

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

**Н.Р. Казакова;**

**А.В. Иванов, кандидат технических наук;**

**Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор;**

**И.Л. Скрипник, кандидат технических наук, доцент.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Приведены результаты исследования следов автомобильных бензинов спустя 21 сутки после нанесения методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Показана возможность идентификации следов нефтепродуктов спустя длительные промежутки времени.

*Ключевые слова:* бензины, атомно-силовая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния

## IDENTIFICATION OF MOTOR GASOLINE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY

N.P. Kazakova; A.V. Ivanov; G.K. Ivakhnyuk; I.L. Skripnick.

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

The results of the study of traces of motor gasoline after 21 days after the application of the methods of atomic force microscopy and Raman spectroscopy. Demonstrated the possibility identifying traces of oil after long periods of time.

*Keywords:* gasoline, atomic force spectroscopy, raman spectroscopy

Ежегодно в мире производится 11,7 млн т автомобильных бензинов. Негативным последствием интенсификации нефтедобычи является загрязнение природной среды нефтью и продуктами ее переработки, и, как следствие, образование горючей среды на объектах нефтегазового комплекса. При этом важную роль играет быстрое и достоверное определение источников выбросов углеводородных энергоносителей [1].

Проблема идентификации вида нефтепродуктов при обеспечении промышленной безопасности возникает при мониторинге трубопроводного транспорта нефтепродуктов, обнаружении аварийных разливов, проведении экспертных мероприятий на месте пожара или аварии.

Аварии, связанные с розливом нефтепродуктов, происходят достаточно часто, некоторые из них могут приводить к человеческим жертвам и серьезному материальному ущербу. В связи с этим важную роль играет ликвидация данных аварий в оперативном режиме, что осложняется зачастую невозможностью определения источников утечек в кратчайшее время.

Существуют различные методы идентификации нефтепродуктов. Трудности исследования таких сложных объектов, как товарные нефтепродукты, определяются рядом обстоятельств, среди которых доминирующее место занимает трансформация их компонентов вследствие деградации под воздействием различных факторов.

Изучение привнесений товарных нефтепродуктов основывается обычно на использовании различных хроматографических и спектральных методов анализа как

по отдельности, так и в различных сочетаниях. При этом в первую очередь внимание уделяется органической составляющей объектов. Но поскольку углеводородные компоненты нефти и нефтепродуктов подвержены временным параметрам и процессам биодegradации, применяемые методики не всегда являются эффективными и достоверными. Данная проблема определила направление исследования [2].

Целью исследования являлось определение возможности идентификации автомобильных бензинов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) спустя определенные промежутки времени.

Аналогичные исследования проводились для определения вида нефти и керосина при поиске источника загрязнения при транспортировке водными видами транспорта. В работе [3] показано, что одной из проблем идентификации характеристических спектров являлось явление флуоресценции, которая была частично решена очисткой проб нефти и нефтепродуктов с помощью растворенного активированного угля (рис. 1).

Учитывая возможные проблемы идентификации, при постановке эксперимента применялась КР-спектроскопия в сочетании с атомно-силовой микроскопией (АСМ). При применении методов КР-спектроскопии и АСМ их важным преимуществом, по сравнению с остальными методами идентификации, является практически полное отсутствие процесса пробоподготовки.

В качестве исследуемых объектов использовались автомобильные бензины АИ-92 и АИ-95, полученные на автомобильных заправках ООО «ПТК – Сервис», которые наносились на слюду и высушивались при температуре 20 °С в естественных условиях. Исследования проводились на установке NTEGRA Spectra с использованием зеленого лазера с длиной волны 532 нм и временем экспозиции 3 с [4].

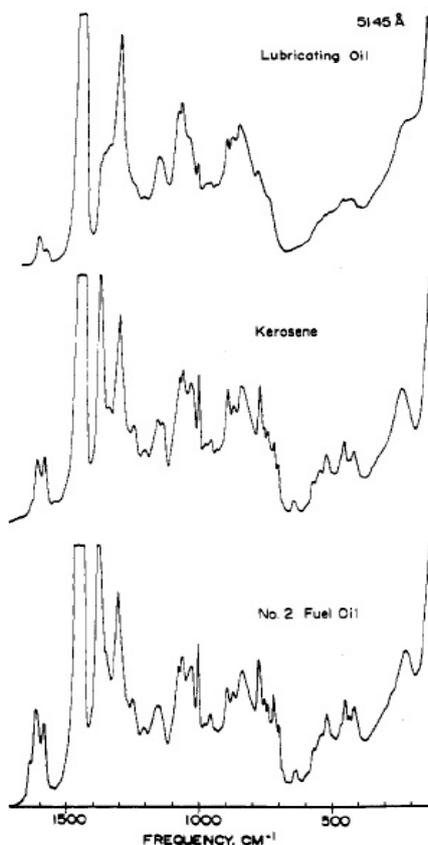


Рис. 1. КР-спектры нефти и керосина (Argon Laser) по результатам исследования [2]

