ, пределы обнаружения аналитов, линия спектра.

*Keywords:* atomic emission spectral analysis, limits of detection of analytes, spectral line.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является методом элементного качественного и количественного состава вещества по спектру излучения его атомов. Атомы каждого элемента в определенных условиях испускают или поглощают характерный спектр

[1]. Не существует двух элементов, которые имели бы одинаковые системы линий в атомном спектре. Каждая спектральная линия характеризуется определенной частотой и длиной волны. Каждому химическому элементу соответствует определенная спектральная линия [2].

Вследствие этого можно по характерным линиям в спектре максимально точно определить природу анализируемого вещества, и с помощью относительных интенсивностей спектральных линий концентрацию элемента в исследуемой пробе, тем самым провести качественный и количественный анализы. Размер рынка атомно-эмиссионной спектроскопии, сегмент, в основном охватывающий основные типы: пламенно-эмиссионная спектроскопия (FES), искровая атомно-эмиссионная спектроскопия (SAES), дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия (AES), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и другие. Конечных пользователей (биотехнология, фармацевтическая химия, экологические испытания, клинические применения и др.) и регионы, последние статус, тенденции развития и ландшафт конкурентов.

Технологические инновации и продвижение еще больше оптимизируют производительность продукта, делая его более широко используемым конечными пользователями. Кроме того, анализ поведения потребителей и динамики рынка (движущие силы, ограничения, возможности) предоставляет важную информацию для ознакомления с рынком атомно-эмиссионной спектроскопии. Основные производители на мировом рынке атомно-эмиссионной спектроскопии: Aurora Biomed; Hitachi High-Technologies; Rigaku; Perkinelmer; Thermo Fisher Scientific; Analytik Jena; Shimadzu; GBC. Научное оборудование: Bruker; Agilent Technologies. Рынок атомно-эмиссионной спектроскопии с 2017 г. по 2029 г. охватывает биотехнологию, фармацевтическую химию, экологические испытания, клинические применения и другие отрасли.

Географически отчет включает исследование производства, потребления, доходов, доли рынка и темпов роста, а также прогноз (2017-2029) для следующих регионов: Соединенные Штаты; Европа (Германия, Великобритания, Франция, Италия, Испания, Россия, Польша); Китай; Япония; Индия; Юго-Восточная Азия (Малайзия, Сингапур, Филиппины, Индонезия, Таиланд, Вьетнам); Латинская Америка (Бразилия, Мексика, Колумбия); Ближний Восток и Африка (Саудовская Аравия, Объединенные Арабские Эмираты, Турция, Египет, Южная Африка, Нигерия) и другие регионы.

Атомно-эмиссионная спектроскопия — метод элементного анализа, основанный на анализе оптических линейчатых спектров излучения атомов газовой фазы. Эмиссионные спектры регистрируют в области длин волн от 200 до 1000 нм (оптический диапазон). Они испускаются термически возбужденными частицами [3].

Спектр это упорядоченное расположение излучений по длинам волн. Каждый луч электромагнитного спектра характеризуется определенной длиной волны. При нагревании вещества до высоких температур получают три вида спектров: атомные (линейчатые), молекулярные (полосатые) и сплошные. В АЭС используются линейчатые спектры, которые получают в результате нагревания вещества до газообразного состояния. Данные спектры состоят из ряда линий, характеризующихся разными длинами волн. Именно по этим линиям производится определение химических элементов и их количества содержания в пробе при качественном и количественном анализе [3].

В настоящее время более 80% экспресс-анализов в мире производится с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Этот метод является основным при входном и выходном контроле сырья и продукции в таких отраслях, как черная и цветная металлургия; горнодобывающая, обогатительная и перерабатывающая промышленность; производство

особо чистых материалов [4].

Наряду с этими традиционными областями использования, анализ занимает достойное место в анализе полупроводниковых материалов и материалов для волоконных световодов. Процессы, происходящие в ходе анализа методом АЭС: 1. испарение исследуемой пробы; 2. диссоциация-атомизация ее молекул; 3. возбуждение излучения атомов и ионов; 4. разложение излучения в спектр; 5. регистрация спектра; 6. идентификация спектральных линий для качественного анализа; 7. измерение интенсивности линий элементов пробы для количественного анализа [4].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ в настоящее время — один из наиболее информативных многоэлементных методов анализа. Его широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях народного хозяйства. Преимущество метода заключается в его простоте, скорости и малой стоимости. Работать со спектро스코пом очень легко. Хотя для оценки спектра необходима некоторая тренировка, выполнению простейших анализов можно обучиться быстро. Этот метод экспрессен, на определение одного компонента требуется обычно не более минуты. Стоимость относительно простого вспомогательного оборудования для визуального метода низка, пренебрежимо малы также затраты на инструмент для обработки проб, материалы для противозлектродов и электроэнергию.

