



Elemental Analysis of Asphaltene Sediments Extracted from Oil Wells at the Southwest of Iran by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Roghayeh Izan¹, Mohammad Ali Haddad^{*1,2}, and Mahmoud Borhani¹

1. Department of Physics, Faculty of Basic Science, Yazd University, Yazd, Iran

2. Laser Spectroscopy Research Laboratory (LSRL), Yazd University, Yazd, Iran

mahaddad@yazd.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2024.5303.3363

Received: December/19/2023

Accepted: January/08/2024

Introduction

The deposition of heavy hydrocarbon materials such as asphaltene and waxes presents a significant challenge in the oil industry during oil well exploitation. The term "asphaltene" was first coined by Jean Baptiste Boussigault in 1837 in eastern France, where he referred to constituents like bitumen (asphalt) as "asphaltene" [1]. Asphaltenes are the solid particles with the largest and most aromatic molecules in the oil structure. They are dispersed and possess negative electrical properties due to resins and other aromatic groups in oil [2]. Asphaltenes in crude oil are complex hydrocarbons known as NSO, characterized by their high molecular weight polyaromatic structure. They are soluble in aromatic compounds, such as toluene and benzene, but insoluble in linear alkanes, such as normal pentane and normal heptane [3, 4].

Asphaltene deposits in oil wells settle owing to variations in temperature, pressure, and other reservoir conditions in production wells. This can result in the complete obstruction of the production zone. Various techniques have been employed to determine the elemental and molecular composition of asphaltene and analyze its structure. These methods include X-ray diffraction patterns [5], Raman spectroscopy [6], nuclear magnetic resonance spectroscopy [7], infrared spectroscopy [8], energy dispersive X-ray spectroscopy [9], X-ray fluorescence spectroscopy [10], atomic absorption spectroscopy [11], inductively coupled plasma mass spectrometry [12], and laser-

induced breakdown spectroscopy [13].

The purpose of this article is to identify the elements and detect the presence of metals and rare elements in asphaltene samples from oil fields in southwestern Iran. This can be achieved using laser-induced breakdown and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Experimental and Methods

Samples Preparation

Four asphaltene deposit samples (D, E, F, and K) were collected from distinct oil wells in southwestern Iran: Ahvaz, Ramshir, Regsefid, and Kopal. Subsequently, these samples were transformed into consistent and purified powder or tablet forms with dimensions of 1 cm in diameter and 1 mm in thickness, using a tablet maker. This conversion was performed to facilitate energy dispersive spectroscopy (EDX) and laser-induced scattering spectroscopy (LIBS) experiments in the laboratory.

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) Analysis Method

Energy-dispersive spectroscopy (EDX) is an analytical technique used to investigate the structure and chemical properties of a given sample. By integrating the EDX system with an electron microscope, it is feasible to identify and detect various elements and phases present within the sample. In this method, the primary electron beam interacts with the specimen, resulting

in the ejection of bound electrons from the innermost atomic layer. Consequently, the outer-layer electrons undergo a shift towards the inner layers, leading to the emission of radiation. The emitted X-rays were then detected by the EDX system and manifested as peaks on the detector, correlating with an increase in the atomic number. In the present investigation, energy-dispersive X-ray spectroscopy was employed in conjunction with the FESEM device, specifically the MIRA III model and SAMX detector, to analyze the elemental composition of the asphaltene samples.

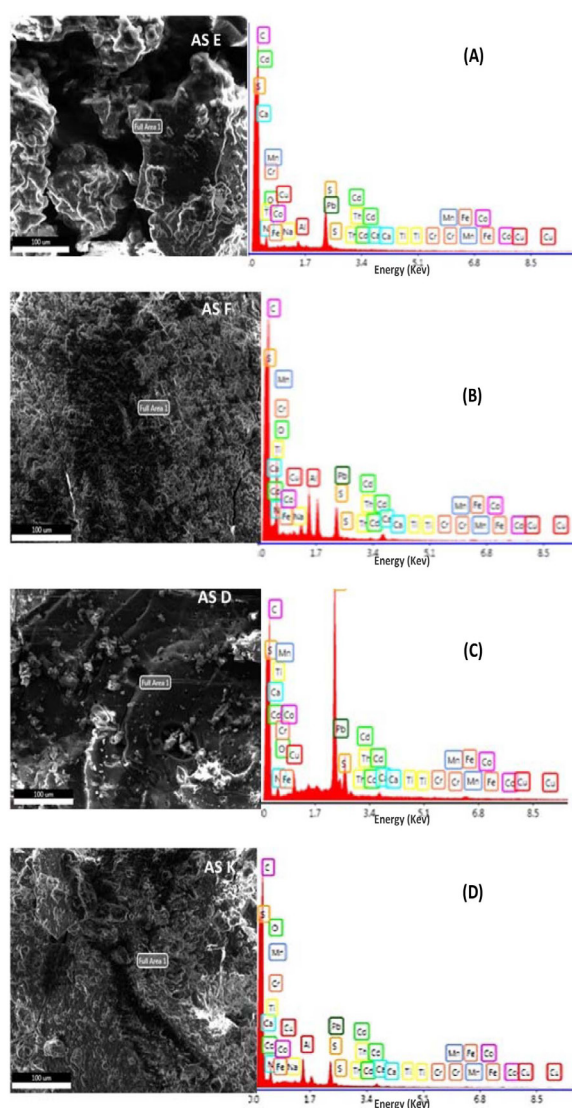


Fig. 1 SEM images and EDX energy dispersive X-ray analysis of asphaltene samples A) Sample D, B) Sample E, C) Sample F, D) Sample K.

Laser-induced Breakdown Spectroscopy Method

Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a laser spectroscopy technique commonly employed for elemental analysis of materials. This approach involves the investigation of emission lines produced by inductive plasma, which are generated when laser

beams interact with samples in laboratory settings. This methodology not only facilitates the identification of constituent elements but also allows for the estimation of their density. By directing the laser pulses toward the unknown sample material, a minute volume was converted into a highly unstable radiated plasma. As the plasma cools, different elements within it emit their characteristic atomic, ionic, and molecular spectra. Both the quantitative and qualitative identification of elements in the sample can be achieved through the capture of emission lines using precise detectors and subsequent spectral analysis. For the purposes of this research, the LIBSSCAN100 system developed by Applied Photonics was utilized to conduct laser-induced breakdown spectroscopy.

