

ХРОМАТОГРАММЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТИПА ИНТЕНСИФИКАТОРА ГОРЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.А. Яценко, кандидат химических наук.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

Ю.С. Русаков.

Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы

Испытательная пожарная лаборатория по Курганской обл.

Изучен компонентный состав газовой фазы над нефтепродуктами после термического воздействия методом газожидкостной хроматографии с использованием термодесорбера двухстадийного типа. Определение типа интенсификатора горения по составу газовой фазы над ними осуществлено по групповому составу аренов и соотношению алканов. Состав газовой фазы над нефтепродуктами бензиновых фракций нефти типа бензинов, сольвентов и бензиновых растворителей после термического воздействия полностью совпадает с компонентным составом экстрактов, а в составе нефтепродуктов среднедистиллятных фракций обнаруживаются только летучие алканы и арены.

Ключевые слова: хроматограмма, нефтепродукты, компонентный и групповой состав газовых фаз над нефтепродуктами разных фракций нефти, показатели летучести органических соединений, критерии идентификации нефтепродуктов по составу газовой фазы над ними

Выявление наличия интенсификаторов горения (ИГ) в очаговой зоне при расследовании пожаров является одним из важных направлений экспертных исследований. В системе судебно-экспертных учреждений МЧС России для исследования объектов на наличие ИГ лабораторными методами используется жидкостная экстракция [1]. При этом извлекаются практически все присутствующие в объекте-носителе органические вещества. Поскольку в образцах, изъятых с места пожара, как правило, сохраняются следовые количества органических остатков легковоспламеняющихся жидкости и горючих жидкостей (ЛВЖ и ГЖ), то процесс пробоподготовки, чаще всего, оказывается трудоемким и достаточно длительным. Для получения экстрактов с требуемой для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) концентрацией необходимо экстрагировать большие объемы объекта-носителя и затем испарять избыток растворителя. Кроме того, извлечение органических остатков растворителем обычно приводит к потере легких компонентов и появлению мешающих анализу продуктов горения объекта-носителя. Предел обнаружения нефтепродуктов в воде методом ГЖХ при детектировании с помощью детектора ПИД составляет не менее $0,02 \text{ мг/дм}^3$ [2].

В мировой практике расследования поджогов наряду с анализом жидких экстрактов используется метод обнаружения ИГ в объектах по составу газовой фазы (ГФ), испаряющейся с их поверхности [3]. Подготовка образца ГФ для анализа методом ГЖХ заключается в предварительной сорбции ГФ на поверхности сорбента, ее термодесорбции и вводе ГФ в испаритель газового хроматографа потоком инертного газа. Данный способ ввода проб не требует трудоемкой экстракции, очистки и предварительного концентрирования.

Чаще всего для сорбции ГФ применяется сорбент Tenax TA (пористый полимерный сорбент на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида с удельной поверхностью $35 \text{ м}^2 / \text{г.}$) [4]. ГФ сорбируется путем прокачки паровоздушной смеси через сорбционную трубку, заполненную сорбентом [5]. Естественно, что количество и соотношение компонентов в ГФ над ИГ и в ИГ в жидком состоянии существенно различаются. В ГФ будут наблюдаться только летучие органические соединения (ЛОС). Заметим, что ЛОС – это органические соединения с температурой кипения от $50\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $240\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 101 кПа .

К летучим соединениям относятся практически все арены, кроме производных нафталина, а также низшие алканы и кислородсодержащие соединения (спирты, сложные эфиры, кетоны). Как правило, летучесть оценивают по величине давления насыщенного пара над веществом, находящимся в жидком состоянии (табл. 1). Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами при данной температуре в условиях его равновесия с жидкостью. Чем большее давление насыщенного пара создается над веществом, тем большую его концентрацию следует ожидать в газовой фазе.

Для пересчета давления насыщенных паров нефтяных фракций с одной температуры на другую часто пользуются графическими методами. В соответствии с номограммой, разработанной для определения давления насыщенных паров (НП) при расчетной температуре [6], в ГФ над НП при комнатной температуре следует ожидать только присутствия ЛОС (алканов и аренов) с температурами кипения до 200 °С.

Следует отметить, что при анализе объектов после пожара при прогнозировании компонентного состава ЛВЖ и ГЖ кроме летучести компонентов необходимо также учитывать скорость выгорания каждого компонента ИГ [7].

Таблица 1. Давление насыщенного пара при температуре 25 °С и скорость выгорания ЛОС, входящих в состав ИГ нефтяного происхождения

Соединение	Давление насыщенного пара при 25 °С, кПа [4]	Точка кипения, °С	Скорость выгорания, г/м ² с [7]
толуол	2,9	111	85
октан	1,4	125	78,9
этилбензол	0,93	136	88
<i>n</i> -, <i>m</i> -, <i>o</i> -ксилолы	0,67–0,87	138–144	88
нонан	0,5	151	62,3
пропилбензол	0,3	159	57,9
изопропилбензол	0,4	152	55,0
1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-триметилбензолы	0,15–0,2	165–170–176	53,5–57,2
декан	0,13	174	56,7
ундекан	0,14	195,9	–
додекан	0,04	216	–

Для выбора оптимального объема прокачиваемой паровоздушной смеси над объектом-носителем необходимо предварительно оценивать концентрацию ЛОС в воздухе по данным портативного газоанализатора с фотоионизационным детектором. Причем, чем меньше концентрация ЛОС, тем больший объем паровоздушной смеси требуется прокачивать через сорбент.

