

Identification of Gasoline in Altered Mixture with Diesel Fuel

V. Rudniev*, O. Kliuiev, O. Uhrovetskyi

Hon. Prof. M.S. Bokarius Kharkiv Research Institute of Forensic Examinations, Zolochivska Str., 8a, Kharkiv, 61172, Ukraine; *e-mail: vasiliiy.rudniev@gmail.com

Received: April 24, 2019; Accepted: September 09, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.102-112

The methodological approach to identification of gasoline with an admixture of diesel fuel was presented. The approach involves using of gas chromatography–mass-spectrometry analysis of altered mixture. An algorithm of gas chromatography profile treatment includes analysis of extracted ion chromatogram for searching of polyaromatic hydrocarbons with 2 to 4 aromatic ring, mostly naphthalene, anthracene, phenanthrene and pyrene derivatives. The complex of specified components can be used as indicator of gasoline presence in mixture in the case if its chromatographic profile by total ion chromatogram is typical for diesel fuel. Obtained results show in common high similarity of chromatographic profile of altered diesel fuel and gasoline with small admixture (0.25 vol.%) of diesel fuel. A wrong identification results may be obtained without taking into account presence of pointed polyaromatic hydrocarbons. Such complex cannot be found entirely in pure diesel fuel in initial or altered state because its components are below or about of limit of detection. Determined limit of detection for polyaromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene) is 1.8-2.2 µg/ml.

Keywords: weathering of gasoline, classification, LOD, PAHs, diesel fuel admixture, GC-MS, retention index

Ідентифікація бензинів у змінених сумішах з дизельним паливом

В. Руднєв, О. Ключєв, О. Угровецький

Харківський науково-дослідний інститут судових експертиз ім. М.С. Бокариуса, вул. Золочівська, 8а, м. Харків, 61172, Україна; *e-mail: vasiliiy.rudniev@gmail.com

Надійшла: 19 квітня 2019 р; Прийнята: 02 вересня 2019 р

DOI: 10.17721/moca.2019.102-112

Запропоновано методологічний підхід до аналізу зміненого бензину з домішками дизельного палива методом ГХ/МС. Алгоритм аналізу хроматографічного профілю передбачає пошук піків поліароматичних вуглеводнів (ПАВ) з конденсованими ароматичними циклами від 2 до 4 для встановлення загальної картини хроматографічного розділення за повним іонним током, специфічної для дизельного палива. У роботі проаналізовані особливості мас-спектрів ПАВ, у порівнянні зі спектрами аліфатичних вуглеводнів. Зазначено, що вказані компоненти ПАВ знаходяться на межі виявлення або не визначаються у складі дизельних палив. Показана динаміка зміни хроматографічного профілю модельного зразку автомобільного бензину з домішкою дизельного палива у кількості 0.25 об.% при випарюванні. Проілюстровано, що вихідний склад модельної суміші характеризується слідовим вмістом висококиплячих n-алканів (з вуглецевим ланцюгом більше 13 атомів вуглецю), а хроматограма цієї ж суміші, зміненої під час випаровування, подібна до дизельного палива.

Ключові слова: випаровування бензину, класифікація, межа виявлення, поліароматичні вуглеводні, домішки дизельного палива, газова хроматографія-маспектрометрія, індекс утримання

Криміналістичні дослідження нафтопродуктів, що перетерпіли суттєвих змін у своєму компонентному складі за рахунок природнього випаровування, спрямовані на виявлення залишків легкозаймистих та горючих рідин у вмісті різноманітних предметів-носіїв або поверхонь – пляшок, банок, каністр та ін. На відміну від дослідження вихідних нафтопродуктів, якісний аналіз їх змінених похідних є набагато складнішим

та викликає труднощі, пов'язані із різною динамікою змін та впливом зовнішніх факторів [1].

Найбільш розповсюдженим інструментальним методом дослідження об'єктів, що містять змінені легкозаймисті та горючі рідини, є газова хроматомаспектрометрія (ГХ-МС), що дозволяє отримувати найбільш повну інформацію щодо індивідуальних складників багатоконпонентних об'єктів. Враховуючи це, організацією ASTM

International (American Society for Testing and Materials) розроблено та впроваджено низку стандартів з пробопідготовки й аналізу залишків легкозаймистих та горючих рідин (Ignitable Liquid Residues), а також запропоновано їх класифікаційну схему, базуючись на методі ГХ-МС [1-3]. Основним підходом для ідентифікації виду зміненого нафтопродукту є візуальна оцінка хроматографічного профілю (хроматографічної картини) за повним іонним током (Total Ion Chromatogram – TIC). Виявлення вмісту ряду компонентів можливе при аналізі за окремими характеристичними іонами (Extracted Ion Chromatogram – EIC) [4]. Ідентифікація отриманих профілів здійснюється з використанням або власноручно зібраної лабораторної колекції, або інших загальноновживаних джерел інформації, наприклад, відкритої бази даних [5].