Results and Discussion

The SEM images and spectra obtained using Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis of the four asphaltene samples (D, E, F, and K) are presented in (Fig. 1). Aluminum (Al), calcium (Ca), titanium (Ti), manganese (Mn), iron (Fe), chromium (Cr), cobalt (Co), copper (Cu), and lead (Pb) were detected in lower quantities in asphaltene samples. Examination of these elements using energy-dispersive X-ray analysis revealed the presence of rare and heavy metals.

Laser-induced breakdown spectroscopy was chosen because of its precision, speed, and minimal sample requirement, with ten laser irradiation steps performed for each sample. The average of the ten spectra obtained for each sample is shown in (Fig. 2). A comparison of the spectra of the examined samples indicated that most peaks in the spectra of the asphaltene samples had the same wavelength (at 0.01 nm), suggesting consistency in the majority of constituent elements, with differences in peak intensities possibly attributed to variations in element concentrations. Analysis of the laser-induced breakdown spectroscopy spectra using the NIST atomic line database revealed the presence of iron (Fe), hydrogen (H), sodium (Na), copper (Cu), calcium (Ca), aluminum (Al), cadmium (Cd), molybdenum (Mo), vanadium (V), potassium (K), lead (Pb), magnesium (Mg), and strontium (Sr) in the asphaltene samples. The presence of heavy and rare metal elements, such as vanadium, strontium, and molybdenum, in asphaltene, is of great significance. Vanadium, a relatively scarce and valuable metal, is widely used in various industries owing to its strength and durability. They have extensive applications in steel manufacturing, ceramics, and the production of surgical metal tools. Sr and its compounds are employed in medicine, metallurgical industries, military applications, metal melting, grease production, pigments, optics, etc. Moreover, in the oil industry, Sr is used as a substitute for barite in drilling muds for oil wells. Molybdenum, which is naturally present in molybdenite minerals, is essential for plant nutrition.

- V., Peterson, I. V., and Martyanov, O. N. (2023). Dynamics of Asphaltene Aggregates under High-Pressure CO₂ Revealed by Pulsed-Field Gradient NMR. *Energy and Fuels*, 37(22), 17215-17226.
8. Esmacilian, N., Rabiei, N., Mahmoudi, M., and Dabir, B. (2023). Asphaltene Structure Determination: FTIR, NMR, EA, ICP-OES, MS, XRD, and Computational Chemistry Considerations. *Journal of Molecular Liquids*, 122279.
 9. Hemmati-Sarapardeh, A., Dabir, B., Ahmadi, M., Mohammadi, A. H., and Husein, M. M. (2018). Toward a mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 410-424.
 10. Smyshlyaeva, K. I., Rudko, V. A., Kuzmin, K. A., and Povarov, V. G. (2022). Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability. *Fuel*, 328, 125291.
 11. Dittert, I. M., Silva, J. S., Araujo, R. G., Curtius, A. J., Welz, B., and Becker-Ross, H. (2010). Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(4), 590-595.
 12. Akinlua, A., Torto, N., and Ajayi, T. R. (2008). Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel*, 87(8-9), 1469-1477.
 13. Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z. H., and Baig, M. A. (2006). Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 69(5), 1072-1078.

مشخصه‌یابی عنصری رسوبات آسفالتین چاه‌های نفتی جنوب غربی ایران با بهره‌گیری از روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری

رقیه ایزن^۱، محمدعلی حداد^{۱*} و محمود برهانی زرنندی^۱

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲- گروه پژوهشی فوتونیک، آزمایشگاه تحقیقاتی بیناب‌نگاری لیزری، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۸

چکیده

اهمیت و تعیین عناصر کمیاب در صنعت نفت برای پالایش و فرآوری نفت خام و همچنین اکتشاف نفت خام بسیار مهم است. هدف از این پژوهش شناسایی عنصری و تشخیص دقیق عناصر فلزی کمیاب موجود در رسوبات آسفالتین است. بدین منظور در این مقاله از روش‌های شناسایی عنصری از جمله بیناب‌نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS) بهره‌برده شده است. در بیناب‌های ثبت‌شده با استفاده از بیناب‌نگاری EDX، عناصر کربن (C)، اکسیژن (O)، نیتروژن (N) و گوگرد (S) با مقادیر قابل توجهی در نمونه‌های آسفالتین مشاهده شد. همچنین مطالعه عنصری انجام‌شده با استفاده از روش LIBS، در مجموع منجر به شناسایی ۳۸ خط نوری اتمی ناشی از عناصر گوناگون شد. تجزیه و تحلیل خطوط بینابی مشاهده‌شده منجر به شناسایی عناصر آهن (Fe)، هیدروژن (H)، سدیم (Na)، مس (Cu)، کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، کادمیم (Cd)، مولیبدن (Mo)، وانادیم (V)، پتاسیم (K)، سرب (Pb)، منیزیم (Mg) و استرانسیوم (Sr) در رسوبات آسفالتین گردید. در این پژوهش به‌کارگیری دو روش آنالیز عنصری اشاره شده، حاکی از آن است که رسوبات نفتی حاوی ترکیبات عنصری ارزشمند و راهبردی‌اند که می‌توانند در استحصال و فرآوری فرآورده‌های نفتی مورد توجه قرار گیرند.

کلمات کلیدی: رسوبات آسفالتین، آنالیز عنصری، بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS)، بیناب‌نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، گذار اتمی

مقدمه

نفت، در فرآیند بهره‌برداری چاه‌های نفت، به‌شمار می‌آید. آسفالتین برای اولین بار توسط ژان باپتیست بوسینگالت در شرق فرانسه کشف شد [۱]. آسفالتین‌ها، ذرات جامد بسیار ریز و دارای بیشترین بزرگ‌ترین مولکول‌های آروماتیکی در ساختار نفت

رسوب مواد هیدروکربنی سنگین از جمله آسفالتین و واکس‌ها، یکی از مهم‌ترین مشکلات صنعت

*مسئول مکاتبات

mahaddad@yazd.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2024.5303.3363)

مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و وجود عناصر S، N، C و O را در رسوبات آسفالتین نشان داده شده است [۹]. علاوه بر روش‌های اخیر، روش LIBS برای مطالعه عنصری مواد و ساختارهای فیزیکی نمونه‌های آسفالتین و نفت خام مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های پس از ۲۰۰۰، استفاده از روش LIBS به سمت کاربردهای اساسی و مهمی نظیر شناسایی عناصر آلودگی محیطی، کنترل فرآیندهای تولید مواد در علوم زیستی و در تحقیقات فضایی سوق نمود [۱۴]. به عنوان مثال از تکنیک LIBS برای تعیین میزان غلظت نمک موجود در آب اقیانوس، یافتن کربن در استیل مذاب و جامد و شناسایی آلیاژهای آلومینیوم استفاده شده است [۱۵-۱۷]. تاکنون دستگاه‌های بینابنگاری LIBS مختلفی با ابعاد و کاربردهای گوناگون در قسمت‌های مختلف صنعت وارد شده است [۱۸]. در چند دهه اخیر با پیشرفت فن‌آوری، روش LIBS به یکی از کارآمدترین روش‌های شناسایی مواد تبدیل شده است. این روش بینابنگاری دارای مزایایی است که جذابیت و کارایی آن را در تحقیقات و فن‌آوری افزایش داده است. در این میان به‌کارگیری روش‌های بینابنگاری لیزری به‌عنوان روشی تکمیلی با توجه به سرعت، دقت و سادگی آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی در مقایسه با دیگر روش‌ها، از مزیت نسبی بیشتری برخوردارند [۱۹]. غیر مخرب بودن نمونه‌های آزمایشگاهی در حین انجام آزمایش یکی از مزایای مهم روش LIBS است [۲۰]. روش LIBS را می‌توان برای هر سه حالت ماده به‌صورت غیرتماسی به‌کار برد. این خصوصیت در آنالیز موادسمی، رادیواکتیو و مواد با درجه حرارت بالا بسیار حائز اهمیت است.

هستند که توسط رزین‌ها و دیگر گروه آروماتیکی در نفت پراکنده شده‌اند [۲]. آسفالتین هیدروکربن‌هایی با ساختار پیچیده نفت خامند که به NSO مشهورند و به‌عنوان پلی آروماتیک‌هایی با وزن مولکولی بالا تعریف می‌شوند که در آروماتیک‌های مانند تولوئن و بنزن قابل حل و در زنجیره‌های خطی نرمال آلکان‌ها همچون نرمال پنتان و نرمال هپتان نامحلول‌اند [۳] و [۴]. رسوبات آسفالتین در چاه‌های نفتی به‌علت تغییر در شرایط دمایی، فشار و سایر کمیت‌های مخزنی در چاه‌های تولیدی، ته‌نشین شده و باعث انسداد کامل لایه تولیدی می‌شوند. با وجود این مشکلات، مشخص نمودن ماهیت و عناصر آسفالتین در نفت، هدف مطالعات بسیاری از محققین در چند دهه اخیر بوده است. روش‌های متعددی برای شناسایی ساختار آنالیز عنصری و جرم مولکولی آسفالتین به‌کار برده شده‌اند که در این میان می‌توان به روش ثبت الگوی پراش پرتو ایکس^۱ [۵]، بینابنگاری رامان^۲ [۶]، بینابنگاری رزونانس مغناطیسی هسته^۳ [۷] و بینابنگاری فروسرخ^۴ [۸]، روش بینابنگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)^۵ [۹]، روش فلورسانس پرتو ایکس^۶ [۱۰] و بینابنگاری جذب اتمی^۷ [۱۱] و بینابنگاری پلاسما جفت شده القایی جرمی^۸ [۱۲] و بینابنگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS)^۹ اشاره داشت [۱۳]. با استفاده از روش بینابنگاری جذب اتمی، وجود عناصر V و Co در نفت خام نشان داده شده است [۱۱]. همچنین با تکنیک بینابنگاری پلاسما جفت شده القایی جرمی عناصر کمیاب و نادر در نفت خام مانند Dy، Gd، Eu، Sm، Nd، Pr، Ce، La، Yb، Er با مقدار ۱/۵۸-۰/۱۰۱ و میانگین ۰/۹۸ ppb شناسایی شدند [۱۲]. در تحقیقاتی دیگر، دو نمونه آسفالتین استخراج‌شده در نفت خام با استفاده از روش فلورسانس پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت و عناصری مانند S، V، Fe، Ni، Ca، Si، Zn، Cl و K گزارش شده‌اند [۱۰]. با استفاده از روش EDX، سه نمونه آسفالتین استخراج‌شده از نفت‌های خام را

1. X-Ray Diffraction (XRD)

2. Raman Spectroscopy

3. Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

4. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

5. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

6. X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

7. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

8. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

9. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Cr، Zn، Mo، Sb و شده است [۲۳]. به کارگیری این روش در نمونه‌های نفت خام کشور مصر از میدان‌های نفتی رأس‌غریب نشان داد که ترکیبات مولکولی CN و C₂ و عناصری مانند C، H، Si، Na، Ca، Mg، Al، Fe، Ti، Mo در نمونه‌های نفت خام وجود دارد [۲۴]. همچنین در تحقیقاتی در نمونه‌های آسفالتین نیز عناصر S، Ni، V و C و وجود فلزات کمیاب Co، Fe، V، Ni، Pb، P، Mo، Ca، Si، Ti، Mn، Cu، Cd تخمین زده شده است [۲۵ و ۲۶]. در این مقاله باهدف شناسایی عنصری و شناسایی فلزات و عناصر کمیاب و نادر موجود در نمونه‌های آسفالتین میدان‌ها نفتی جنوب غربی ایران با استفاده از بینابنگاری LIBS و بینابنگاری EDX مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن است که استفاده از روش LIBS و EDX دارای دقت آزمایشگاهی قابل قبولی بوده است و منجر به شناسایی ترکیبات اتمی مولکولی قابل توجه‌ای شده‌اند.

روش آزمایشگاهی

الف) تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی

به منظور انجام مطالعات آزمایشگاهی، چهار نمونه رسوبات آسفالتین از چاه‌های مختلف نفتی جنوب غربی ایران با نام‌های انتخابی D، E، F و K جمع‌آوری شده‌اند. این نمونه‌ها به ترتیب متعلق به چاه‌های نفتی اهواز، رامشیر، رگ‌سفید و کوپال هستند. برای انجام آزمایش‌های EDX و LIBS، نمونه‌های همگن و پالایش‌شده‌ی آسفالتین به ترتیب به صورت پودری و یا قرص‌هایی به قطر ۱ cm و ضخامت ۱ mm با استفاده از دستگاه قرص‌ساز تهیه گردید.