При изучении компонентного состава ГФ над НП десорбция паровоздушной смеси из сорбента проводилась в термодесорбере двухстадийного типа, снабженным промежуточной охлаждаемой ловушкой заполненной сорбентом. Ловушка используется для криофокусирования ГФ и ее концентрирования перед повторной сорбцией в ловушке за счет удаления из паровоздушной смеси воздуха, который, проходя через ловушку, не сорбируется поверхностью сорбента. При резком повышении температуры ловушки, поглощенные микропримеси в потоке газа-носителя повторно десорбируются и поступают в испаритель хроматографа в виде узкой зоны, которая затем разделяется на зоны отдельных компонентов в хроматографической колонке. При следовых количествах органических остатков в воздухе над объектом-носителем через сорбент необходимо пропускать до двух литров паровоздушной смеси, а при значительной концентрации от 1 000 мг/м³ и выше через сорбент достаточно пропустить не более 0,1–0,3 л ГФ.

Для анализа компонентного состава ГФ над НП разных фракций нефти все углеводороды были сгруппированы по способности к испарению в 8 групп (табл. 2).

Таблица 2. Относительный вклад разных групп ароматических углеводородов, алканов и изопреноидов, входящих в состав жидких нефтепродуктов из разных фракций нефти

Название группы	Бензин Экто-98	Сольвент	ТС-1	ДТл
алканы	1,5	8,0	66,9	77,8
толуол	33,2	–	–	2,3
МАБ (моноалкилбензолы)	13,2	5,5	4,2	–
ДМБ (п-, м-, о-ксилолы)	22,5	5,2	5,0	0,7
ТМБ (триметилбензолы)	14,3	43,2	7,7	1,9
ДАБ (диалкилбензолы)	13,5	29,2	6,9	2,0
ПМБ (тетраметилбензолы)	2,1	1,6	0,2	0,2
изо-алканы	–	–	–	10,9

Содержание каждой из групп ЛОС оценивали по хроматограммам НП разных фракций нефти. Обработку хроматограмм жидких проб НП, гексановых экстрактов выгоревших смесей НП, а также ГФ над НП проводили методом внутренней нормализации.

Как видно из данных табл. 2, в бензинах, находящихся в жидком агрегатном состоянии, наибольший вклад в компонентный состав вносит толуол, а для сольвентов основными компонентами являются арены из групп ТМБ (1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-триметилбензолы) и ДАБ (диалкилбензолы- 1-метил-3(4)-этил - и 1-метил-2-этилбензолы), а толуол практически отсутствует. Общее содержание всех групп аренов в НП среднестиллятной фракции нефти не превышает 24 %. Что касается алканов в НП бензиновой фракции нефти их вклад составляет не более 8 %, а в НП среднестиллятных фракций нефти алканы преобладают.

Изучение компонентного состава ГФ над НП бензиновой фракции нефти, в частности над автомобильными бензинами, показало, что хроматограммы газовой фазы совпадают с хроматограммами легких нефтяных фракций, вводимых в жидком агрегатном состоянии в области ЛОС (рис. 1, 2).