Окрім візуальної оцінки хроматограм, також застосовуються підходи, що включають хемометричні методи [6-9]. Однією з важливих ознак при аналізі змінених бензинів методом ГХ/МС є наявність характеристичного комплексу ароматичних вуглеводнів, а також інших компонентів із низько- та середньотемпературного діапазону кипіння [10, 11]. Поряд з розв'язанням класифікаційних завдань, для змінених нафтопродуктів вирішуються й питання їх ідентифікації [12]. Велика увага приділяється пробовідбору горючих сумішей з предметів різного походження, а також впливу на результати аналізу речовин, які екстрагуються одночасно з нафтопродуктами [13].

Використання бібліотек хроматографічних даних є ефективним та потужним способом ідентифікації та класифікації виду зміненого нафтопродукту. У випадку дослідження суміші декількох нафтопродуктів (якнайменш – двох) їх класифікація за вказаним підходом більш складна через широкий діапазон варіювання складу та брак бази даних їх профілів. При цьому досі залишається нерозкритим питання якісного аналізу змінених сумішей двох видів палива різного діапазону кипіння, у яких один з компонентів присутній у вигляді домішки та не впливає істотно на експлуатаційні характеристики іншого компоненту. До таких об'єктів відноситься бензин із домішкою дизельного палива. Враховуючи високу леткість бензину та низьку – дизельного палива, при випаровуванні їх суміші можливі кардинальні зміни хроматографічного профілю із втратою ознак бензину, що може призвести до хибної класифікації нафтопродуктів.

Метою даної роботи є виявлення та ідентифікація основних компонентів, що є первинними ознаками належності зміненого нафтопродукту до суміші на основі бензину та дизельного палива, диференціюючи об'єкт аналізу від зміненого дизельного палива за даними ГХ-МС.

Експериментальна частина

Пробопідготовка зразків. Підготовка проб бензинів з домішкою дизельного палива проводилася наступним чином: по 20 мл суміші товарного автомобільного бензину із додаванням домішки дизельного палива у кількості 0.25 % за об'ємом (температура кінця кипіння суміші не перевищувала 210 °С). Отримані таким чином модельні зразки залишалися для випарювання у лабораторії при температурі від 18 до 21 °С. Витримування вказаних сумішей (позначені цифрами від 1 до 5) здійснювалось протягом 1, 5, 10, 20 та 30 діб, відповідно. Після досягнення граничного терміну випаровування на дні кожної чашки спостерігався залишок у вигляді маслянистої плівки, від якої відчувався слабкий запах нафтопродуктів. Залишок змивали до візуально повного розчинення діетиловим ефіром (3 мл). Змив (1.5 мл) переносився до скляної віали й зберігався у холодильнику при температурі 6 °С. Перед проведенням досліджень проба доводилася до кімнатної температури. Додатковий контроль повноти змиву діетиловим ефіром не здійснювався. Використання діетилового ефіру при дослідженні змінених нафтопродуктів обумовлено його високою леткістю, що полегшує концентрування та випарювання при необхідності. Аналогічні дослідження проведено з вихідною незміненою сумішшю бензин-дизельне паливо (проба 0) та дизельним паливом (проба 6).

Очистка змивів від важких металів та інших неорганічних сполук не проводилася через низький вплив таких сполук на результати досліджень та відсутність суворо рекомендованих вказівок очистки у діючих підходах з аналізу змінених нафтопродуктів.

Вибір співвідношення зразків для приготування модельних сумішей. Вміст дизельного палива (0.25 об.%) було визначено експериментально, як близький до граничного значення, при якому температура кипіння суміші перевищує максимальне значення 210 °С [14]. Також при збільшенні вмісту дизельного палива можливо очікувати підвищення об'ємного залишку в колбі після википання, встановлене цим самим стандартом на рівні не більше 2 % за об'ємом. Для контролю можливостей запропонованого методу при варіюванні вихідних концентрацій дизельного палива було проведено паралельне дослідження чотирьох проб модельних зразків, які піддавалися випарюванню протягом шести діб та містили 0.1, 0.25, 0.5 об.% дизельного палива.