С целью изучения атомно-эмиссионного спектрального анализа был проведен патентный поиск (<https://searchplatform.rospatent.gov.ru/>), глубина которого составила 27 лет [5]. Основные сведения представлены в Таблице.

#### ПАТЕНТЫ ИЗУЧЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ИЗУЧЕНИЯ

№	Название, №, дата публикации патента	Авторы и патентообладатель	Краткое описание
1.	Способ определения примесей в оксиде скандия RU 94 023 636 A1 27.06.1996	И.В. Глинская, Т.М. Малютина, В.Г. Мискарьянц Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»	Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам определения примесей в оксиде скандия. Известен способ атомно - эмиссионного определения редкоземельных примесей, таких как ванадий, железо, кобальт, медь, никель и хром, в оксиде скандия, основанный на возбуждении спектров в дуге переменного тока с носителем (AgCl) и фотометрировании спектров на двух спектрографах ИСП-22 и ИСП-51, установленных под прямым углом друг к другу.
2.	Способ эмиссионного анализа элементного состава жидких сред RU2487342C1, 10.07.2013	М.А. Соколов, В.И. Цветков, О.Ю. Ануфриев ОАО Научно-производственное предприятие «Буревестник»	Изобретение относится к области технической физики, в частности к спектральным методам определения элементного состава жидких сред с использованием электрического разряда в жидкости в качестве источника спектров. Данный способ может быть использован для определения элементного состава жидких сред.

№	Название, №, дата публикации патента	Авторы и патентообладатель	Краткое описание
3.	Способ спектрального определения микроэлементного состава вязких органических жидкостей, RU2638586C1, 14.12. 2017	С.С. Савинов, А.И. Дробышев, Н.А. Зверьков ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»	Техническая задача заключается в снижении трудоемкости и сокращении времени проведения спектральных определений микросодержащих элементов в связках водных жидкостей, позволяющих проводить анализ сухого остатка жидкостей и растворов, кроме того, следует значительно сократить объем потребляемых операций, а также взять навеску пробы и объем предписания реагентов, что приводит к снижению частоты обнаружения элементов и снижению риска обнаружения метода анализа, а также предлагает способ экологически безопасным, пригодным «зеленым технологиям».
4.	Способ подготовки проб полистирола для определения содержания цинка методом атомно-эмиссионной спектроскопии, RU2675533C1, 19.12.2018	О.Л. Ахсанова, Р.М. Загитов, Л.Я. Гатиятуллина ПАО «Нижнекамскнефтехим»	Изобретение относится к области аналитической химии, и может найти применение в лабораториях, осуществляющих аналитический контроль технологических производств, связанных с получением полистирола.
5.	Способ атомно-эмиссионного анализа растворов, RU2706720C1, 20.11.2019	А.М. Долгоносков, Р.Х. Хамизов, Н.К. Колотилина, О.В. Фокина Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН	Задачей предложенного способа является повышение чувствительности атомно-эмиссионного анализа и снижение затрат на анализ за счет использования малых количеств присадок в анализируемый раствор и отказа от сложной пробоподготовки относительно больших количеств анализируемых растворов.
6.	Способ количественного определения алюминия, ванадия, вольфрама, железа, кадмия, кобальта, магния, марганца, меди, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой RU2627854C1 14.08.2017	Н.В. Зайцева Т.С. Уланова Г.А. Вейхман Е.В. Стенно О.В. Гилева А.В. Недошитова М.А. Баканина ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения	Техническая задача, решаемая предлагаемым способом, заключается в обеспечении возможности определения 15 химических элементов - металлов, в атмосферном воздухе из одной пробы в широком диапазоне концентраций на уровне от 0,000001 до 5 мг/м <sup>3</sup> . Технический результат - обеспечение высокой чувствительности, точности, селективности и экспрессности способа.