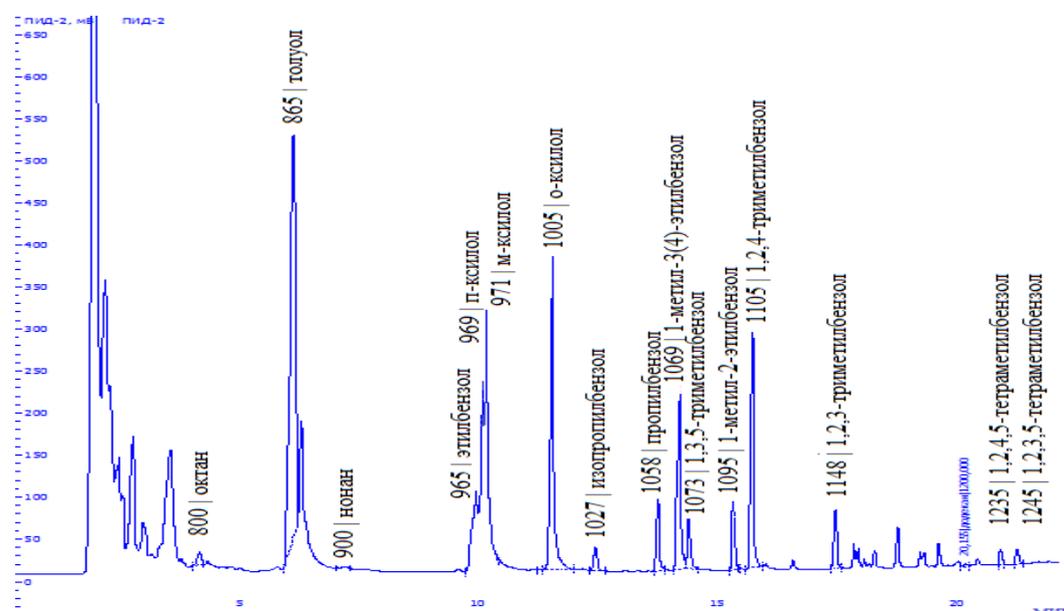


Рис. 1. Хроматограмма газовой фазы над нативным автомобильным бензином марки Премиум Евро-95 (АИ-95-4). Объем газовой фазы 100 мл, деление потока 1:200

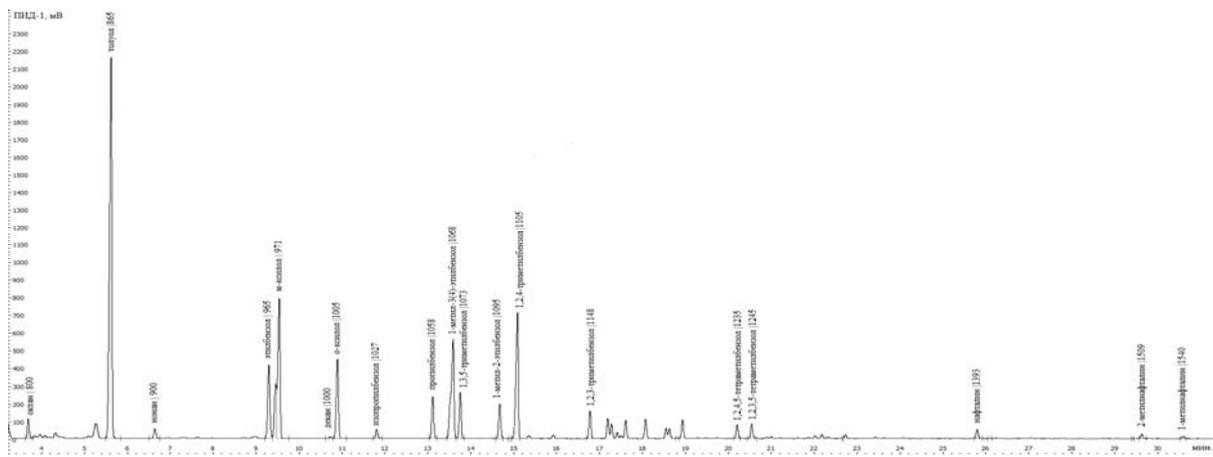


Рис. 2. Хроматограмма автомобильного бензина марки Премиум Евро-95 (АИ-95-4) в жидком агрегатном состоянии

В ГФ над НП бензиновой фракции нефти основными компонентами в отличие от жидких проб бензина (табл. 2) являются арены из группы ДМБ и толуол (рис. 3, 4, табл. 3). После температурного воздействия или частичного испарения жидкой пробы в ГФ над бензином наблюдается увеличение содержания аренов из групп ДАБ и ТМБ (рис. 5).

После температурного воздействия в гексановых экстрактах автомобильных бензинов и бензиновых растворителей наблюдается уменьшение содержания толуола и аренов из группы ДМБ и незначительное увеличение содержания аренов из групп ТМБ и ПМБ (табл. 3) [8].

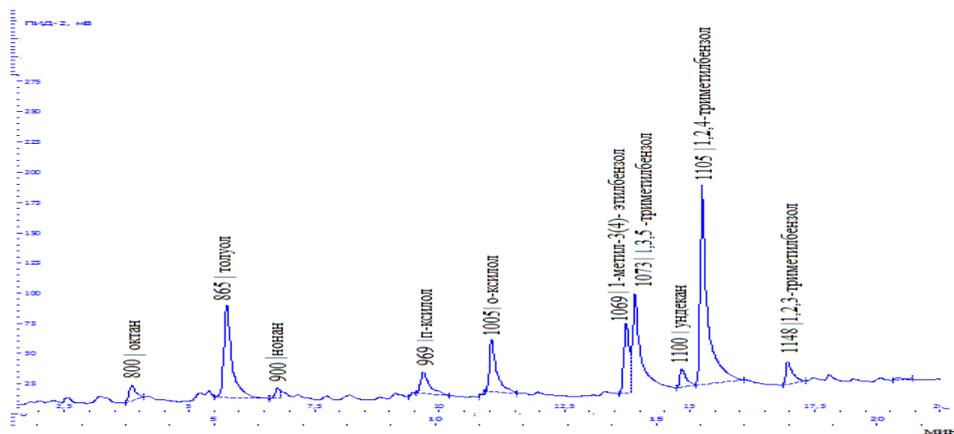


Рис. 3. Хроматограмма газовой фазы над грунтом, пропитанным бензином марки Премиум Евро-95 после термического воздействия

