

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СЛЕДОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ АИ-92 И АИ-95 МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕИВАНИЯ

Н.Р. Казакова;

И.А. Кизунов;

А.В. Башаричев, кандидат технических наук.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Рассмотрена возможность идентификации бензинов АИ-92 и АИ-95, находящихся в пористой среде с учетом временного фактора и процессов биodeградации с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания.

Ключевые слова: идентификация, автомобильные бензины марок АИ-92, АИ-95, спектроскопия комбинационного рассеивания

IDENTIFICATION MARKS OF MOTOR GASOLINE AI-92 AND AI-95 BY THE METHOD OF SPECTROSCOPY OF RAMAN SCATTERING

N.R. Kazakova; I.A. Kizunov; A.V. Basharichev.

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

The possibility of identification of gasoline AI-92 and AI-95, located in a porous medium with consideration of the time factor and biodegradation using spectroscopy of Raman scattering.

Keywords: identification, motor gasoline AI-92, AI-95, Raman spectroscopy

Автомобильные бензины А-92 [1] и АИ-95 [2] являются одними из самых распространенных топлив в современной транспортной отрасли. Ежегодно в России потребляется 94,4 млн т нефтяного эквивалента [3].

Бензин представляет собой смесь углеводородов, состоящих в основном из предельных 25–61 %, непредельных 13–45 %, нафтеновых 9–71 %, ароматических 4–16 % углеводородов. Так же в состав бензина могут входить примеси – серо-, азот- и кислородсодержащих соединений [4].

Основная опасность данных веществ заключается в их низкой температуре вспышки, высокой удельной теплоте сгорания, а также значительной токсичности. При аварийных ситуациях на объектах производства и транспортировки бензинов возможно возникновение пожаров, приводящих к человеческим жертвам и серьезному материальному ущербу. Кроме того, данные вещества достаточно часто используются в качестве инициаторов горения при поджогах. Известно, что при пожарах и авариях данные вещества вступают в контакт с окружающей средой, что делает затруднительной их точную идентификацию.

Целью настоящего исследования была проверка возможности установления вида топлива, находящегося в пористой среде, с учетом временного фактора методом спектроскопии комбинационного рассеивания (КР-спектроскопии или рамановской спектроскопии).

В 1928 г. Раман Сэр Чандрасехара Венката (индийский физик) открыл явление неупругого рассеяния света. Излучение, рассеиваемое молекулами, содержит фотоны той же частоты, что и падающее излучение, а также некоторое количество фотонов с измененной или смещенной частотой. Спектроскопический процесс измерения этих смещенных фотонов был назван в честь Сэра Рамана, само изменение частоты известно как «Эффект Рамана» (Рамановский эффект), а излучение со смещенными частотами называют «Рамановским

излучением». К концу 1930-х гг. рамановская или комбинационная спектроскопия стала основным методом неразрушающего химического анализа.

В рамановской спектроскопии образец облучается монохроматическим светом (источником обычно является лазер). Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как Рэлеевское рассеяние. Тем не менее, некоторое количество излучения, рассеянного образцом, примерно один фотон из миллиона (0,0001 %), будет иметь частоту, смещенную по отношению к частоте исходного излучения лазера.

Как показано на рис. 1 (диаграмма энергетических состояний), молекула в невозбужденном состоянии находится на основном нижнем уровне (основное колебательное и электронное состояние). Электрическое поле лазера повышает энергию системы до нестабильного состояния, индуцируя поляризацию химических групп. Поляризованное состояние не является истинным энергетическим состоянием и называется «виртуальным состоянием». Релаксация из виртуального состояния происходит почти немедленно и в основном происходит возвращение в основное состояние. Этот процесс и является Рэлеевским рассеянием. Релаксация на первый колебательный уровень возбуждения называется Стокс-Раман сдвигом (Stokes-Raman shift). Стокс-Раман рассеяние имеет более низкую энергию (более высокую длину волны), чем излучение лазера. Большинство систем имеют часть единиц (молекул), изначально находящихся в возбужденном колебательном состоянии. При рамановском рассеянии такие молекулы переходят из возбужденного колебательного уровня на основной энергетический уровень, и в результате появляется излучение более высокой энергии (более короткой длины волны), чем излучение лазера. Такой тип рассеяния называется анти-Стокс-Раман сдвигом (anti-Stokes-Raman scatter) и на диаграмме не показан.

