

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ ОТ СТЕПЕНИ ВЫГОРАНИЯ

Ф.А. Дементьев, кандидат технических наук;

В.Я. Пророк, доктор технических наук, профессор;

А.В. Красильников.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Статья посвящена изучению изменений, происходящих в составе бензинов разных марок при выгорании. Показано, что по мере выгорания наблюдается снижение содержания нормальных алканов и метилтретбутилового эфира, а также увеличение содержания ароматических соединений. Зависимости изменения содержания групп алифатических и ароматических углеводородов от степени выгорания описываются экспоненциальными уравнениями.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, бензин, пожарно-техническая экспертиза

STUDY OF PETROLS' BLEND COMPOSTION FROM THE BURN-UP RANGE OF ASSEMBLIES

F.A. Dementyev; V.Ya. Prorok; A.V. Krasilnikov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The article is devoted to the changes, which take place in the structure of different trademark's petrol flaring. It is shown, that while flaring the content of normal alkanes methyl-tret-butyl-ether is declining, and what's more the content of aromatic compounds is increasing. The dependency of groups' content changes of alicyclic and aromatic hydrocarbons from the burn-up range of assemblies is described by exponential equation

Keywords: gas-liquid chromatography, gasoline, fire-technical examination

Согласно статистическим данным, в 2014 г. по причине поджога произошло 11,7 % от общего количества пожаров, что на 1,5 % больше, чем в 2013 г. Основная опасность поджога – быстрая динамика горения. Пламя может охватывать большие объемы помещения в течение нескольких минут (в случае пролития дорожек и соответствующей элементно-вещевой обстановке – даже нескольких секунд). Средства, применяемые для совершения поджога, принято делить на традиционные и нетрадиционные. В данной статье речь пойдет только о таком традиционном интенсификаторе горения как бензин, поскольку в большинстве случаев поджигателями применяется именно он. Выбор данной легковоспламеняющейся жидкости обуславливается несколькими обстоятельствами и, прежде всего, ее доступностью, бензин можно приобрести на каждой автозаправочной станции, число которых только по Санкт-Петербургу в настоящее время составляет около 110.

Одной из главных задач в пожарно-технической экспертизе при расследовании поджогов – не только установить факт наличия или использования легковоспламеняющейся жидкости (ЛВЖ) на месте происшествия, но и количественная, а также, что более важно, качественная оценка применённой жидкости неизвестного состава [1]. Бензин, являясь легкокипящей фракцией нефти, содержит в своём составе более сотни различных компонентов: алканы, ароматические соединения, эфиры, алкены. Наряду с этими

«стандартными» веществами также имеются и присадки, которые добавляют производители с целью повышения октанового числа и соответствия заявленному. Одна из наиболее перспективных – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ).

Задачи по установлению наличия и природы привнесённой горючей жидкости можно решить при использовании различных инструментальных методов. К полевым методам относится применение различных газоанализаторов на месте происшествия, из лабораторных можно выделить такие как флуоресцентная спектроскопия, инфрокрасная спектроскопия, газожидкостная хроматография. Среди перечисленных наиболее информативным является газожидкостная хроматография (ГЖХ) [1–3]. Хроматография – это метод разделения, основой которого является прохождение подвижной фазы вдоль слоя сорбента, который является неподвижной фазой. В качестве подвижной фазы в газожидкостной хроматографии используется инертный газ, неподвижная фаза – твердый сорбент или стенки капиллярной колонки. При исследовании смесей углеводородов, к которым относится и бензин, используют пламенно-ионизационный детектор, с помощью которого происходит определение конкретного компонента в пробе в зависимости от времени выхода его выхода – времени удерживания. Качественной характеристикой служит время удерживания компонента, количественной – площадь или высота пика.

Под воздействием температуры пожара или вследствие выгорания компонентный состав бензина может существенно изменяться. При этом задача установления типа нефтепродукта, а тем более его марки, становится практически неразрешимой. Инициатор горения может отсутствовать на поверхности обгоревшего материала, но может быть обнаружен в его порах, волокнах и экстрагирован при помощи различных способов для дальнейшего исследования. В процессе пробоподготовки компонентный состав его также может претерпевать существенные изменения [3, 4].