КР-спектры бензинов АИ-92 [5] и АИ-95 [6] представлены на рис. 2. Данные исследования методом АСМ и анализ поверхности образцов представлены на рис. 3, 4. На образцах размерами 15x15 мкм максимальных разброс по рельефу не превышает 25 нм

для следов бензина АИ-92 и 45 нм для следов бензина АИ-95. КР-спектры образцов также практически не различимы.

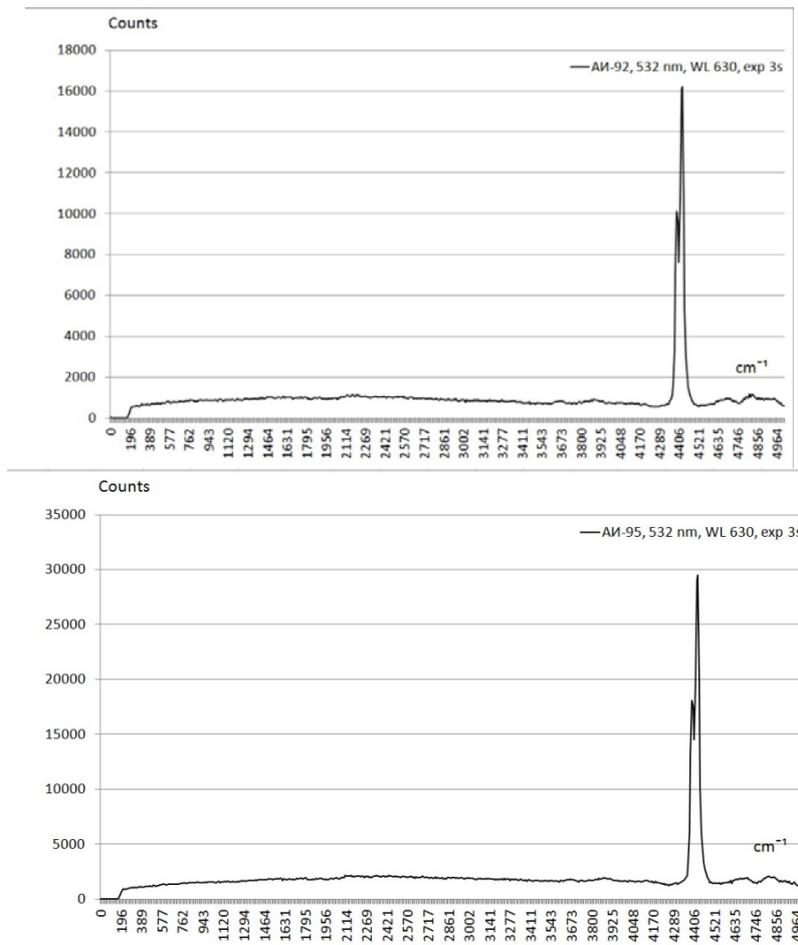


Рис. 2. КР-спектры следов бензинов АИ-92 и АИ-95 на слюде спустя 5 ч