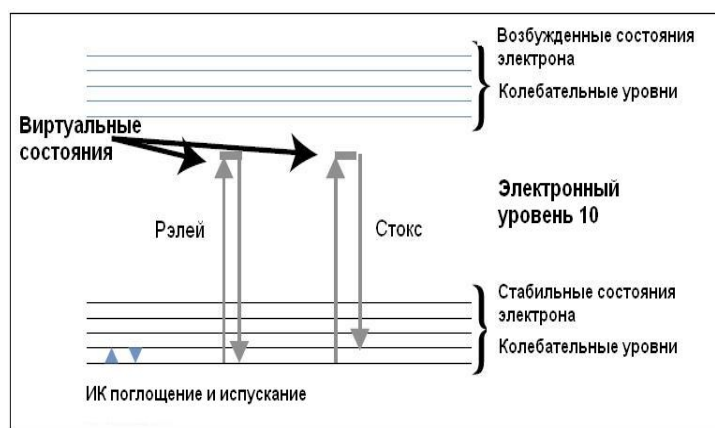


Рис. 1. Диаграмма энергетических состояний

Колебательные состояния, исследуемые в Раман-спектроскопии, являются такими же, что и в ИК-спектроскопии. Поэтому Раман-спектроскопия очень похожа на метод ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (ИК-Фурье спектроскопия). Раман- и ИК-Фурье спектроскопия являются, по сути, комплементарными, взаимно дополняющими методами. Колебания, которые сильно проявляются в ИК-спектре (сильные диполи), обычно слабо проявляются в Раман-спектре. В тоже время, неполярные функциональные группы, дающие очень интенсивные Рамановские полосы, как правило, дают слабые ИК (инфракрасные) сигналы.

Например, колебания гидроксильных, карбонильных групп или аминогрупп очень сильно проявляются в ИК-спектре и очень слабы в Раман-спектре. Однако, двойные и тройные углерод-углерод связи и симметричные колебания ароматических групп очень сильны в Раман-спектре. В связи с этим Рамановская спектроскопия используется не только

как отдельный метод, но и в сочетании с ИК-Фурье спектроскопией для получения наиболее полного представления о природе образца.

Рамановская спектроскопия – метод, основанный на рассеянии света, поэтому все, что требуется для сбора спектра – это направить падающий луч точно на образец, а затем собрать рассеянный свет.

Толщина образца не вызывает проблем для Раман-спектроскопии (в отличие от ИК-спектроскопии при анализе образцов на пропускание), также окружающая атмосфера вносит незначительный вклад в Раман-спектры. Поэтому не требуется вакуумирование или осушка кюветного отделения для образцов. Стекло, вода, и пластиковая упаковка сами по себе имеют очень слабые рамановские спектры, что еще более упрощает использование метода. Часто образцы можно анализировать прямо в стеклянной бутылке или пластиковом пакете, не открывая упаковку и без риска загрязнения. Водные растворы готовы для анализа, не требуется удалять воду для анализа растворенного образца, а поскольку атмосферная влажность не играет роли, нет необходимости продувать спектрометр.

Более того, не существует двух молекул, которые имеют одинаковые Рамановские спектры, а интенсивность рассеянного света связана с количеством вещества. Это позволяет просто получать как количественную, так и качественную информацию об образце, дает возможность интерпретировать спектр, пользоваться библиотекой спектров, обрабатывать данные с применением компьютерных методов количественного анализа.

Рамановская спектроскопия – это неразрушающий метод анализа. Нет необходимости растворять твердые тела, прессовать таблетки, прижимать образец к оптическим элементам или иным образом менять физическую или химическую структуру образца. Таким образом, рамановская спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как кристалличность, фазовые переходы и полиморфные состояния. Отсутствие пробоподготовки приводит к отсутствию необходимости очистки подложек и держателей, а также отсутствию перекрестного загрязнения.

Рамановская спектроскопия имеет несколько дополнительных преимуществ по сравнению с другими колебательными методами, поскольку спектральный диапазон не зависит от изучаемых колебательных особенностей. Другие колебательные методы требуют набора частот, который напрямую соответствует изучаемым частотам. Рамановская спектроскопия является наилучшим выбором для исследователей, поскольку работает в широком диапазоне от УФ (ультрафиолетовой) до ближней ИК области, позволяя выбрать наиболее удобный диапазон для данного образца и получения наилучших результатов. Рамановская спектроскопия позволяет изучать колебательные состояния, связанные с частотами в дальней инфракрасной области, которые трудно изучать другими методами. Раман-микроскопы имеют пространственное разрешение лучше 1 мкм, раман-спектрометры работают с волоконной оптикой, позволяя получать информацию о колебательных состояниях в диапазоне длин волн от 2 до 100 мкм. Получение таких результатов с использованием собственных частот является почти неразрешимой задачей, но Раман делает это легко [5].