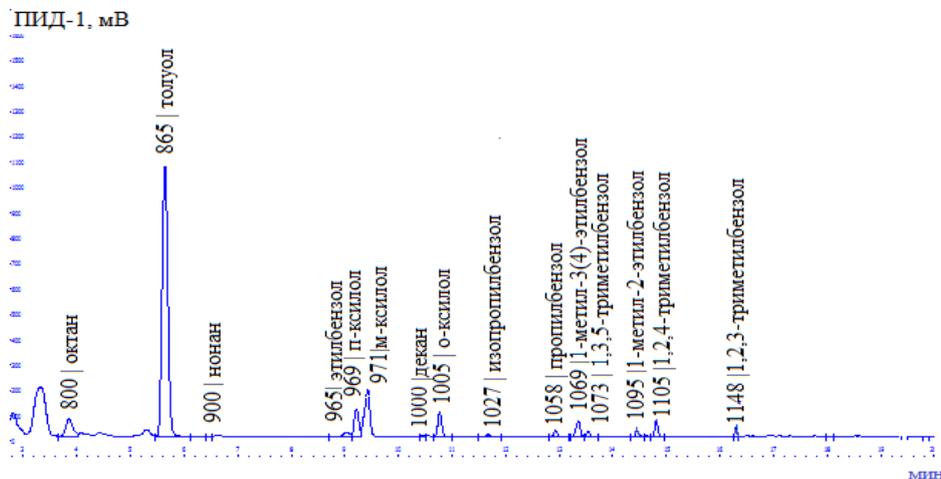


Рис. 4. Хроматограмма газовой фазы над ковролином, пропитанным бензином марки Премиум Евро-95 после частичного выгорания

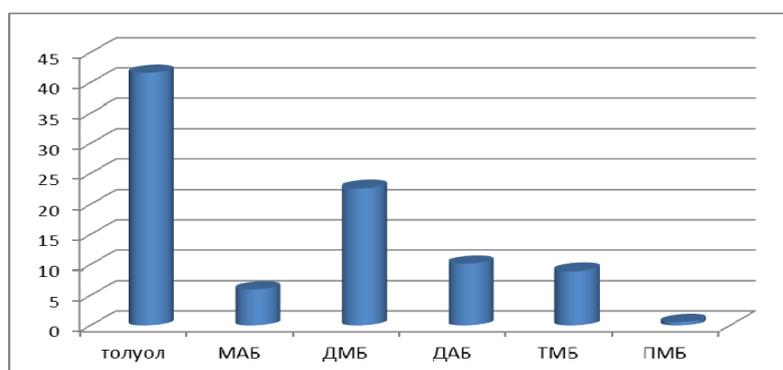


Рис. 5. Распределение аренов по группам в ГФ над ковровлином, обработанным бензином марки Премиум Евро-95 после выгорания до самозатухания

Таблица 3. Сравнение группового состава автомобильного бензина Премиум Евро-95 (АИ-95-4) в жидком и газообразном агрегатных состояниях

Соединение	Жидкая проба бензина, степень выгорания, %				ГФ		
	Нативный	25	50	75	Нативный	Частично испаренный бензин	После термич. воздействия
толуол	33,0	32,8	31,5	28,9	46,0	31	25
ДМБ	22,2	18,2	18,5	18,2	30,8	44,8	35,5
ДАБ	13,3	15,4	16,7	17,1	5,9	2,0	15,0
ТМБ	16,0	17,4	19,0	21,5	6,0	10,0	12,0
ПМБ	2,1	2,3	2,5	2,6	0,1	–	–
алканы	13,4	13,9	11,8	11,7	11,3	12,2	12,5

Следует отметить, что на групповой состав ГФ над НП бензиновой фракции нефти влияет природа объекта-носителя. Так в ГФ над грунтом, обработанным бензином или сольвентом, после термического воздействия преобладают ЛОС из группы ТМБ (рис. 3, табл. 4).

Таблица 4. Состав газовой фазы автомобильного бензина и сольвента над разными объектами-носителями после его выгорания до самозатухания

Соединение	Экстракт бензина (99 % выгорания)	Газовая фаза над объектом носителем		
		Ковролин, пластиковые емкости	Грунт	
			Бензин Премиум Евро-95 (АИ-95-4)	Сольвент
толуол	7,5	41,0	17,5	0
МАБ	11,1	5,9	10,0	0,3
ДМБ	15,5	28,8	10,4	5,1
ДАБ	22,2	15,0	8,9	18,2
ТМБ	32,7	8,8	53,2	76,4
ПМБ	11,0	–	–	–
алканы	0,3	0,5	0,4	0,5

Для таких объектов-носителей, как пластиковые емкости и половые покрытия, например, различные ковровины (рис. 4), преобладающими группами ароматических углеводородов являются толуол и группа ДМБ (ксилолы). Это вызвано, видимо, тем, что грунт обладает большей сорбционной емкостью, чем тканевые, полимерные (ковролин) объекты-носители или пластиковые поверхности и поэтому способен удерживать не только легкие

арены, такие как толуол и ксилолы, но и более тяжелые, как ТМБ (табл. 4). Кроме того, увеличение содержания аренов из группы ТМБ может быть связано с меньшей скоростью их выгорания по сравнению с другими более летучими группами аренов (табл. 1). Увеличение содержания термически стабильных аренов из групп ТМБ и ПМБ в бензинах, подвергнутых термическому воздействию, характерно и для гексановых экстрактов бензинов (табл. 4).