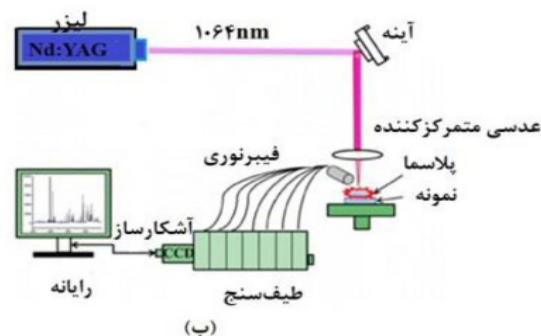
ب) روش بینابنگاری تفکیک انرژی پرتوایکس (EDX)

EDX یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. زمانی که میکروسکوپ الکترونی به سیستم EDX مجهز باشد امکان شناسایی عناصر و فازهای مختلف نمونه را فراهم می‌کند.

همچنین در این تکنیک، ماده با هر کیفیتی را می‌توان مورد بررسی قرار داد. این ویژگی سبب می‌شود که سرعت آنالیز افزایش یابد [۲۱]. به علاوه، این تکنیک برای تمامی مواد با هر عدد اتمی می‌تواند به کار رود و این امکان وجود دارد که چندین عنصر را به طور هم‌زمان بینابنگاری نماید. از سوی دیگر مقدار بسیار کمی از ماده برای آنالیز به روش LIBS مورد نیاز است. دیگر مزیت مهم LIBS این است که غیر مخرب است و هیچ آسیب جدی به نمونه مورد بررسی وارد نمی‌کند [۲۰]. شکل ۱ آرایه اپتیکی نوعی به کار رفته در اندازه‌گیری‌های انجام‌شده در این کار را نشان می‌دهد [۲۲].



(الف)



(ب)

شکل ۱ الف) دستگاه تجاری، ب) چیدمان آزمایشگاهی دستگاه LIBS

روش LIBS کاربرد گسترده‌ای در زمینه نفت خام و آسفالتین دارد. از روش LIBS برای شناسایی اجزای عنصری در نمونه‌های نفت خام سبک کشور عربستان استفاده شده است که عناصری مانند Ca، Fe، Mn، Cu، Zn، Na، Ni، K و Mo در نمونه‌های آزمایشگاهی شناسایی شدند که با مقادیر به دست آمده با روش پلاسما جفت شده القایی مطابقت خوبی داشته است [۱۳]. در گزارش دیگر استفاده از روش LIBS منجر به شناسایی عناصر سنگین و کمیاب موجود در نفت خام مانند Cu، Ni، As، Be

و با پهنای پالس 2 ± 7 ns و نرخ تکرار متغیر ۱ تا ۲۰ Hz است. پرتو خروجی لیزر توسط یک عدسی بر روی نمونه کانونی‌شده تا شدت نسبی موردنیاز تولید پلاسما ($1/24$ GW/cm) فراهم شود. نشر پلاسمای تولیدشده از نمونه توسط فیبرهای اپتیکی جمع‌آوری و به آشکارساز فرستاده می‌شود. آشکارساز این سیستم از ۸ فیبر اپتیکی متصل به دستگاه بیناب‌نگار تشکیل شده است که قابلیت ثبت بیناب با دقت 0.04 nm در ناحیه بینابی ۲۰۰ الی 1200 nm را دارا است. برای هر نمونه ده مرحله آزمایش تکرار شد و پس از میانگین‌گیری، شدت قله‌های مشاهده‌شده نرمال شده و در نهایت بیناب مربوط به هر نمونه ثبت شده است.

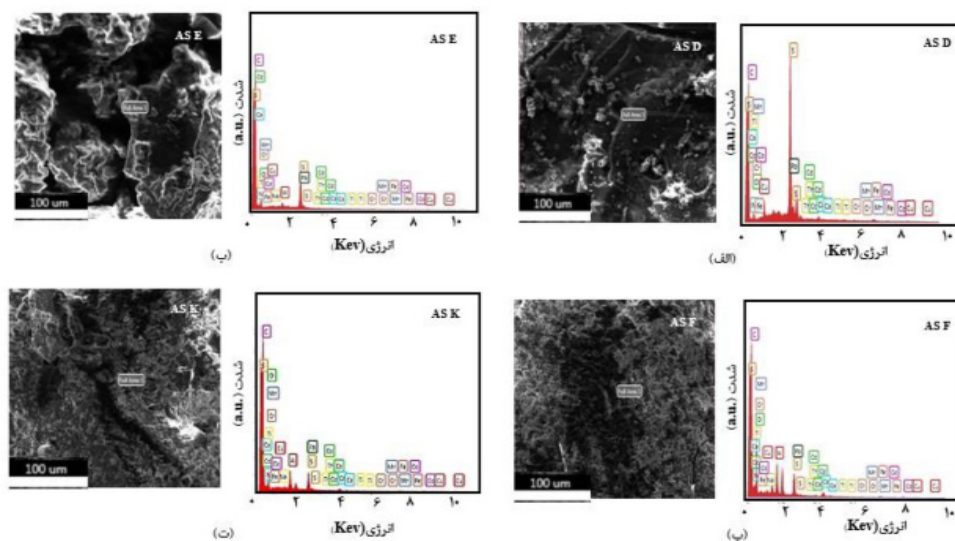
نتایج و بحث

تصاویر SEM و بیناب‌های ثبت‌شده با استفاده از روش EDX برای چهار نمونه آسفالتین (F, E, D, K) در شکل ۲ نشان داده شده است. انرژی هریک از قله‌ها به حضور اتمی خاص در نمونه‌ها اشاره دارد که شدت هر قله، متناسب با فراوانی عنصر مورد مطالعه است به طوری که قله‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر در نمونه‌اند، که این امر تجزیه و تحلیل عنصری کمی نمونه مجهول را فراهم می‌سازد. در جدول ۱ آنالیز EDX با نوع و اندازه‌گیری کمی درصد اتمی و درصد وزنی عناصر با استفاده از نرم‌افزارهای فراهم شده و نصب شده در دستگاه FESEM برای نمونه‌های گوناگون انجام پذیرفته است. نوع عناصر برای نمونه‌های آسفالتین فهرست شده‌اند. عناصر آلومینیوم (Al)، کلسیم (Ca)، تیتانیوم (Ti)، منگنز (Mn)، آهن (Fe)، کروم (Cr)، کبالت (Co)، مس (Cu) و سرب (Pb) با نسبت فراوانی کمتر در نمونه‌های آسفالتین شناسایی شدند. با تحلیل و بررسی عناصر شناسایی شده با استفاده از روش EDX و به منظور شناسایی عناصر فلزات کمیاب و سنگین موجود در نمونه‌های آسفالتین، روش LIBS به دلیل دقت و سرعت بالا و همچنین مقدار کم نمونه مورد