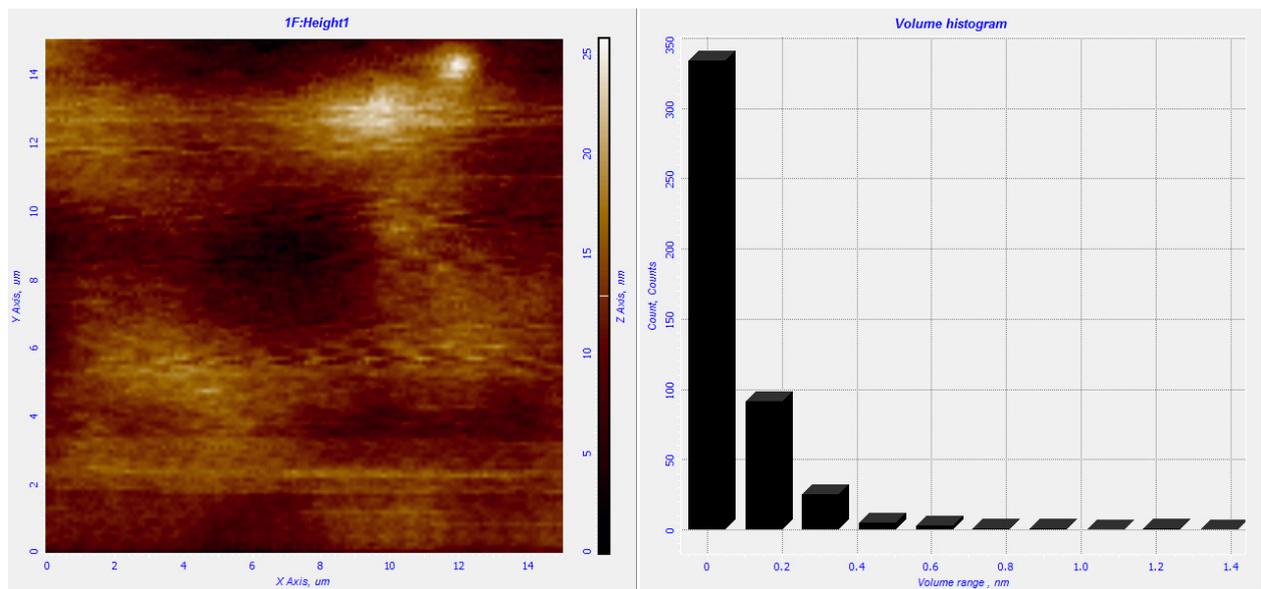


Рис. 3. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-92 на слюде спустя 5 ч

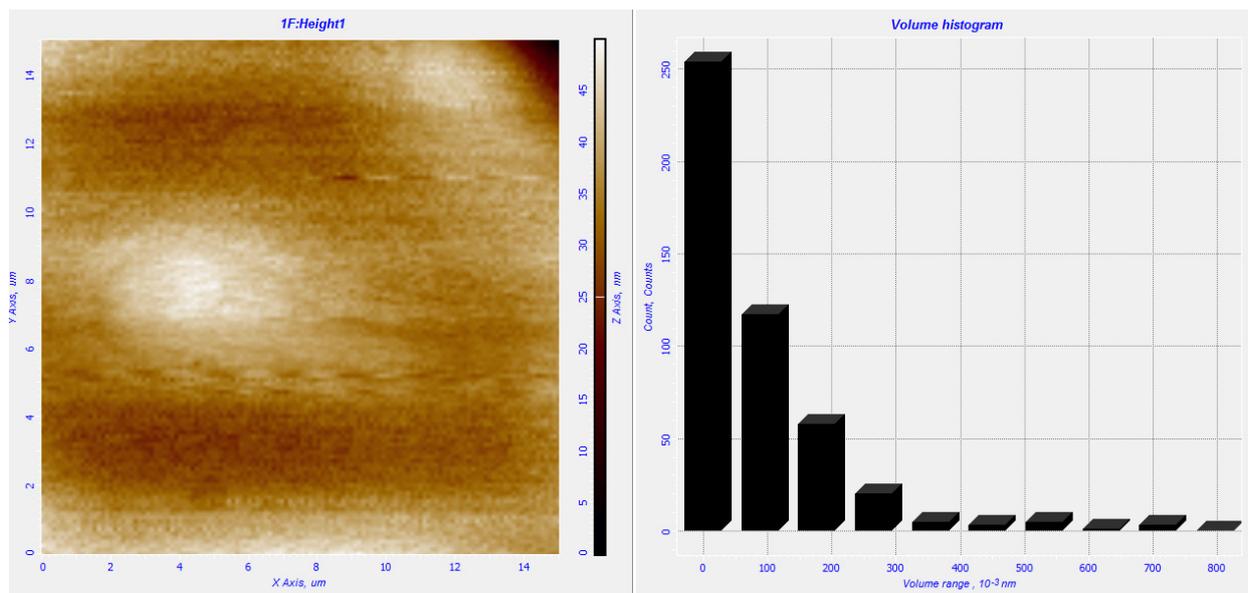


Рис. 4. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-92 на слюде спустя 5 ч

На рис. 5 представлены КР-спектры бензинов АИ-92 и АИ-95 через 5 дней после нанесения [7]. Спектры имеют различия в диапазоне  $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и  $4600\text{--}4900\text{ см}^{-1}$ .