Применение на практике рамановской или комбинационной спектроскопии возможно с помощью нанолaborатории ИНТЕГРА-спектра.

На кафедрах Физики и теплотехники и Пожарной безопасности технологических процессов Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России производится исследование компонентов горючих сред с помощью КР-спектроскопии на установке N-Tegra Spectra.

В ходе исследования идентифицировались спектры индивидуальных веществ, которые затем помещались в пористую среду на заданное время. Далее проводилась их повторная идентификация. Исследования проводились при использовании лазера с длиной волны 540 нм [6].

В ходе исследования были получены спектры бензинов АИ-92 и АИ-95 (рис. 1 и 2) на слюдяной подложке.

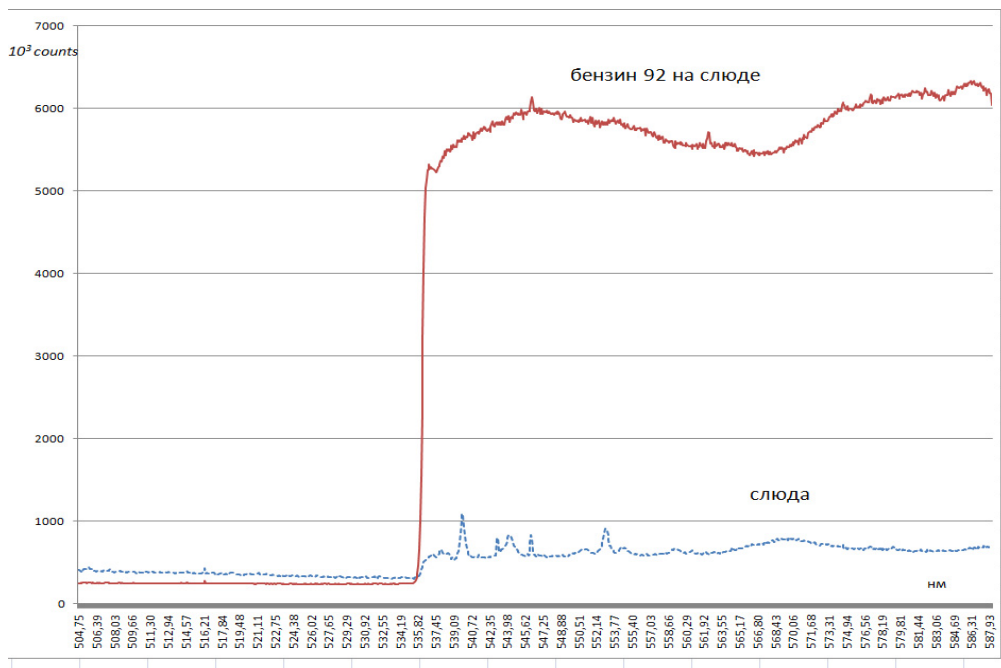


Рис. 1. КР-спектры бензина А-92 на слюдяной подложке и слюды

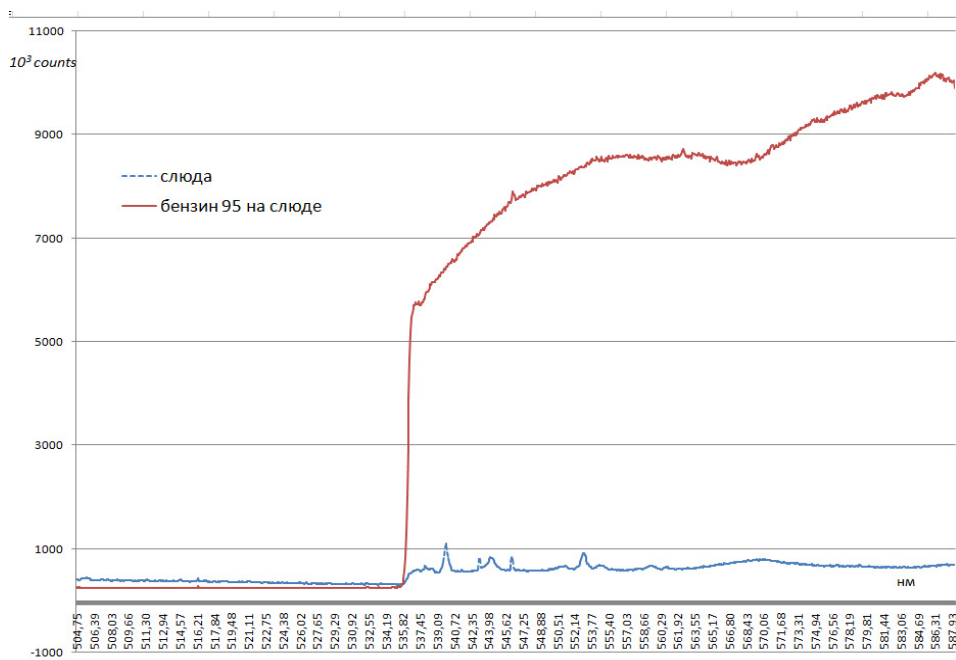