Таким образом, в ГФ над НП бензиновой фракции нефти типа автомобильных бензинов из ароматических углеводородов преобладают пары толуола и ксилолов, а группа ПМБ в газовой фазе над бензином как нативным, так и после выгорания отсутствует. Это вызвано тем, что в газовую фазу бензина при комнатной температуре быстрее всего переходят арены, обладающие большей летучестью (табл. 1).

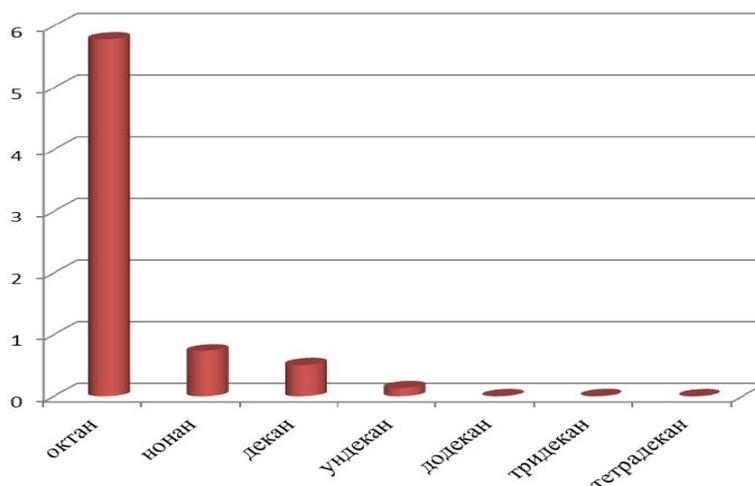


Рис. 6. Содержание алканов в газовой фазе над выгоревшим бензином

Как видно из рис. 6, максимальный вклад в группе алканов приходится на легкие алканы – октан, нонан и декан, содержание которых снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкана. Алканы от ундекана (C_{11}) до тетрадекана (C_{14}) практически отсутствуют.

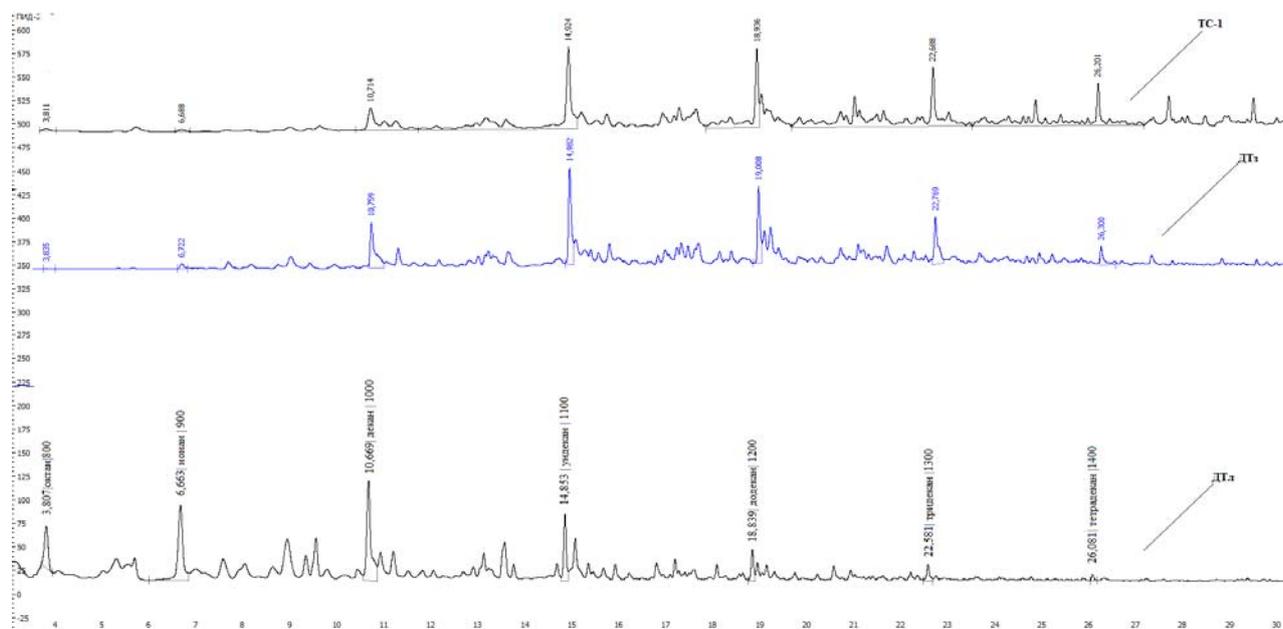


Рис. 7. Хроматограммы газовых фаз над ДТ марок «Летнее» и «Зимнее» и топливом для реактивных двигателей марки ТС-1. Объем газовых фаз 100 мл, деление потока 1:200