№	Название, №, дата публикации патента	Авторы и патентообладатель	Краткое описание
7.	Способ подготовки проб для определения свинца в пиролизной жидкости, ЕА36694В1 09.12.2020	А.Н. Николаев, Е.А. Грушичева, С.Н. Скоморохова, Е.М. Трифанова, Р.Ш. Асхадуллин АО Государственный научный центр Российской Федерации - физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского	Изобретение относится к аналитической химии. Способ подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой включает отбор пробы пиролизной жидкости в количестве от 0,2 до 0,7 г, добавление азотной кислоты и термическое разложение ее в муфельной печи. Пробу пиролизной жидкости разлагают в тигле при температуре 450-550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка. Сухой углистый остаток обрабатывают водным раствором азотной кислоты. Получают раствор с растворенными и нерастворенными примесями и фильтруют его на беззольном фильтре. Отделенную на фильтре нерастворенную примесь термически разлагают при температуре 650-750°C до полного озоления. Полученную золу растворяют в растворе с растворенными примесями. Технический результат - минимизация времени подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости.
8.	Способ атомно-эмиссионного определения олова в полимерах, RU2758435С1, 28.10.2021	О.Л. Ахсанова, Р.М. Загитов, Л.Я. Гатиятуллина ПАО Нижнекамскнефтехим	Способ атомно-эмиссионного определения олова в полимерах, включающий предварительное сухое озоление анализируемого образца в муфельной печи до минерального остатка, который затем перемешивают с буфером и анализируют методом атомно-эмиссионной спектроскопии, отличающийся тем, что буфер состоит из угольного порошка с добавкой 1,0-5,0 мас. % синтезированного углеродного материала, в качестве добавки к буферу используют углеродный материал, для синтеза которого используют графит, подвергаемый после обработки последовательно хромовой смесью и серной кислотой воздействию микроволнового излучения частотой 2,45 ГГц и мощностью 800 Вт в течение 60-90 с, используют разбавление буфером 1:20, а атомно-эмиссионное определение олова проводят при экспозиции 40-80 с.

№	Название, №, дата публикации патента	Авторы и патентообладатель	Краткое описание
9.	Способ совместного определения массового содержания катионных примесных элементов в соединениях плутония, нептуния, америция и кюрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии, RU2764779C1, 21.01.2022	М.И. Хамдеев, Е.А. Ерин АО Наука и инновации	Одной из актуальных задач является разработка технологии обращения с минорными актинидами, а именно технологии трансмутации. Для определения катионных примесных элементов в продуктах переработки и широко используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией образца как в дуговом разряде, так и в индуктивно-связанной аргоновой плазме. Эмиссионный спектр трансурановых элементов осложнен многочисленными линиями нейтральных атомов и линиями однократно ионизированных атомов, поэтому спектры актинидов представляет собой сплошную сетку линий, расположенных на фоне интенсивного непрерывного спектра.

#### Вывод

В ходе проведенного исследования и анализа данных, можно сделать вывод о том, что вследствие высокой чувствительности спектральных методов анализа, их применяют для решения огромного количества аналитических задач. Проведен поиск патентных документов с целью исследования патентоспособности результатов атомно-эмиссионное изучение макросостава зольного остатка отложений в нефтеперерабатывающих производствах.

По результатам патентного поиска можно сделать вывод о том, что изучение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с каждым годом растет. Успешность реализации на мировом рынке зависит от степени ее новизны, качества и конкурентоспособности продукции. Одним из условий достижения высоких технико-экономических показателей является высокий изобретательский уровень технических решений, на базе которых разрабатывается проект.

#### Список литературы:

1. Золотов Ю. А. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. СПб.: Мир и семья, 2003. 984 с.
2. Подунова Л. Г., Скачков В. Б., Скальный А. В. Методика определения микроэлементов в диагностирующих биосубстратах атомной спектроскопией с индуктивно связанной аргоновой плазмой. М.: ФЦГСЭН МЗ РФ, 2003. 17 с.
3. Нокамотов К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 2011. 536 с.
4. Отмахов В. И., Кусякова И. С., Петрова Е. В., Краснов Е. А., Замощина Т. А., Решетов Я. Е., Рабцевич Е. С., Бабенков Д. Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. №2. С. 35-42.

#### References:

1. Zolotov, Yu. A. (2003). *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Analiticheskaya khimiya*. St. Petersburg. (in Russian).

2. Podunova, L. G., Skachkov, V. B., & Skal'nyi, A. V. (2003). Metodika opredeleniya mikroelementov v diagnostiruyushchikh biosubstratakh atomnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi argonovoi plazmoi. Moscow. (in Russian).

3. Nokamotov, K. (2011). IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii. Moscow. (in Russian).

4. Otmakhov, V. I., Kussyakova, I. S., Petrova, E. V., Krasnov, E. A., Zamoshchina, T. A., Reshetov, Ya. E., Rabtsevich, E. S., & Babenkov, D. E. (2016). Analiticheskoe soprovozhdenie polucheniya litiisoderzhashchikh rastitel'nykh ekstraktov ritmomodeliruyushchego deistviya. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*, (2), 35-42. (in Russian).

*Работа поступила  
в редакцию 23.04.2023 г.*

*Принята к публикации  
30.05.2023 г.*

*Ссылка для цитирования:*

Шафикова И. И., Ахсанова О. Л., Сагдеева Г. С. Атомно-эмиссионное изучение макросостава зольного остатка отложений в нефтеперерабатывающих производствах // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №6. С. 455-461. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/91/53>

*Cite as (APA):*

Shafikova, I., Akhsanova, O., & Sagdeeva, G. (2023). Atomic Emission Study of the Gross Composition of the Ash Residue of Deposits in Petroleum Refineries. *Bulletin of Science and Practice*, 9(6), 455-461. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/91/53>