در این روش پس از تابش پرتو الکترونی اولیه به نمونه، الکترون‌های مقید داخلی‌ترین لایه اتم رانده شده و به تبع آن الکترون لایه بیرونی، در لایه‌های داخلی جایگزین می‌شوند، که این رویداد همراه با تابش پرتو ایکس است. پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه به صورت قله‌هایی بر حسب افزایش عدد اتمی در بیناب EDX قرار می‌گیرند. به همین ترتیب از تحلیل بیناب سیگنال‌های پرتو ایکس تولیدشده می‌توان عناصر موجود در نمونه را به صورت نیمه کمی شناسایی کرد. در این مقاله بیناب‌نگاری EDX، دستگاه FESEM با مدل MIRA III و آشکارساز SAMX برای شناسایی عناصر موجود در نمونه‌های آسفالتین به کار برده شده است.

ج) روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS)

روش LIBS یکی از روش‌های بیناب‌نگاری لیزری در تحلیل عنصری نمونه‌های آسفالتین و نفت خام به شمار می‌آید که بر پایه مطالعه بینابی خطوط نشری پلاسمای القایی ایجادشده در برهم‌کنش پرتو لیزر با نمونه‌های آزمایشگاهی استوار است [۲۷]. در این روش ضمن تعیین عناصر تشکیل‌دهنده امکان تخمین مقدار تراکم هر عنصر نیز وجود دارد. در این روش با متمرکز کردن پالس لیزری روی ماده نمونه، حجم کوچکی از آن به شکل پلاسمای تابشی بسیار داغ که ناپایدار است، کنده می‌شود. عناصر مختلف در پلاسما پس از سرد شدن، بیناب‌های اتمی، یونی و مولکولی مخصوص به خود را ساطع می‌کنند. با ثبت خطوط نشری با استفاده از آشکارساز دقیق و نیز تحلیل بیناب ثبت‌شده، عناصر موجود در نمونه قابل شناسایی کمی و کیفی خواهند بود. در این پژوهش برای انجام LIBS، از سیستم LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonic استفاده شد. شکل ۱ تصویر دستگاه و آرایه اپتیکی نوعی به کاررفته در اندازه‌گیری‌های انجام‌شده را نشان می‌دهد [۲۲]. این سیستم مجهز به لیزر پالسی Nd:YAG در طول موج 1064 nm با انرژی خروجی 100 mJ



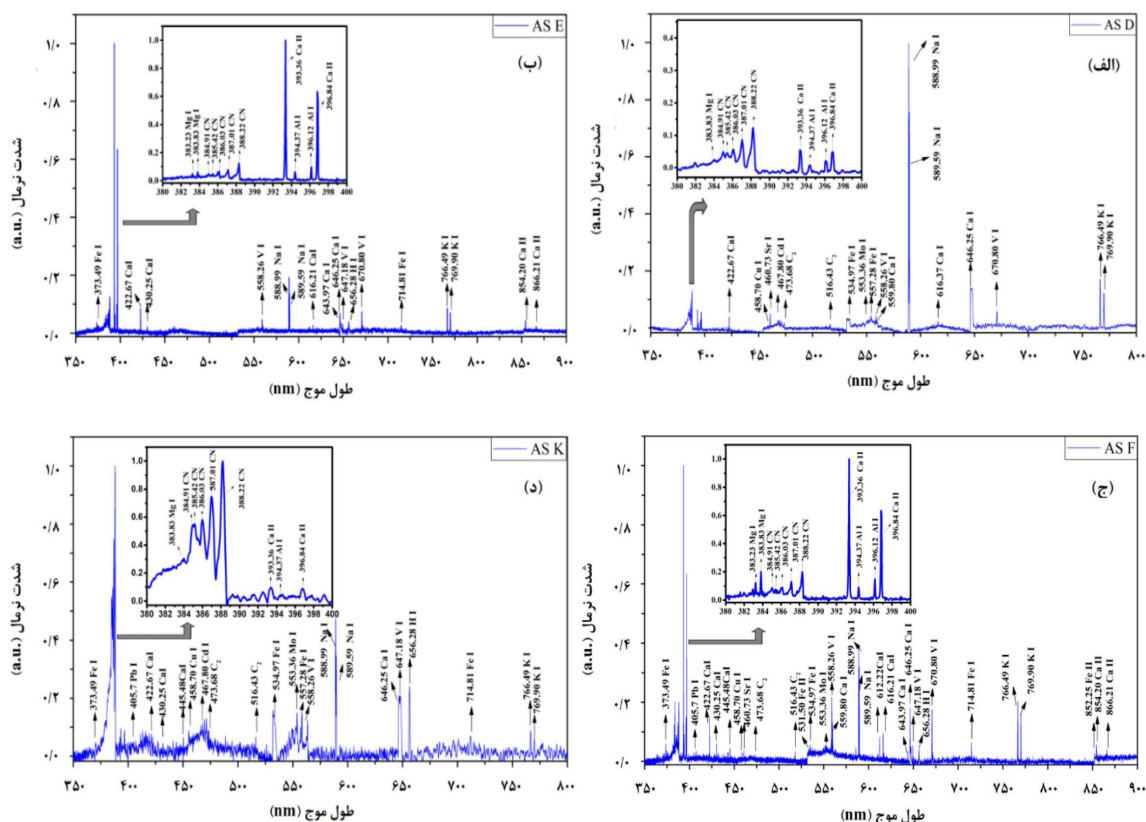
شکل ۲ تصاویر SEM و بیناب پراکندگی انرژی پرتو ایکس نمونه‌های آسفالتین (الف) نمونه D، (ب) نمونه E، (پ) نمونه F، (ت) نمونه K

جدول ۱ مقادیر درصد اتمی و درصد وزنی عناصر موجود در چهار نمونه آسفالتین با روش EDX