Исследование ГФ над НП среднестиллятных фракций нефти показало, что хроматограммы ГФ над керосинами и ДТ имеют схожий компонентный состав (рис. 7). Причем присутствуют также как и в случае ГФ над НП бензиновой фракции нефти только ЛОС из группы алканов от октана (C₈) до тетрадекана (C₁₄).

На хроматограммах ГФ над дизельными топливами при комнатной температуре (рис. 7) в отличие от хроматограмм жидких проб (рис. 8) отсутствуют пики изопреноидных алканов (2, 6, 10-триметилпентадекан, пристан и фитан), присутствие которых является главным критерием при отнесении компонентного состава к ДТ [8]. Высококипящие алканы изопреноидного строения при комнатной температуре не переходят в газообразное агрегатное состояние. Чтобы в газовой фазе ДТ присутствовали тяжелые изопреноиды, анализируемые смеси дизельных топлив до отбора газовых фаз над ними необходимо предварительно разогреть до температуры не менее 200 °С [6].

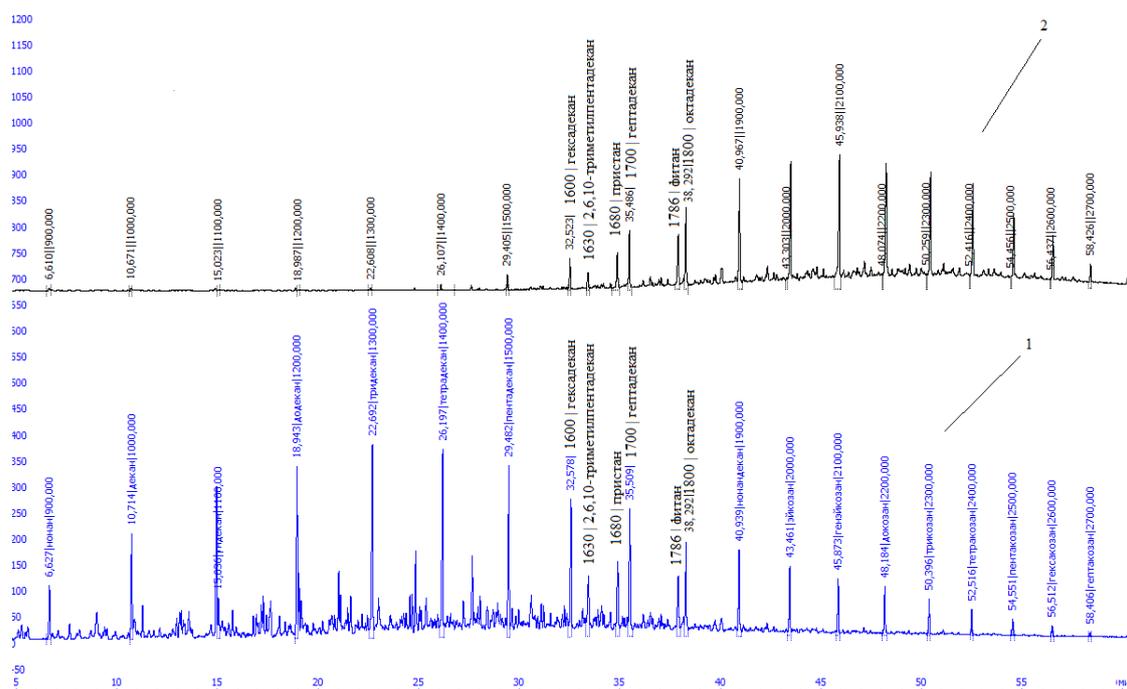


Рис. 8. Хроматограмма жидкой пробы ДТ марки «Летнее» нативного (кривая 1) и после термообработки (кривая 2) [1]

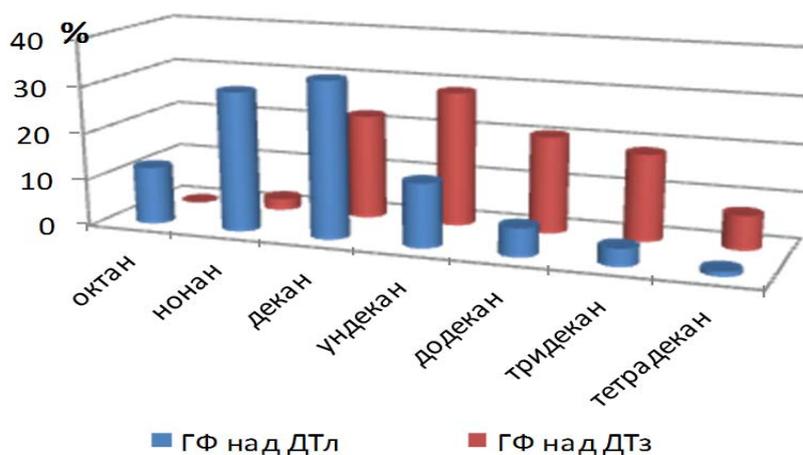


Рис. 9. Газовая фаза над ДТ марок «Зимнее» и «Летнее»