Інформація про вихідні зразки. Бензин та дизельне паливо були придбані на автозаправній станції м.Харкова. Заявлені реалізатором марки бензину та дизельного палива – відповідно А-95–Євро5 та ДП-Л-Євро5 [14, 15]. Для встановлення характеристик фракційного та компонентного складу обраних зразків бензину та дизельного палива були проведені відповідні дослідження (табл. 1, 2).

Таблиця 1. Показники фракційного та компонентного складу зразка бензину.

Густина (15 °C), кг/м ³	Склад фракцій при різних температурах випарювання, об. %			Температура кипіння, °C		Залишок після перегонки, об. %
	70°C	100°C	150°C	початок	кінець	
740	34	52	86	43	194	1.4

Таблиця 2. Показники фракційного та компонентного складу зразка дизельного палива.

Густина (15°C), кг/м ³	Склад фракцій при різних температурах випарювання, об. %		Температура, °C	
	250°C	350°C	початку кипіння	відгону 95 об. %
829	41	94	172	357

Апаратура та матеріали. Діетиловий ефір (чда); скляні віали об'ємом 4 мл з непрозорого скла; газовий хроматограф з мас-селективним детектором Shimadzu GCMS-QP2020; гелій газоподібний (99.995%); мікрошприц (Shimadzu) від 1 до 10 мкл з ціною поділки 0.2 мкл; спектральні бази даних NIST 17 та Wiley (11th Edition)).

Оцінка метрологічних параметрів методики визначення ПАВ. Для розрахунку межі виявлення (LOD) хроматографічної методики використовувався стандартний підхід: $LOD = 3.3 \cdot \sigma / s$, де σ – стандартне відхилення відгуку функції, s – тангенс нахилу градувальності залежності [16]. Розрахунок проводився з використанням програмного забезпечення GCMS solution V 4.45 (Shimadzu corp). При побудові градувальності залежності (ГГ) застосовувався стандартний зразок (Sigma Aldrich).

Умови хроматографування: газ-носіє – гелій; швидкість потоку газу-носія – 1 мл/хв.; об'єм проби – 1 мкл для проб 1-5 та 0.2 мкл для проб 0, 6; поділ потоку – 1:50 для проб 1-5 та 1:500 для проб 0, 6, відповідно; іонізація – електронним ударом; енергія іонізації – 70 еВ; тривалість аналізу – 120 хв., температура випарника – 250 °C; температура інтерфейсу – 220 °C. Колонка: HP-5(30м x 0.25 мм x 0.5 мкм). Початкова температура колонки – 30 °C; ізотерма – 5 хв. з наступним нагрівом 3 °C/хв. до температури 200 °C та 5 °C/хв. до температури 270 °C.

Аналіз хроматограм проводився візуально у декількох режимах: у автоматичному (в режимі TIC) та в ручному режимі, за окремими компонентами в режимі TIC та EIC. При розшифруванні приймалися до уваги довідкові індекси утримання компонентів з бази даних NIST 17.

Результати та їх обговорення

Хроматографічні дослідження вихідних зразків та модельних сумішей. На хроматограмі вихідного зразку бензину були виявлені компоненти, що належать переважно н-алканам від C_3 до C_{14} , а також метилтретбутиловому ефіру (МТБЕ).

Концентраційний максимум – у діапазоні н-алканів від C_5 до C_7 . Висококиплячі компоненти відмічені у слідових кількостях. Вміст бензолу та ароматичних вуглеводнів склав 0.89 об. % та 34.2 об.%, відповідно. Присадки на основі заліза (фероцен), ароматичних амінів (N-метиланілін, ксилідини) при хроматографуванні не виявлені. Вода та сторонні механічні домішки за результатами зовнішнього огляду відсутні.

На хроматограмі вихідного зразку дизельного палива (проба 6) відмічені компоненти, що належать вуглеводням у діапазоні н-алканів від C_5 до C_{27} , основу яких складають н-алкани з концентраційним максимумом у діапазоні переважно від C_{10} до C_{15} . Найбільш висококиплячі та низькокиплячі компоненти відмічені у слідових кількостях. Хроматографічні піки метилових або етилових ефірів жирних кислот (компонентів біодизеля) відсутні.

У складі проби 0 (рис. 1) відмічені домішки ПАВ на основі нафталіну та його похідних на межі виявлення хроматографічної методики (табл. 3).