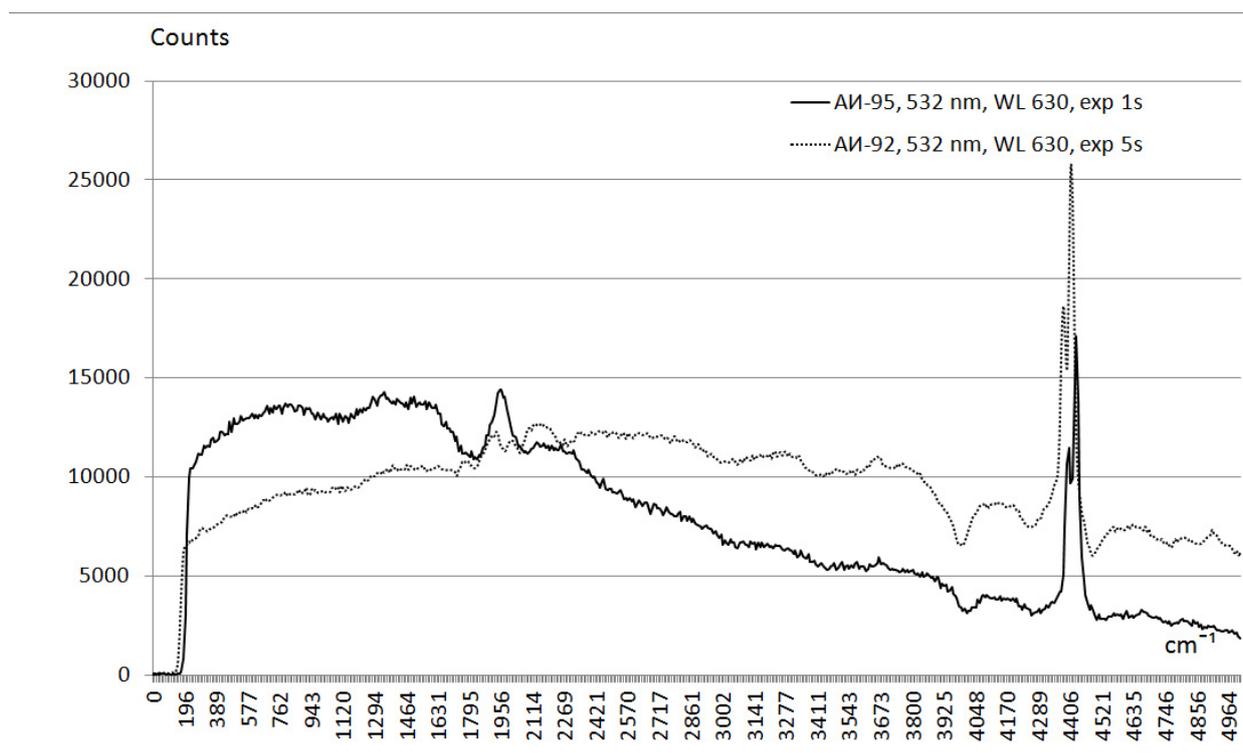


Рис. 5. КР-спектры следов бензинов АИ-92 и АИ-95 на слюде спустя 5 ч

На рис. 6, 7 представлены результаты исследования следов АИ-92 и АИ-95 методом АСМ через 5 дней после нанесения. При анализе топографии можно сделать вывод о том, что следы бензина АИ-92 распределяются на подложке более равномерно, чем следы бензина АИ-95.