Анализ ГФ над дизельными топливами марок «Зимнее» и «Летнее» показал, что распределение в ней алканов (рис. 9) отличается от распределения алканов в газовых фазах как над нативным бензином, так и над бензином после его выгорания (рис. 6). При этом в ГФ над ДТл преобладают алканы с максимальным количеством декана, а ГФ над ДТз состоит в основном из смеси высококипящих летучих алканов, в которой максимальную концентрацию имеет ундекан (рис. 9).

Следует отметить, что в ГФ после температурного воздействия на ДТ значительно снижается содержание легких алканов (октана и нонана) и наблюдается перераспределение алканов в сторону увеличения содержания алканов с числом атомов углерода 11, в случае ДТл (рис. 10) и 12, в случае ДТз.

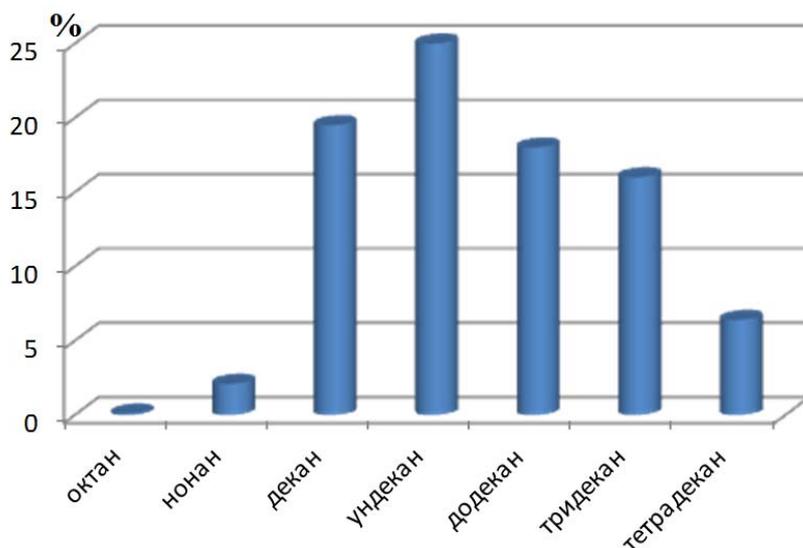


Рис. 10. Содержание алканов в газовой фазе над ДТ марки «Летнее» после температурного воздействия

При количественной обработке хроматограмм ГФ над НП типа керосинов, в частности над уайт-спиритом (рис. 11), оказалось, что соотношение площадей алканов в газовых фазах над ними отличается от соотношения площадей алканов в ГФ над ДТ.

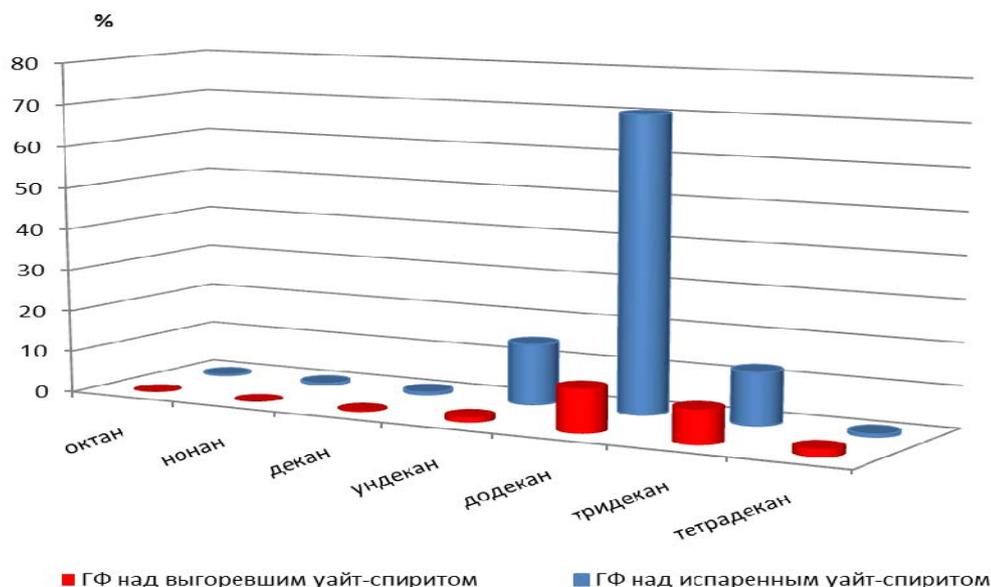


Рис. 11. Содержание алканов в ГФ над уайт-спиритом после испарения и после термического воздействия. Объект-носитель – гипсокартон