Хроматограма проби 1 (рис. 2) принципово відрізнялася від хроматограми вихідної суміші (проби 0). У її складі відмічена наявність піків ароматичних вуглеводнів з одним ароматичним кільцем та кількістю вуглецевих атомів 10 та вище, нафталіну та його похідних (переважно метилнафталінів), антрацену, фенантрени та їх похідних. Основна кількість піків компонентів відповідала часу утримання н-алканів у діапазоні від C_{12} до C_{28} , з концентраційним максимумом від C_{14} до C_{18} . У цілому, картина хроматографічного розподілення більш подібна до змінених дизельних палив, а не для бензинів (рис. 2), хоча ароматичні вуглеводні з одним та особливо двома ароматичними кільцями виявлялися навіть при автоматичному пошуку та переважали за відносною інтенсивністю над піками інших, більш важких ПАВ.

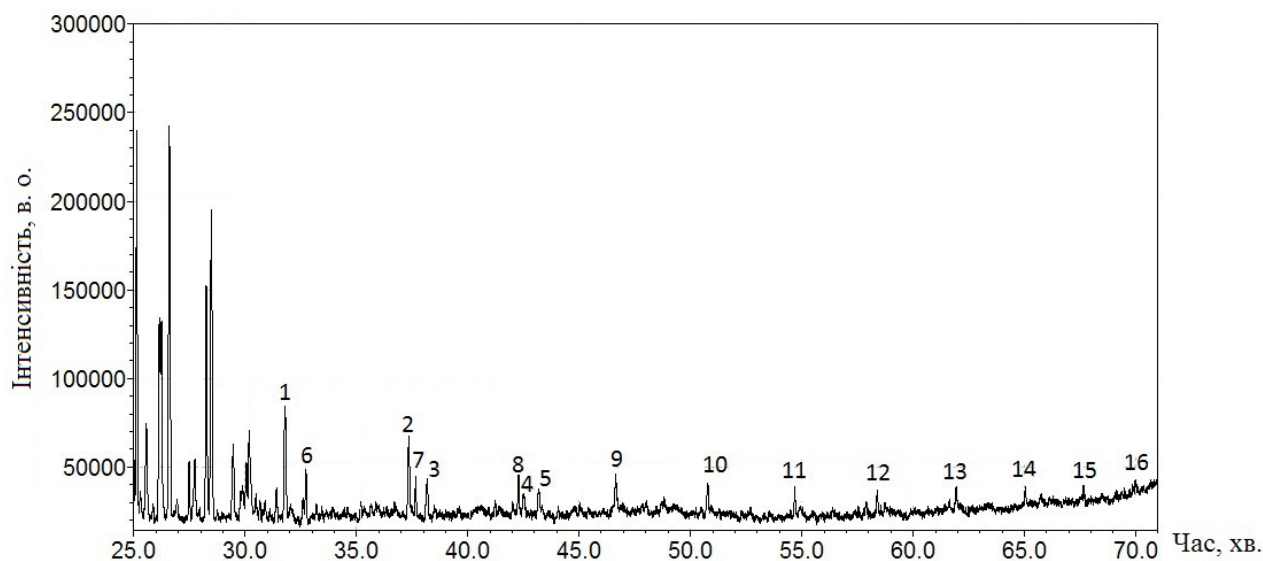


Рис. 1. Фрагмент ТІС проби 0 (1 – нафталін; 2, 3 – метилнафталіни; 4, 5 – диметилнафталіни; 6 – $n\text{-C}_{12}$ (тут і далі – позначення відповідного n -алкану); 7 – $n\text{-C}_{13}$; 8 – $n\text{-C}_{14}$; 9 – $n\text{-C}_{15}$; 10 – $n\text{-C}_{16}$; 11 – $n\text{-C}_{17}$; 12 – $n\text{-C}_{18}$; 13 – $n\text{-C}_{19}$; 14 – $n\text{-C}_{20}$; 15 – $n\text{-C}_{21}$; 16 – $n\text{-C}_{22}$).