Рис. 2. КР-спектры бензина АИ-95 на слюдяной подложке и слюды

Из рис. 1, 2 видно, что бензины имеют абсолютно разные КР-спектры и характеристические пики, а также различную интенсивность.

При помещении образцов бензинов АИ-92 и АИ-95 в пористую среду (фильтровальную бумагу) были получены спектры, которые позволяют идентифицировать данные вещества по характеристическим пикам (рис. 3, 4).

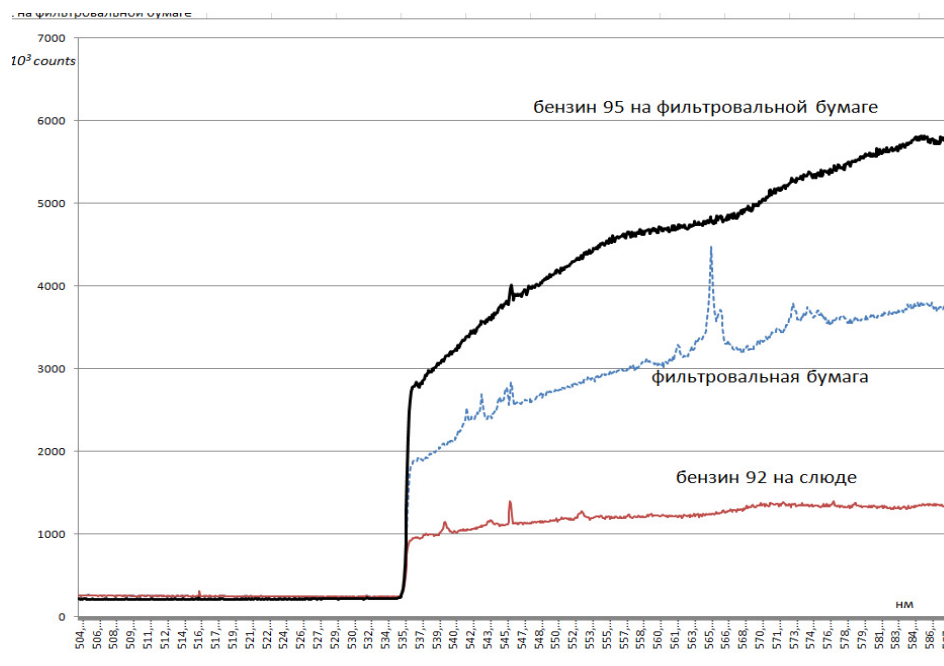


Рис. 3. КР-спектры бензина АИ-92 на слюдяной подложке и на фильтровальной бумаге

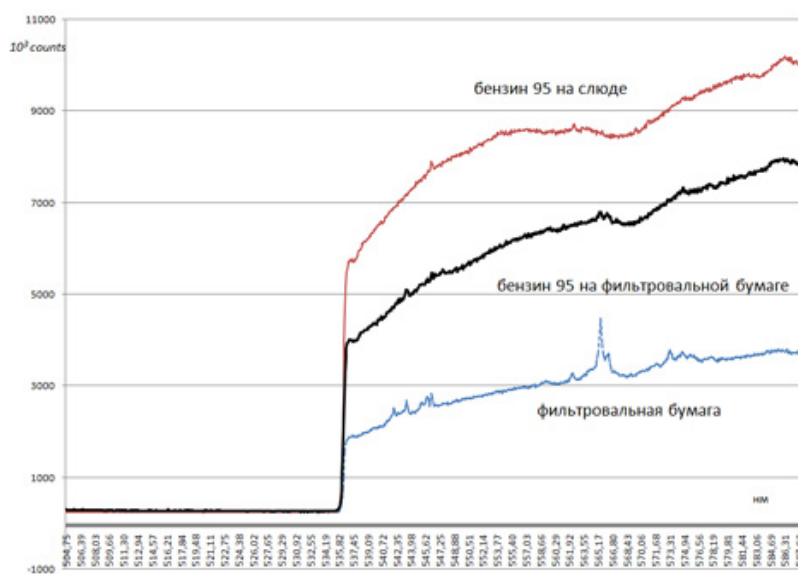


Рис. 4. КР-спектры бензина АИ-95 на слюдяной подложке и на фильтровальной бумаге

Так же проводилось исследование следов бензина АИ-92 и АИ-95 в пористой среде с последующей их идентификацией методом КР-спектроскопии при использовании лазера с длиной волны 650 нм (рис. 5, 6) [7].