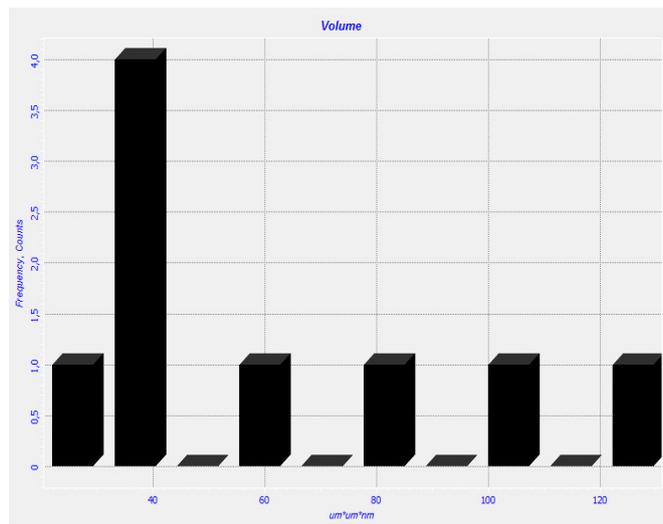
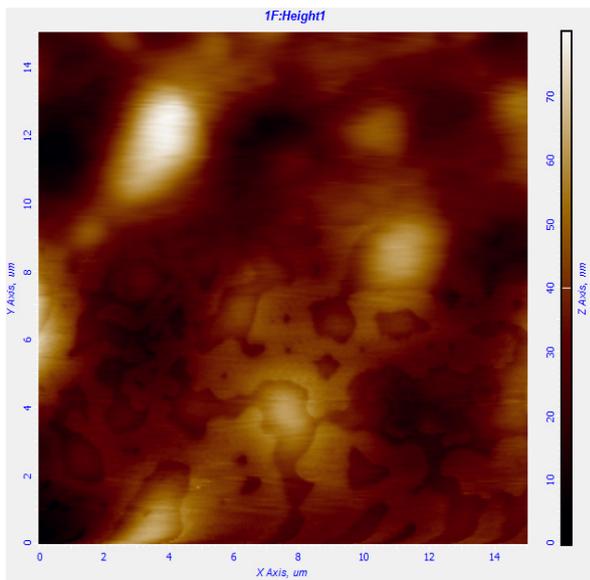


Рис. 6. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-92 на слюде спустя 5 дней

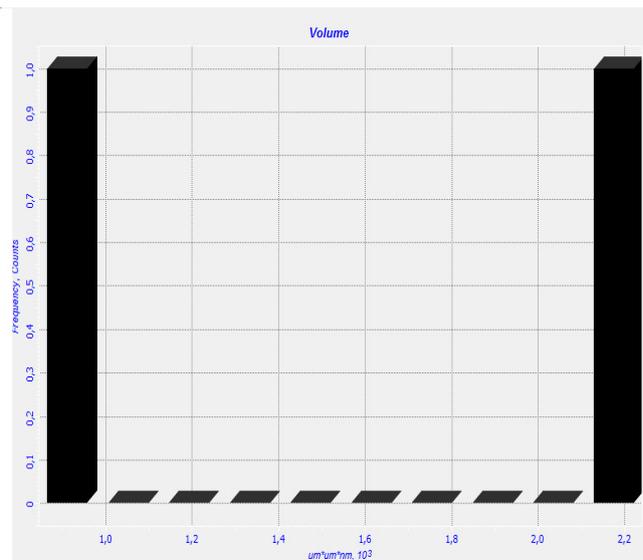
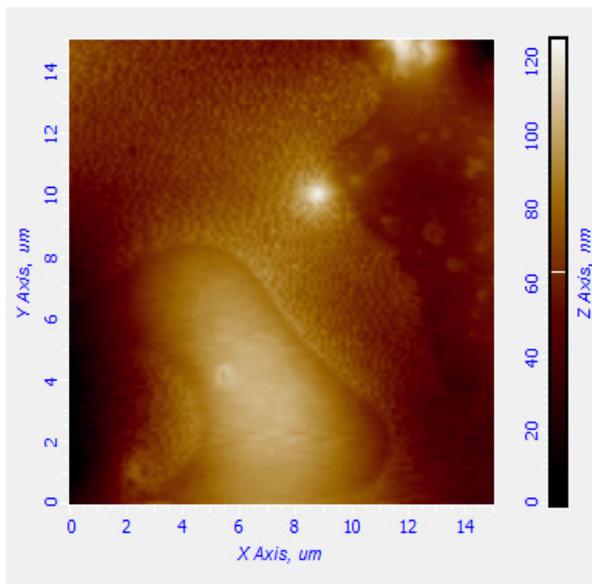


Рис. 7. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-95 на слюде спустя 5 дней

При исследовании следов бензинов спустя 21 сутки можно сделать вывод об аналогичном различии КР-спектров бензинов АИ-92 и АИ-95. При этом топография следов АИ-92 становится более однородной, в то время как следы АИ-95 имеют резко дифференцированный характер (рис. 8–10).