Поэтому разработка способа оценки термического воздействия пожара на нефтепродукт или степени его выгорания по изменениям в компонентном составе, который может быть использован для установления исходной природы инициатора горения, является актуальной задачей пожарно-технической экспертизы.

Цель настоящего исследования – анализ изменений компонентного состава бензина различной степени выгорания методом ГЖХ.

Для исследования изменений компонентного состава бензинов после выгорания различной степени были выбраны четыре автомобильных бензина компании «British Petroleum» (BP) разных марок: АИ-92, АИ-95, АИ-95 Premium, АИ-98.

Образцы исследовались как в чистом виде, так и после пламенного горения в нормальных условиях. Для этого каждый образец в количестве 10 г помещался в металлическую банку $d=65$ мм и $h=65$ мм и поджигался при помощи открытого пламени. В результате пламенного горения достигалась разная степень выгорания бензина: 25 %, 50 %, 75 %, о чем судили по изменению массы образца.

Пробоподготовка проводилась следующим образом: при помощи ваты, смоченной растворителем, со стенок металлической банки делался смыв остатков бензина. Далее вата с образцом помещалась в колбу, куда добавлялся гексан в количестве 10 мл, колба помещалась в лабораторный встряхиватель, где в течение 15 мин происходило перемешивание. Исследование полученных экстрактов проводилось на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с капиллярной колонкой (длина – 25 м, внутренний диаметр – 0,2 мм, фаза – OV-101) и пламенно-ионизационным детектором. Режим программирования температуры термостата устанавливается, исходя из возможности обнаружения в смеси наиболее легких компонентов (бензинов или легких растворителей), – от 40 до 150 °С со скоростью подъема температуры 4 С/мин, температура испарителя и детектора – 300 °С. Полученные хроматограммы обрабатывались с помощью специального программного обеспечения Хроматек-Аналитик.

В качестве показателя отождествления была выбрана площадь пика каждого идентифицированного компонента относительно всех идентифицированных, в процентах.

Относительная площадь пика каждого идентифицированного компонента по результатам хроматографического анализа образцов бензинов представлена в табл. 1–4. Для разработки способа идентификации автомобильных бензинов разных марок одной фирмы как в исходном состоянии, так и подвергнутых различной степени выгорания, была проведена математическая обработка результатов.

Содержание различных компонентов суммировалось по группам нормальных алканов и ароматических соединений, отдельно было рассмотрено изменение содержания в образцах МТБЭ. Полученные результаты для бензина АИ-92 фирмы ВР представлены на рис. 1–3. Аналогичные результаты получились при исследовании остальных бензинов АИ-95, АИ-95 Premium, АИ-98.

Таблица 1. Относительная площадь пика каждого компонента относительно всех идентифицированных автомобильных бензинов British Petroleum АИ-98

Группа соединений	Компонент	Степень выгорания			
		0 %	25 %	50 %	75 %
н-алканы	пентан	4,04	0,50	0,09	0,00
	гексан	0,70	0,65	0,27	0,00
	гептан	1,32	1,37	1,06	0,23
	октан	0,54	0,81	0,85	0,69
	нонан	0,15	0,18	0,26	0,35
	декан	0,06	0,00	0,00	0,00
ароматические соединения	бензол	3,98	9,74	9,26	5,59
	толуол	13,65	19,99	19,03	10,74
	этилбензол	2,08	2,63	3,06	3,38
	м,п-ксилол	7,27	9,26	10,81	12,81
	о-ксилол	3,10	3,84	4,68	6,26
	и-пропилбензол	0,19	0,22	0,28	0,42
	пропилбензол	0,64	0,90	1,17	1,94
	1-метил-3(4)-этилбензол	2,75	3,92	5,09	8,44
	1, 3, 5-триметилбензол	0,81	1,30	1,69	2,94
	1-метил-2-этилбензол	0,72	0,86	1,13	1,92
	1, 2, 4-триметилбензол	3,17	4,12	5,45	9,54
	1, 2-триметилбензол	0,70	0,76	1,02	1,85
	1, 2-диметил-4-этилбензол	0,41	0,54	0,74	1,56
	1, 2, 4, 5-тетраметилбензол	0,31	0,40	0,57	1,11
1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	0,36	0,46	0,65	1,31	
эфир	МТБЭ	7,07	3,72	2,11	0,03

Таблица 2. Относительная площадь пика каждого компонента относительно всех идентифицированных автомобильных бензинов British Petroleum АИ-95 Premium