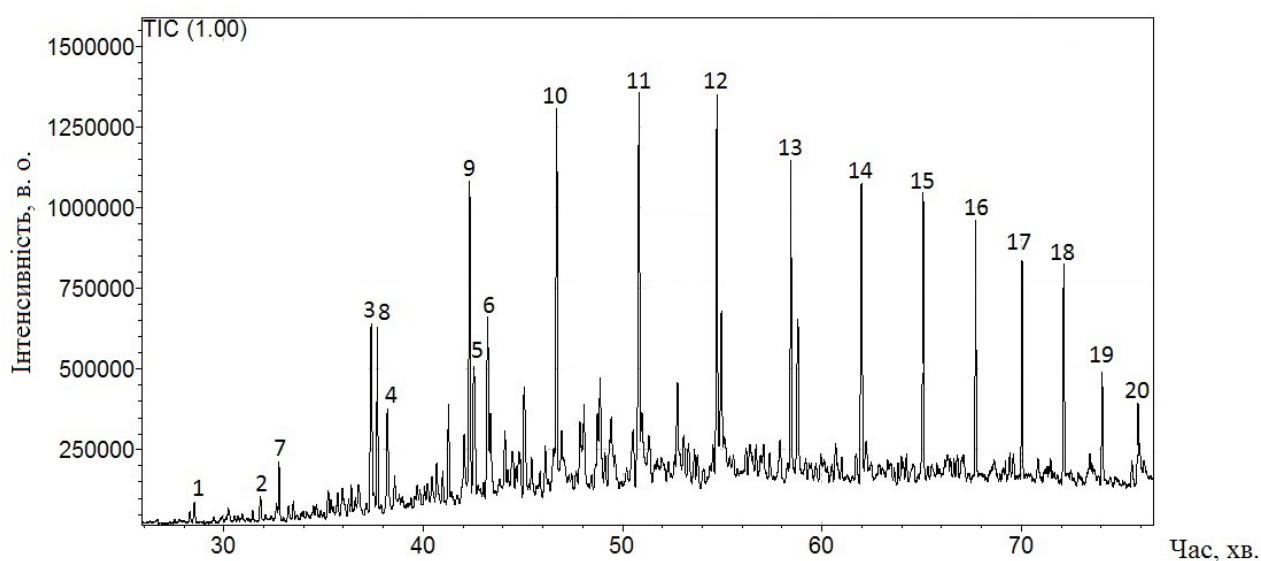


Рис. 2. Фрагмент хроматограми проби 1 за ТІС (1 – тетраметилбензол; 2 – нафталін; 3, 4 – метилнафталіни; 5, 6 – диметилнафталіни; 7 – $n\text{-C}_{12}$; 8 – $n\text{-C}_{13}$; 9 – $n\text{-C}_{14}$; 10 – $n\text{-C}_{15}$; 11 – $n\text{-C}_{16}$; 12 – $n\text{-C}_{17}$; 13 – $n\text{-C}_{18}$; 14 – $n\text{-C}_{19}$; 15 – $n\text{-C}_{20}$; 16 – $n\text{-C}_{21}$; 17 – $n\text{-C}_{22}$; 18 – $n\text{-C}_{23}$; 19 – $n\text{-C}_{24}$; 20 – $n\text{-C}_{25}$).

Таблиця 3. Метрологічні параметри хроматографічної методики визначення основних ПАВ, що входять до складу змінених сумішей.

Параметр	Нафталін	Фенантрен	Антрацен	Пірен
LOD, мкг/мл	2.0	1.8	2.2	1.9
Область лінійності, мкг/мл	5.1-15.2	4.8-14.4	4.7-14.1	4.7-14.0
RSD, %	8.0	8.1	14.1	6.5

Хроматографічний профіль проби 2 містив переважно н-алкани у діапазоні від C_{14} до C_{28} , при цьому пік н- C_{13} був відмічений на межі виявлення, а концентраційний максимум знаходився у діапазоні н-алканів від C_{16} до C_{22} . Ароматичні вуглеводні у складі проби 2 представлені переважно диметил-, триметил-, тетраметил- нафталінами та більш важкими ПАВ з трьома та чотирма ароматичними кільцями (рис. 3 – до н- C_{25} включно). У вигляді прямокутних областей показані основні діапазони елювання ряду більш важких ПАВ. Змінення хроматографічного профілю у бік більш важких компонентів є цілком очікуваним процесом, під час якого легші компоненти втрачаються за рахунок випаровування, що призводить до появи чіткішої картини розділення та інколи можливості розрізнати або виявляти важчі вуглеводні.