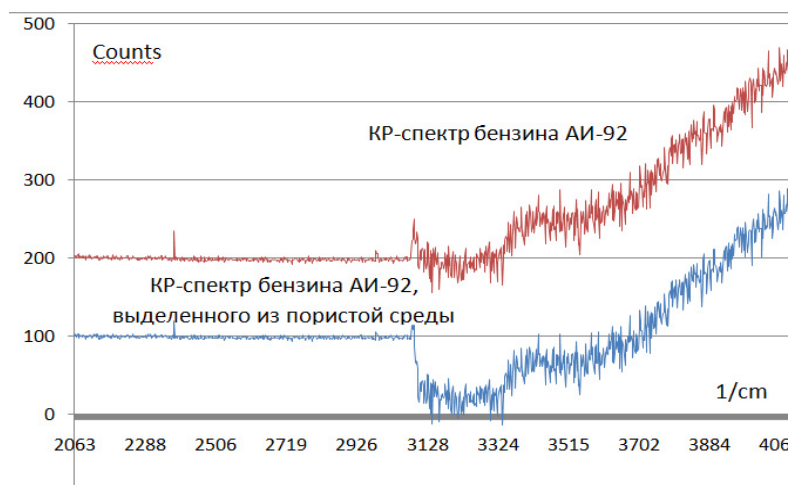


Рис. 5. КР-спектры бензина АИ-92

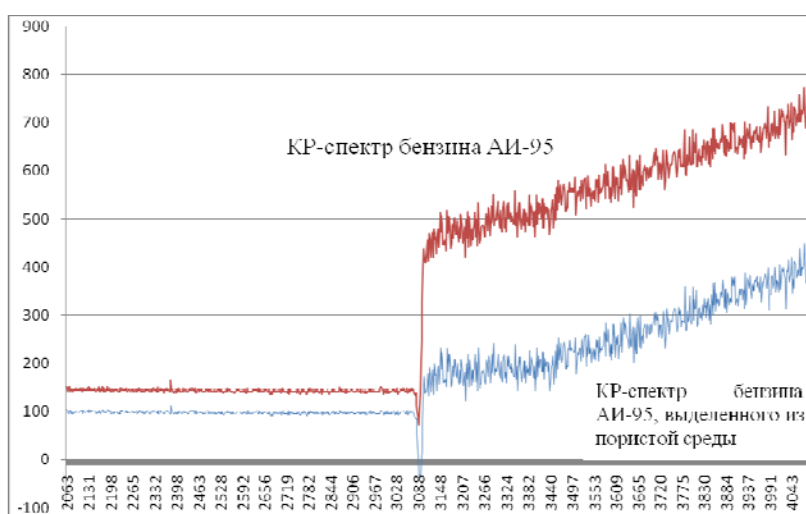


Рис. 6. КР-спектры бензина АИ-95

Выявленные в ходе исследования характеристические пики бензина АИ-92 и АИ-95 в пористой среде оказались идентичными КР-спектрам исходного продукта, что говорит о возможности точной идентификации нефтепродуктов в зонах чрезвычайных ситуаций.

Таким образом, с помощью КР-спектроскопии возможна точная и достоверная идентификация нефтепродуктов.

Литература

1. ТУ 38.001165-97. Бензины автомобильные экспортные.
2. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://www.docs.cntd.ru> (дата обращения: 01.02.2014).
3. Сколько бензина потребляется в России: разнообразие оценок // Тематическое сообщество «Энергоэффективность и Энергосбережение». URL: <http://solex-un.ru/energo/reviews/avtomobilnyu-transport/obzor-1> (дата обращения 05.02.2014).
4. tez CAR: информационный сайт об автомобилях. URL: http://tezcar.ru/gsm_benz.html (дата обращения: 05.02.2014).
5. INTERTECH Corporation. URL: www.intertech-corp.ru (дата обращения: 05.02.2014).
6. NTEGRA SPECTRA. Atomic Force Microscopy, Confocal Raman / Fluorescence Microscopy, Scanning Near-Field Optical Microscopy, Tip Enhanced Raman Scattering.
7. Модуль обработки изображений Image Analysis P9: справ. руководство. Зеленоград: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2011.