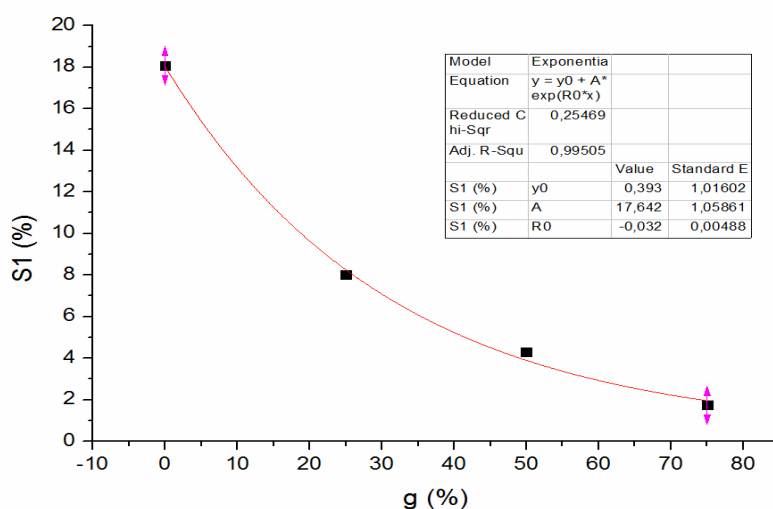
Группа соединений	Компонент	Степень выгорания			
		0 %	25 %	50 %	75 %
н-алканы	пентан	5,51	1,48	0,46	0,00
	гексан	2,51	1,24	0,66	0,00
	гептан	2,35	2,79	2,62	0,13
	октан	0,57	0,90	0,90	0,74
	нонан	0,32	0,51	0,54	0,71
	декан	0,04	0,14	0,14	0,23
ароматические соединения	бензол	1,47	2,17	2,17	0,75
	толуол	12,39	16,16	16,18	4,79
	этилбензол	2,21	3,32	3,61	4,06
	м,п-ксилол	7,01	10,57	11,7	15,15
	о-ксилол	2,79	4,45	4,99	7,46
	и-пропилбензол	0,32	0,51	0,56	0,63
	пропилбензол	1,19	1,89	2,21	2,52
	1-метил-3(4)-этилбензол	4,26	6,84	7,88	10,62
	1, 3, 5-триметилбензол	1,24	2,03	2,33	3,32
	1-метил-2-этилбензол	1,09	1,78	2,05	3,00
	1, 2, 4-триметилбензол	4,36	7,11	8,30	13,93
	1, 2, 3-триметилбензол	0,87	1,44	1,69	3,37
	1, 2-диметил-4-этилбензол	0,55	0,91	1,14	2,31
	1, 2, 4, 5-тетраметилбензол	0,42	0,70	0,83	1,77
	1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	0,47	0,78	0,93	2,08
эферы	МТБЭ	6,86	3,79	2,08	0,00

Таблица 3. Относительная площадь пика каждого компонента относительно всех идентифицированных автомобильных бензинов British Petroleum АИ-92

Группа соединений	Компонент	Степень выгорания			
		0 %	25 %	50 %	75 %
н-алканы	пентан	10,00	0,88	0,00	0,00
	гексан	3,47	2,07	0,37	0,00
	гептан	3,26	3,20	2,00	0,20
	октан	0,93	1,26	1,16	0,60
	нонан	0,37	0,50	0,59	0,61
	декан	0,06	0,16	0,22	0,3
ароматические соединения	бензол	2,25	3,09	2,93	1,08
	толуол	9,58	13,88	12,54	4,97
	этилбензол	2,20	3,69	4,36	3,57
	м,п-ксилол	7,58	12,53	15,17	13,21
	о-ксилол	2,85	4,89	6,15	6,02
	и-пропилбензол	0,20	0,32	0,42	0,49
	пропилбензол	0,79	1,31	1,80	2,52
	1-метил-3(4)-этилбензол	3,23	5,40	7,53	9,86
	1, 3, 5-триметилбензол	1,02	1,79	2,55	3,44
	1-метил-2-этилбензол	0,78	1,27	1,79	2,44
	1, 2, 4-триметилбензол	3,58	6,13	8,84	12,65
	1, 2, 3-триметилбензол	0,72	1,21	1,77	2,74
	1, 2-диметил-4-этилбензол	0,48	0,86	1,32	2,40
	1, 2, 4, 5-тетраметилбензол	0,38	0,66	1,10	1,89
1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	0,45	0,78	1,22	2,18	
эферы	МТБЭ	1,85	0,40	0,30	0,00