نام عناصر	نمونه آسفالتین D		نمونه آسفالتین E		نمونه آسفالتین F		نمونه آسفالتین K	
	درصد اتمی (%)	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)	درصد وزنی (%)
C	۸۵/۲۵	۷۵/۰۱	۷۲/۳۲	۶۵/۷۲	۵۳/۴۴	۴۵/۷۶	۶۸	۶۰/۷
O	۵/۸۱	۶/۸۱	۱۱/۸۱	۱۴/۲۹	۲۸/۳۵	۳۲/۳۴	۱۵/۴۱	۱۸/۳۲
S	۴/۵	۱۰/۵۸	۱/۲۳	۲/۹۸	۰/۲۳	۰/۵۲	۰/۴۱	۰/۹۸
N	۳/۶۱	۳/۷۱	۱۳/۳	۱۴/۰۹	۱۴/۵۴	۱۴/۵۲	۱۳/۲۷	۱۳/۸۱
Ca	۰/۱۹	۰/۵۴	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۱۹	۰/۵۶	۰/۱۴	۰/۴۱
Fe	۰/۱۹	۰/۷۸	۰/۰۳	۰/۱۵	۰/۰۴	۰/۱۵	۰/۰۴	۰/۱۵
Cu	۰/۱	۰/۴۹	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۳	۰/۱۳
Ti	۰/۰۸	۰/۲۹	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۱
Cr	۰/۰۸	۰/۲۹	۰/۰۳	۰/۱۳	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۸
Pb	۰/۰۶	۰/۹۸	-	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۱۸	۰/۰۱	۰/۱۸
Mn	۰/۰۳	۰/۱۴	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۴
Co	۰/۰۳	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۶
Cd	۰/۰۲	۰/۱۴	-	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۹
Na	-	-	۰/۷۶	۱/۳۳	۱/۴	۲/۳	۱/۲۲	۲/۰۹
Al	-	-	۰/۴۲	۰/۸۵	۱/۷۱	۳/۲۸	۱/۳۸	۲/۷۷

که اغلب قله‌های موجود در بیناب نمونه‌های آسفالتین دارای طول‌موج یکسان (با ۰/۱ nm) هستند و این حاکی از آن است که بیشتر عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌ها یکسان هستند.

نیاز انتخاب و برای هر نمونه ده مرحله تابش‌دهی لیزری انجام پذیرفت. میانگین ۱۰ بیناب‌ثبت شده برای هر نمونه در شکل ۳ نشان داده می‌شوند. با مقایسه بیناب نمونه‌های موردبررسی در این پژوهش، نشان داده شد



شکل ۳ بیناب‌های ثبت شده LIBS آسفالتین (الف) نمونه (D، ب) نمونه (E، ج) نمونه (F، د) نمونه (K

نمونه‌های آسفالتین یافت شده‌اند. تمامی عناصر و طول موج استخراج شده و گذاراتی مربوطه به هر خط نشری مشاهده شده برای هر عنصر در جدول ۲ آمده است. با توجه به تحلیل و نتایج به دست آمده از نمونه‌های آسفالتین مورد مطالعه، با استفاده از هر دو روش EDX و LIBS عناصر کربن (C)، آلومینیوم (Al)، آهن (Fe)، سدیم (Na)، کلسیم (Ca)، مس (Cu)، کادمیوم (Cd) و سرب (Pb) در نمونه‌های آسفالتین شناسایی شدند. علاوه بر شناسایی این دسته از عناصر، استفاده از روش فروشکست القایی منجر به شناسایی عناصر فلزی سنگینی همچون استرانسیوم (Sr)، وانادیم (V)، مولیبدن (Mo)، پتاسیم (K) و منیزیم (Mg) شده است. وجود عناصر فلزی سنگین و کمیاب وانادیم، استرانسیوم و مولیبدن در آسفالتین بسیار حائز اهمیت هستند. در واقع عنصر وانادیم فلزی نسبتاً کمیاب و با ارزش است و به دلیل اینکه بسیار محکم و مقاوم است کاربرد فراوانی در صنایع مختلف دارد.

تنها شدت برخی قله‌ها در بیناب‌ها متفاوت است که می‌تواند ناشی از تفاوت در غلظت عناصر موجود در نمونه‌ها باشد. تحلیل بیناب‌های نشری LIBS با استفاده از بانک داده‌ای خطوط بیناب اتمی (NIST) صورت گرفت و نتایج نشان می‌دهد. در بازه ۳۸۰ تا ۳۹۰ nm، ۵ قله معروف مولکول (CN) وجود دارد. قله ۳۸۸/۲۲ nm مربوط به گذار ارتعاشی-الکترونی پیوند مولکول C-N است [۲۴ و ۲۵ و ۲۸]. در بازه ۵۱۶ تا ۵۱۷ nm، این ناحیه متعلق به مولکول C₂ با گذار ارتعاشی-الکترونی که مربوط به پیوند مولکولی C=C است [۲۴ و ۲۸]. اما در اندازه‌گیری‌های انجام شده در این پژوهش مشاهده خطوط بینابی گسیلی مربوط به این دو مولکول برآمده از تشکیل آنها در هوا و پلاسما ناشی از برهم‌کنش لیزر و نمونه است. همچنین عناصر آهن (Fe)، هیدروژن (H)، سدیم (Na)، مس (Cu)، کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، کادمیوم (Cd)، مولیبدن (Mo)، وانادیم (V)، پتاسیم (K)، سرب (Pb)، منیزیم (Mg) و استرانسیوم (Sr) در

جدول ۲ نام عناصر و طول موج قله‌های مشاهده شده مربوط به بیناب LIBS نمونه‌های آسفالتین