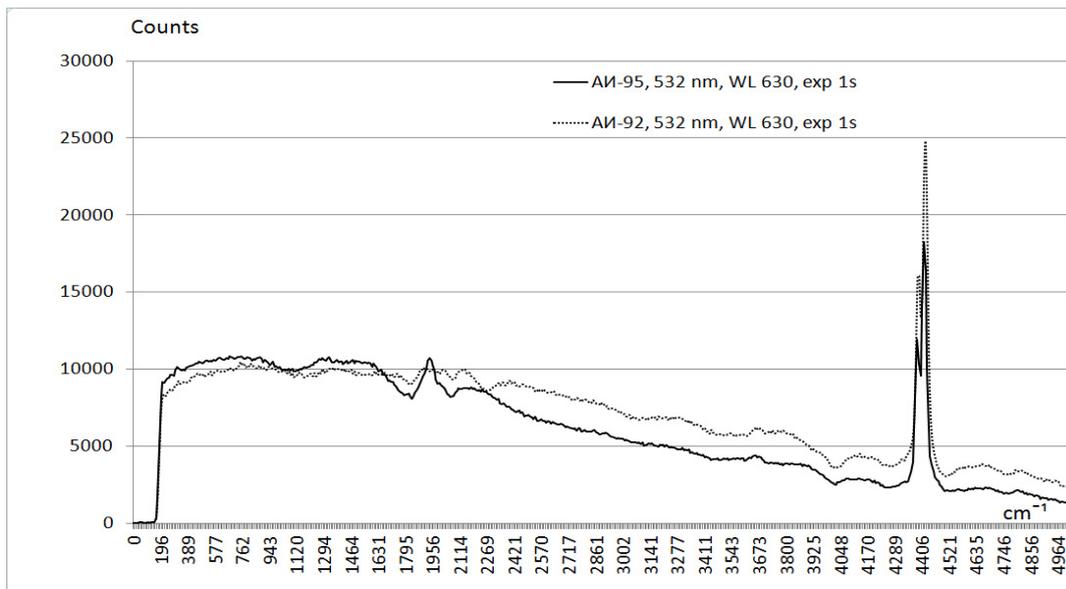


Рис. 8. КР-спектры следов бензинов АИ-92 и АИ-95 на слюде спустя 21 день

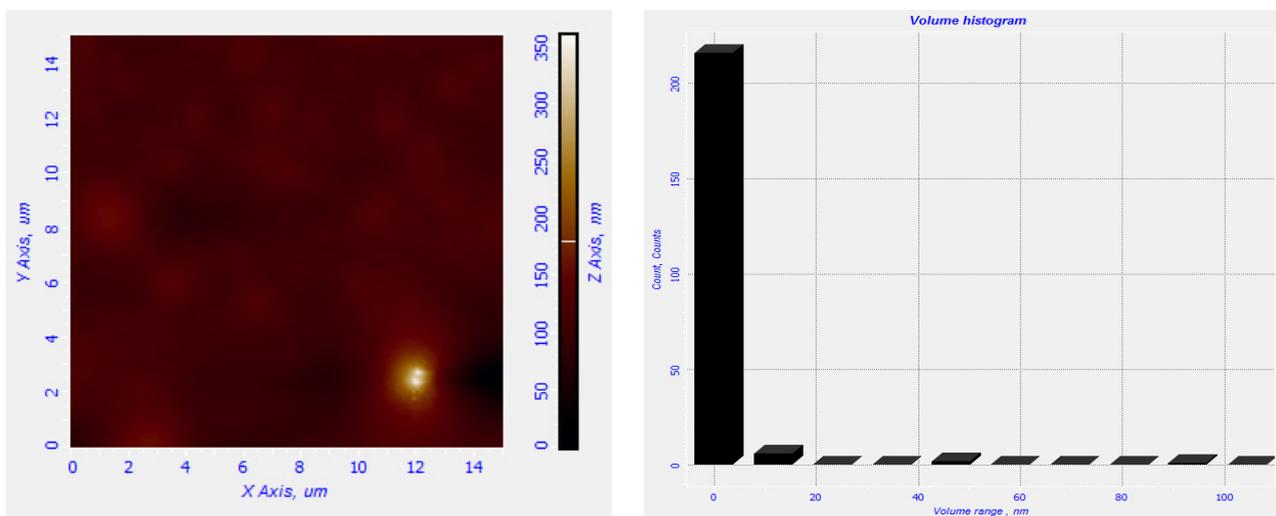


Рис. 9. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-92 на слюде спустя 21 день