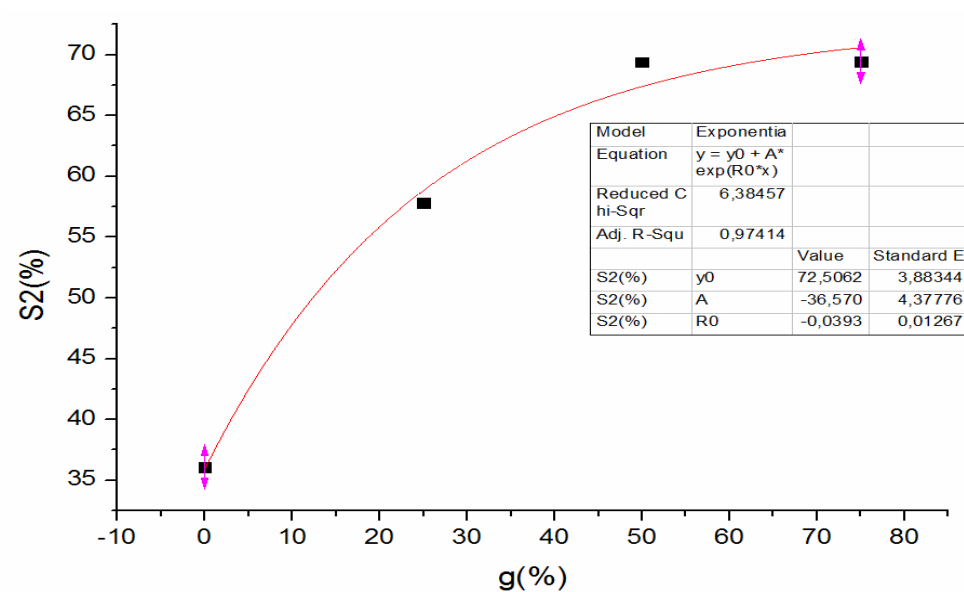
Таблица 4. Относительная площадь пика каждого компонента относительно всех идентифицированных компонентов автомобильных бензинов British Petroleum АИ-95

Группа соединений	Компонент	Степень выгорания			
		0 %	25 %	50 %	75 %
н-алканы	пентан	8,33	0,73	0,04	0
	гексан	0,47	0,78	0,17	0
	гептан	1,61	2,03	1,26	0,14
	октан	0,79	1,60	1,60	0,74
	нонан	0,10	0,54	0,65	0,73
	декан	0,38	0,11	0,14	0,24
ароматические соединения	бензол	0,49	2,49	2,26	0,76
	толуол	2,24	16,12	14,03	4,95
	этилбензол	0,43	4,65	5,14	4,08
	м,п-ксилол	0,12	15,88	17,97	15,39
	о-ксилол	0,68	6,66	7,74	7,53
	и-пропилбензол	0,07	0,44	0,53	0,62
	пропилбензол	1,90	1,55	1,93	2,53
	1-метил-3(4)-этилбензол	0,70	6,24	7,85	10,63
	1, 3, 5-триметилбензол	0,20	1,87	2,34	3,36
	1-метил-2-этилбензол	6,18	1,66	2,12	2,99
	1, 2, 4-триметилбензол	0,80	7,23	9,31	13,92
	1, 2, 3-триметилбензол	0,01	1,59	2,08	3,37
	1, 2-диметил-4-этилбензол	0,21	0,87	1,08	2,28
	1, 2, 4, 5-тетраметилбензол	0,68	0,67	0,98	1,74
	1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	0,08	0,77	1,06	2,05
эфир	МТБЭ	0,22	3,16	2,57	0,00