نام عنصر	طول موج قله‌های مشاهده شده (nm)	گذار اتمی مربوطه	
		تراز بالایی	تراز پایینی
Sr I	۴۶۰/۷۳	5s5p	5s ²
Fe I	۳۷۳/۴۹	3d ⁷ (⁴ F)4p	3d ⁷ (⁴ F)4s
	۵۳۴/۹۷	3d ⁷ (⁴ F)4d	3d ⁷ (⁴ F)4p
	۷۱۴/۸۱	3d ⁶ 4s(⁶ D _{7/2})4f	3d ⁶ (⁵ D)4s (⁶ D)5s
*C ₂	۵۱۵/۴۳، ۴۷۳/۶۸		
V I	۶۴۷/۱۸	3d ⁴ (³ F2)4s	3d ³ 4s ²
	۵۵۸/۲۶	(³ 3d ³ (² P)4s4p(³ P	3d ³ 4s ²
	۶۷۰/۸۰	3d ⁴ (⁵ D)4p	3d ³ 4s ²
*CN	۳۸۷/۰۱، ۳۸۶/۰۳، ۳۸۵/۴۲، ۳۸۴/۹۱ ۳۸۸/۲۲		
Mg I	۳۸۳/۲۳	3s3d	3s3p
	۳۸۳/۸۳	3s3d	3s3p
Al I	۳۹۴/۳۷	3s ² 4s	3s ² 3p
	۳۹۶/۱۲	3s ² 4s	3s ² 3p
Ca II	۳۹۳/۳۶	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 4s
	۳۹۶/۸۴	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 4s
	۸۵۴/۲۰	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 3d
	۸۶۶/۲۱	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 3d
Ca I	۴۲۲/۶۷	3p ⁶ 4s4p	3p ⁶ 4s ²
	۴۳۰/۲۵	3p ⁶ 4p ²	3p ⁶ 4s4p
	۴۴۵/۴۸	3p ⁶ 4s4d	3p ⁶ 4s4p
	۵۵۹/۸۰	3p ⁶ 3d4p	3p ⁶ 3d4s
	۶۱۶/۲۱، ۶۱۲/۲۲	3p ⁶ 4s5s	3p ⁶ 4s4p
	۶۴۶/۲۵، ۶۴۳/۹۷، ۶۱۶/۳۷	3p ⁶ 3d4p	3p ⁶ 3d4s
Mo I	۵۵۳/۳۶	4d ⁵ (⁶ S)5p	4d ⁵ (⁶ S)5s
H I	۶۵۶/۲۸	3P	2S
Na I	۵۸۸/۹۹	2p ⁶ 3s	2p ⁶ 3p
	۵۸۹/۵۹	2p ⁶ 3s	2p ⁶ 3p
Cu I	۴۵۸/۷۰	3d ⁹ 4s(³ D)5s	(³ 3d ⁹ (² D)4s4p(³ P
K I	۷۶۶/۴۹	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 4s
	۷۶۹/۹۰	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 4s
Cd I	۴۶۷/۸۰	4d ¹⁰ 5s6s	4d ¹⁰ 5s5p
Pb I	۴۰۵/۷۰	6s ² 6p7s	6s ² 6p ²

خطوط نشری مشعل پلاسمایی ناشی از عناصر هوا از جمله اکسیژن و نیتروژن است. از این رو در بیناب‌های ثبت‌شده در کار خطوط نشری این عناصر مشاهده نشده‌اند. در جمع‌بندی نهایی می‌توان گفت که به‌کارگیری روش LIBS به‌عنوان روشی تکمیلی و در مقایسه با روش‌های دیگر، یک روش غیرمخرب محسوب می‌شود. استفاده از این روش با توجه به خاصیت اثرانگشتی، بیناب بسیاری از ترکیبات مولکولی و عنصری می‌تواند به‌عنوان ابزاری برای شناسایی عنصری بسیاری از ترکیبات آلی و عناصر کمیاب به‌کار برده شود. از این رو، مشخصه‌یابی ساختار پیچیده و شناسایی عنصری نمونه‌های آسفالتین چاه‌های نفت جنوب غربی ایران با استفاده از روش بیناب‌نگاری LIBS قابل توجه است. شایان‌ذکر است به‌منظور مطالعه دقیق‌تر وجود عناصر کمیاب فلزی در نمونه‌های زباله‌های پتروشیمی از جمله آسفالتین، به‌کارگیری روش‌های دقیق‌تر دیگری از جمله XAFS^۱ و Sr-XRF^۲ بسیار سودمندند. تحلیل این نمونه‌ها با استفاده از روش‌های یادشده اخیر توسط نویسندگان در شتاب‌دهنده سزامی در دست انجام است که به‌زودی نتایج آن منتشر خواهد شد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله نویسندگان از همکاری شایان شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب ایران که در تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی ما را راهنمایی نموده‌اند و از مسئولین محترم پژوهشکده علوم و فن‌آوری اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر و همکاری صمیمانه آن مرکز که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده‌اند، صمیمانه سپاس و قدردانی می‌نمایند.

کاربردهای بسیار زیادی در صنایع ساخت فولاد، سرامیک‌سازی، ساخت ابزارآلات فلزی جراحی اشاره کرد. موارد استفاده از عنصر استرانسیوم و ترکیبات آن در پزشکی، صنایع متالورژی و نظامی، ذوب فلزات، تهیه گریس، مواد رنگی، فیزیک نور (اپتیک) و غیره هست. علاوه‌براین از عنصر استرانسیوم در صنعت نفت به‌عنوان جانشین باریت در گل حفاری برای چاه‌های نفت کاربرد دارد. همچنین عنصر مولیبدن به‌طور آزاد یافت نمی‌شود و به‌صورت کانی‌های مولیبدنیت در طبیعت وجود دارد و از عناصر ضروری برای تغذیه گیاه است. مولیبدن به‌عنوان رنگ‌دانه قرمز، قرمز روشن، نارنجی و زرد در صنایع جوهر، رنگ‌سازی، صنایع لاستیک و پلاستیک‌ها کاربرد دارد. در صنعت نفت از آن به‌عنوان کاتالیزور، به‌خصوص در کاتالیزورهایی برای جابه‌جایی سولفورهای آلی از محصولات نفتی، استفاده می‌شود. همچنین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از دو روش LIBS و EDX، بیشترین عنصر موجود در آسفالتین مربوط به عنصر کربن است که کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارد.

نتیجه‌گیری

دراین پژوهش مقایسه دو روش آنالیز عنصری به‌کار گرفته‌شده نشان داده است که LIBS به‌دلیل دقت اندازه‌گیری در شناسایی عنصری در مقایسه با روش EDX، تعداد بیشتری از عناصر را فراهم می‌آورد. شایان ذکر است در بیناب‌های ثبت‌شده برخی از خطوط نشری بینابی مربوط به عنصر گوگرد به‌دلیل قرار نگرفتن خطوط نشر ذاتی این عنصر در محدوده مرئی مشاهده نشد. این محدودیت با به‌کارگیری بیناب‌نگار تکمیلی که قادر به آشکارسازی خطوط بینابی در بازه طول‌موجی غیر از محدوده مرئی است رفع خواهد شد. علاوه‌بر این، آنچه غالباً در تحلیل بیناب‌های ثبت‌شده با روش LIBS در محیط هوا مرسوم است حذف