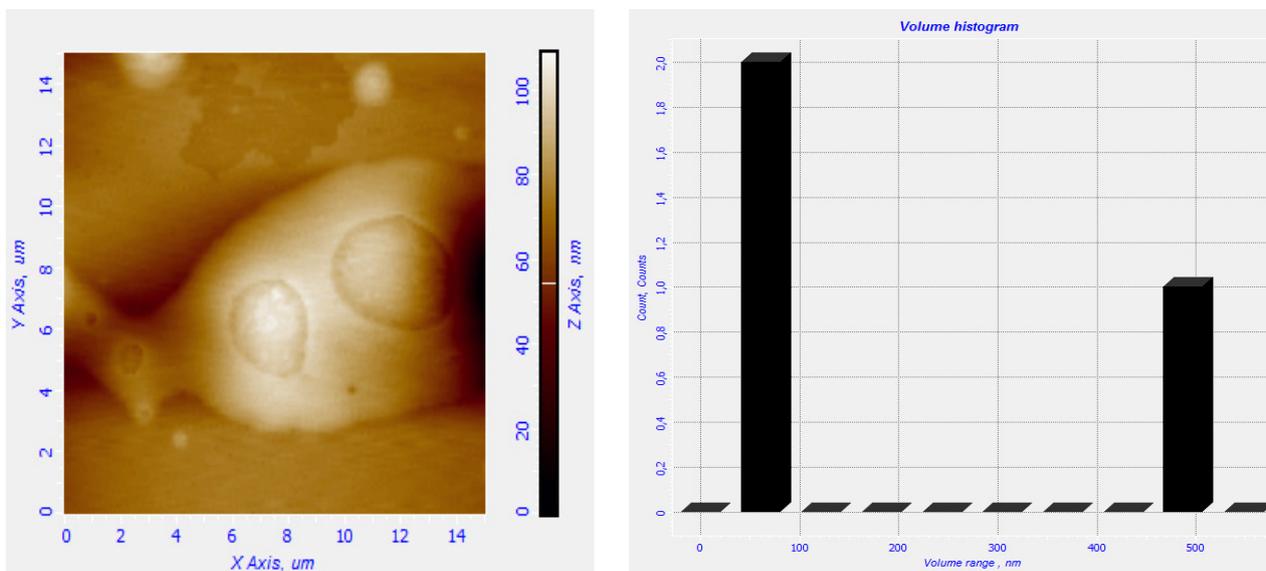


Рис. 10. Топография и анализ распределения объема следов бензинов АИ-95 на слюде спустя 21 день

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что автомобильные бензины АИ-92 и АИ-95 имеют не только разные КР-спектры, но и совершенно отличающуюся поверхностную картину следов бензинов на слюде. Можно предположить, что это связано с тем, что в данных видах бензина используются различные присадки.

Это говорит о возможности идентификации нефтепродуктов методом КР-спектроскопии спустя длительные промежутки времени с момента аварий или утечек.

На основании полученных данных возможно проведение аналитической оценки КР-спектров, что позволит с достаточной точностью определять вид нефтепродукта и время, в течение которого он находился в среде.

Таким образом, идентификация нефтепродуктов методом КР-спектроскопии, с применением анализа спектров, обеспечит идентификацию вида нефтепродуктов, времени и условий нахождения в среде, что позволит повысить достоверность оценок уровня пожарной безопасности при мониторинге объектов нефтегазового комплекса.

### **Литература**

1. База данных экономической статистики о странах мира, рынках и компаниях. URL: <http://www.statinfo.biz/> (дата обращения: 05.04.2015).
2. James G. Speight. Handbook of Petroleum Analysis. Wiley, 2001.
3. Ahmadjian Mark, Brown Chris W. Petroleum Identification by Laser Raman Spectroscopy // Analytical Chemistry. 1976. July. Vol. 48. № 8.
4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004.
5. ТУ 38.001165–97. Бензины автомобильные экспортные // Первый машиностроительный портал: информ.-поисковая система. URL: <http://www.lbm.ru> (дата обращения: 10.02.2014).
6. ГОСТ 2084–77. Бензины автомобильные. Технические условия // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://www.docs.cntd.ru> (дата обращения: 10.02.2014).
7. Модуль обработки изображений Image Analysis P9. Справочное руководство. Зеленоград: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2011.