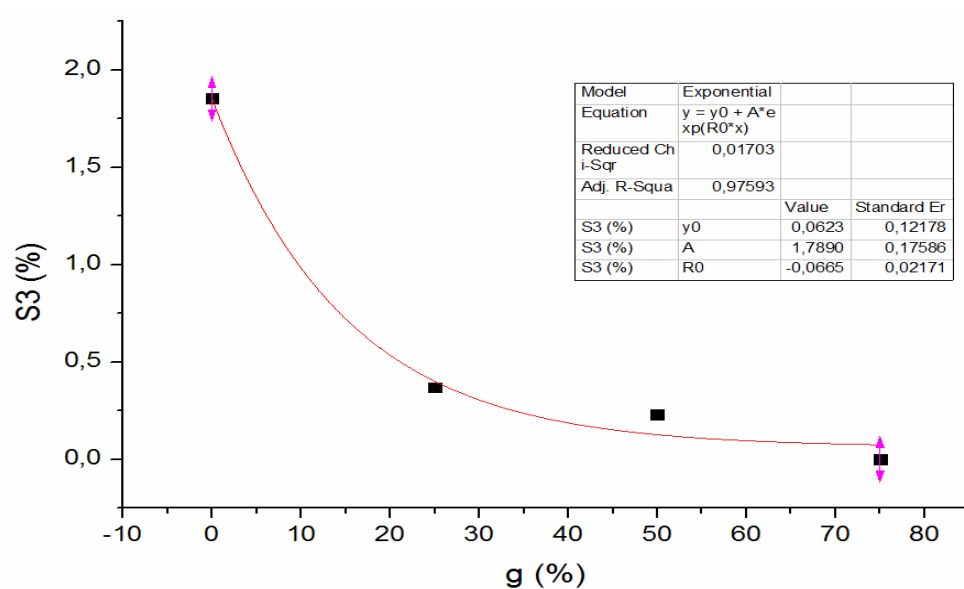
$$y = 0,393 + 17,64 \exp(-0,032x)$$

Рис. 1. Зависимость изменения содержания группы нормальных алканов от степени выгорания бензина British Petroleum АИ-92



$$y = 72,506 + (-36,57)\exp(-0,039x)$$

Рис. 2. Зависимость изменения содержания группы ароматических соединений от степени выгорания бензина British Petroleum АИ-92



$$y = 0,062 + 1,79\exp(-0,067x)$$

Рис. 3. Зависимость изменения содержания МТБЭ от степени выгорания бензина British Petroleum АИ-92

Как видно из рисунков, наблюдается снижение содержания нормальных алканов и МТБЭ, а также увеличение содержания ароматических соединений, что вполне объяснимо. Известно, что термоокислительное разложение алканов, особенно тяжелых, приводит к образованию ароматических соединений, а МТБЭ, температура кипения которого 52 °С, при горении будет быстро улетать, что и наблюдается при анализе изменения его содержания на рис. 3. Зависимости изменения содержания групп алифатических и ароматических углеводородов (рис. 1, 2) от степени выгорания описываются экспоненциальными уравнениями, представленными под рисунками соответственно. Величина адекватности функции составляла 0,99 и 0,97 соответственно.

Проведенные исследования и последующая обработка результатов показали, что для всех образцов наблюдаются схожие закономерности в изменении их состава от степени выгорания, при этом наблюдаются и некоторые отличия. Полученные данные показывают, что, имея в наличии пробу исходного нефтепродукта и остатки частично выгоревшего, можно, проведя серию экспериментов, определить, относятся ли образцы к одному виду. В дальнейшем планируется провести аналогичные исследования с другими видами товарных нефтепродуктов как исходных, так и после термического воздействия для установления зависимости их компонентного состава от степени выгорания в целях пожарно-технической экспертизы. Данное исследование проводилось в рамках разработки методики поиска и обнаружения остатков ЛВЖ и горючих жидкостей на месте происшествия при расследовании поджогов, проводимой на кафедре криминалистики и инженерно-технических экспертиз Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России.

Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: Теза, 2001. 624 с.
2. Иванов М.А., Галишев М.А., Дементьев Ф.А. Метод обработки результатов хроматографического анализа экстрактов ПАУ из товарных нефтепродуктов для целей идентификации // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2012. № 1. С. 17–21.
3. Мартынов В.Ф., Бельшина Ю.Н. Разработка способа фракционного разделения нефти для решения задач диагностики и идентификации загрязнений // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 1 (25). С. 7–11.
4. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учеб.-метод. пособие по техническому обеспечению расследования поджогов / И.Д. Чешко [и др.]. СПб.: ВНИИПО, 2002. 131 с.