После температурного воздействия в ГФ над уайт-спиритом в смеси алканов преобладает додекан, а алканы от октана до декана практически отсутствуют в отличие от ГФ над ДТ, в которых декан присутствует в значительном количестве как в нативных ДТ, так и после температурного воздействия на ДТ

Таким образом, для определения типа НП по компонентному составу газовых фаз над ними, достаточно оценить характер распределения легких алканов от C_8 до C_{10} , а также определить алкан, содержание которого максимально. Так, если в ГФ преобладает ундекан или додекан, а содержание октана и нонана минимальное, то такой НП, вероятней всего, является ДТл или ДТз соответственно. Если после термической обработки НП в ГФ преобладают додекан и тридекан, а легкие алканы от октана до декана практически отсутствуют, то НП следует относить либо к топливу для реактивных двигателей (марок ТС), либо к уайт-спиритам или бытовым керосинам. Если в ГФ над НП в группе алканов преобладают легкие алканы (от октана до декана), а алканы от ундекана (C_{11}) до тетрадекана (C_{14}) практически отсутствуют, то такой НП следует отнести к НП бензиновой фракции нефти.

Кроме того, дополнительным критерием при дифференциации НП может служить характер распределения аренов в ГФ над НП, особенно, если это относится к смеси НП разных фракций нефти. Так, в ГФ над уайт-спиритом в основном определяются толуол и арены из групп МАБ, в ГФ над ДТ-арены из групп ДАБ и ТМБ, а в ГФ над НП бензиновой фракции нефти, в частности над выгоревшими бензинами, преобладающими оказываются арены из группы ДМБ (рис. 12).

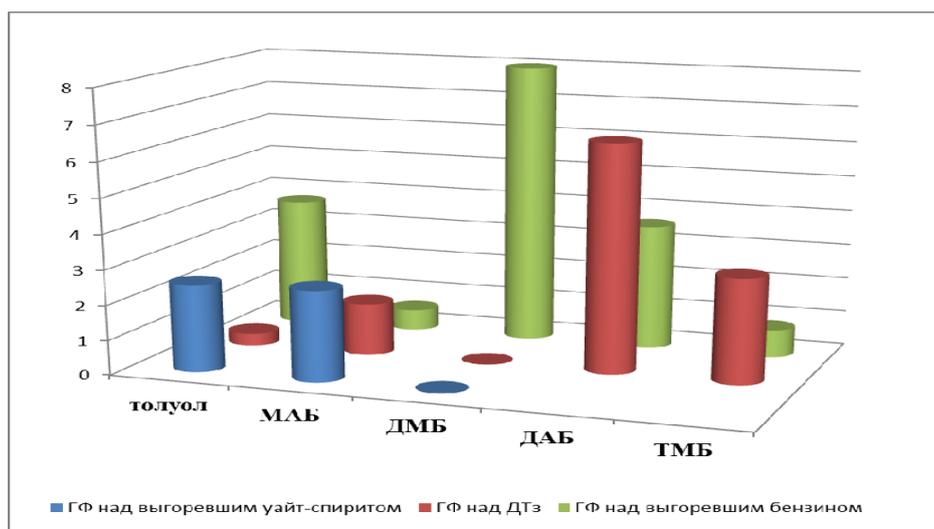


Рис. 12. Сравнение группового состава аренов в газовых фазах над НП разных фракций нефти

Таким образом, оценка характера распределения алканов и аренов в составе ГФ над НП методом ГЖХ позволит определять тип НП при минимальных затратах времени на подготовку проб и хроматографическое разделение анализируемых смесей на компоненты, что повысит качество проведения экспертных исследований поджогов с применением ЛВЖ и ГЖ.

Литература

1. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Яценко Л.А. Обнаружение и установление состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при поджогах: метод. пособие. М.: ВНИИПО, 2010. 90 с.
2. ГОСТ Р 52406-2005. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
3. Forensic Chemistry, 2/E Suzanne Bell, West Virginia University. 2013. Prentice Hall. 648 p.

4. ГОСТ Р ИСО 16000. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД. 2007. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».

5. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и ГХ анализом на капиллярных колонках. Ч. 1. Отбор проб методом прокачки. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».

6. Хафизов Ф.Ш., Краснов А.В. Давление насыщенных паров для нефтепродуктов // Электронный науч. журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 3. Уфимский гос. нефтяной техн. ун-т. URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 12.12.2016).

7. Монахов В.Т. Показатели пожарной опасности веществ. Анализ и предсказание. Газы и жидкости. Справочные данные о пожарной опасности веществ и материалов. М., 2007. Прилож. 2.

8. Яценко Л.А. Критерии дифференциации светлых нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии. Расследование пожаров: сб. статей. М.: ВНИИПО. Вып. 2. 2007. С. 180–193.