1. X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)

2. Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry

مراجع

- [1]. Priyanto, S., Mansoori, G. A., & Suwono, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, 56(24), 6933-6939, doi.org/10.1016/S0009-2509 (01)00337-2.
- [2]. Pomerantz, A. E., Hammond, M. R., Morrow, A. L., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2008). Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23), 7216-7217, doi.org/10.1021/ja801927v.
- [3]. Tavassoli, T., Mousavi, S. M., Shojaosadati, S. A., & Salehizadeh, H. (2012). Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples. *Fuel*, 93, 142-148, doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.021.
- [4]. Groenzin, H., & Mullins, O. C. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy & Fuels*, 14(3), 677-684, doi.org/10.1021/ef990225z.
- [5]. Sadeghtabaghi, Z., Rabbani, A. R., and Hemmati-sarapardeh, A. (2021). Introducing a novel approach for oil-oil correlation based on asphaltene structure: X-ray diffraction. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 95(6), 2100-2119, doi.org/10.1111/1755-6724.14709.
- [6]. Qiu, Y., Liu, H., Ma, N., Chen, J., Ding, H., Hu, Z., & Zhong, D. (2023). Variable-temperature raman spectroscopy study of the phase transition mechanism in asphalt binders, *Energy & Fuels*, 37(14), 10296-10309, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01745.
- [7]. Morozov, E. V., Trukhan, S. N., Kozhevnikov, I. V., Peterson, I. V., & Martyanov, O. N. (2023). Dynamics of asphaltene aggregates under high-pressure CO₂ revealed by pulsed-field gradient NMR, *Energy & Fuels*, 37(22), 17215-17226, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02862.
- [8]. Esmailian, N., Rabiei, N., Mahmoudi, M., & Dabir, B. (2023). Asphaltene Structure Determination: FTIR, NMR, EA, ICP-OES, MS, XRD and Computational Chemistry Considerations. *Journal of Molecular Liquids*, 122279, doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122279.
- [9]. Hemmati-Sarapardeh, A., Dabir, B., Ahmadi, M., Mohammadi, A. H., & Husein, M. M. (2018). Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 410-424, doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061.
- [10]. Smyshlyaeva, K. I., Rudko, V. A., Kuzmin, K. A., & Povarov, V. G. (2022). Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability. *Fuel*, 328, 125291, doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291.
- [11]. Dittert, I. M., Silva, J. S., Araujo, R. G., Curtius, A. J., Welz, B., & Becker-Ross, H. (2010). Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(4), 590-595, doi.org/10.1039/b915194j.
- [12]. Akinlua, A., Torto, N., & Ajayi, T. R. (2008). Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel*, 87(8-9), 1469-1477, doi.org/10.1016/j.fuel.2007.09.004.
- [13]. Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z. H., & Baig, M. A. (2006). Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 69(5), 1072-1078. doi.org/10.1016/j.talanta.2005.11.023.
- [۱۴]. صدیقی، ن.، حداد، م. ع. (۱۴۰۰). مطالعه عنصری هواویزهای ریزشی شهر یزد با بهره‌گیری از روش بیناب نگاری فروشکست القایی لیزری، فیزیک زمین و فضا، (47): 127-144. doi: 10.22059/jesphys.2021.308120.1007242.
- [15]. Choi, H. B., Moon, S. H., Kim, H., Guthikonda, N., Ham, K. S., Han, S.H., Nam, S. H. and Lee, Y. H. (2023). A simple laser-induced breakdown spectroscopy method for quantification and classification of edible sea salts assisted by surface hydrophilicity-enhanced silicon wafer substrates, *Sensors*, 23(22): 9280, doi.org/10.3390/s23229280.
- [16]. Li, J., Zhu, Z., Zhou, R., Zhao, N., Yi, R., Yang, X., & Lu, Y. (2017). Determination of carbon content in steels using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced radical fluorescence, *Analytical Chemistry*, 89(15): 8134-8139, doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01932.
- [17]. Leosson, K., Padamata, S. K., Meirbekova, R., Saevarsdottir, G., & Gudmundsson, S. H. (2022). Analysis of dissolved titanium concentration and phase transformation in molten AlTi alloy using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 190, 106387, doi.org/10.1016/j.sab.2022.106387.
- [18]. Keerthi, K., George, S. D., Kulkarni, S. D., Chidangil, S., & Unnikrishnan, V. K. (2022). Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): Challenges and potential experimental strategies. *Optics & Laser Technology*, 147, 107622, doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107622.

- [19]. Machado, R. C., Babos, D. V., Andrade, D. F., & Pereira-Filho, E. R. (2021). A novel strategy for direct elemental determination using laser-induced breakdown spectroscopy: fluence calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(10), 2132-2143, doi.org/10.1039/D1JA00229E.
- [20]. Dem tröde , Wolfgang.(2008). *Laser spectroscopy* (Vol. 2, pp. 94-104). Berlin: Springer.
- [21]. Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2013). *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [22]. Liu, X., Zhang, Q., Wu, Z., Shi, X., Zhao, N., & Qiao, Y. (2014). Rapid elemental analysis and provenance study of *Blumea balsamifera* DC using laser-induced breakdown spectroscopy. *Sensors*, 15(1), 642-655, doi.org/10.3390/s150100642.
- [23]. Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (Eds.). (2006). *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge university press, doi.org/10.1017/CBO9780511541261.
- [24]. El-Hussein, A., Marzouk, A., & Harith, M. A. (2015). Discriminating crude oil grades using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 113, 93-99, doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.002.
- [25]. Oropeza, D., González, J., Chirinos, J., Zorba, V., Rogel, E., Ovalles, C., & López-Linares, F. (2019). Elemental analysis of asphaltenes using simultaneous laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)–laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry (LA-ICP-OES). *Applied Spectroscopy*, 73(5), 540-549, doi.org/10.1364/AS.73.000540.
- [26]. Gondal, M. A., Siddiqui, M. N., & Nasr, M. M. (2010). Detection of trace metals in asphaltenes using an advanced laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique. *Energy & Fuels*, 24(2), 1099-1105, doi.org/10.1021/ef900973s.
- [27]. Noll, R., (2012). *Laser-induced breakdown spectroscopy*, (pp. 7-15). Springer Berlin Heidelberg.
- [28]. Kongbonga, Y. G. M., Ghalila, H., Onana, M. B., & Lakhdar, Z. B. (2014). Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Food Chemistry*, 147, 327-331, doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.15.