Особливості хроматографічного профілю змінених сумішей бензину з дизельним паливом. При аналізі отриманих хроматограм було підтверджено попереднє припущення щодо їх подібності до профілів зміненого дизельного палива. Це, вочевидь, пояснюється перерозподілом компонентів у бік більш важких (висококиплячих) сполук. Склад дизельного палива при випаровуванні змінюється менш інтенсивно, ніж бензину, через значно меншу летючість. При цьому на хроматограми дизельного палива ознаки вихідного об'єкта зберігаються довше, ніж для бензину, хроматографічний профіль якого змінюється глибоко та інтенсивно. До компонентів бензину, які є найбільш

стабільними при довготривалому випаровуванні, належать переважно висококиплячі ароматичні вуглеводні, насамперед – поліароматичні, але їх хроматографічні піки мають суттєво меншу інтенсивність відносно компонентів дизельного палива, отже не можуть «конкурувати» з ними на одній хроматограмі. Це слід пояснити низьким вмістом ПАВ у складі бензинів, обумовленим різницею в їх температурних діапазонах кипіння. Таким чином, при випаровуванні сумішей на основі бензину з незначними домішками дизельного палива логічно спостерігати картину хроматографічного профілю, специфічну для змінених дизельних палив (рис. 2,3).

На хроматограмі проби 3 вуглеводні з двома конденсованими ароматичними кільцями до диметилпохідних включно спостерігаються на межі виявлення, а основну частину ПАВ складають триметил-, тетраметилнафталіни, фенантрен, антрацен та їх похідні. Відносна інтенсивність піків ароматичних вуглеводнів з чотирма конденсованими ароматичними кільцями (зокрема, пірену) у порівнянні з іншими ароматичними вуглеводнями дещо збільшена, аніж у пробі 2. Хроматографічний профіль містить піки переважно н-алканів у діапазоні від C_{15} до C_{29} . Пік н- C_{14} відмічений на межі виявлення; концентраційний максимум н-алканів – від C_{17} до C_{20} (рис. 4). Загальний напрямок зміни хроматографічної картини розподілу н-алканів відповідає зсуву ПАВ у бік важчих вуглеводнів.

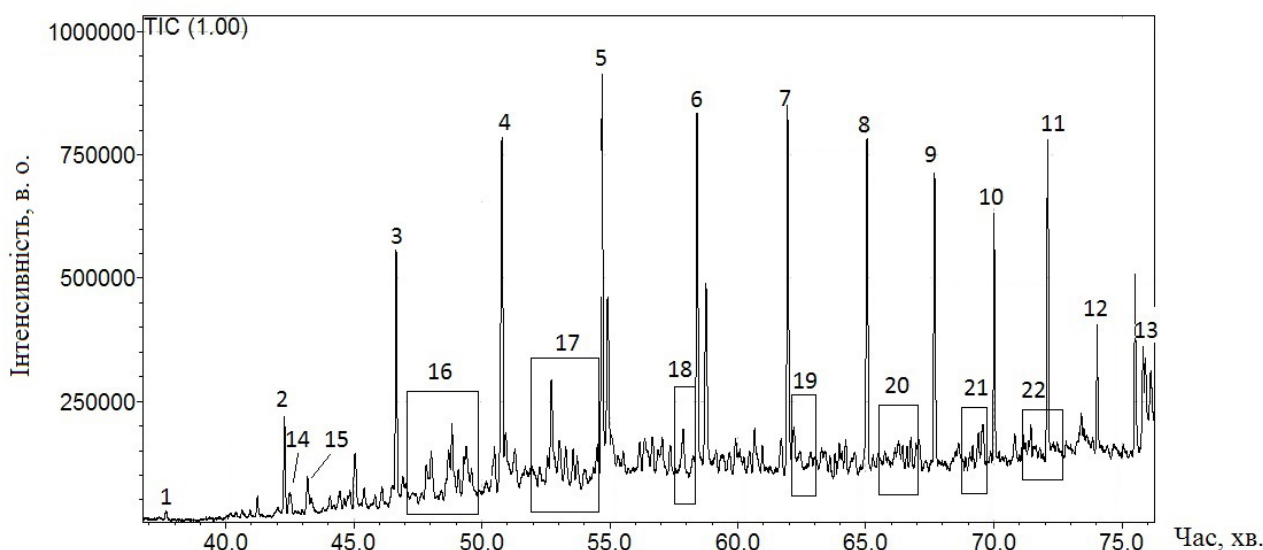


Рис. 3. Фрагмент хроматограми проби 2 за ТІС (1 – н- C_{13} ; 2 – н- C_{14} ; 3 – н- C_{15} ; 4 – н- C_{16} ; 5 – н- C_{17} ; 6 – н- C_{18} ; 7 – н- C_{19} ; 8 – н- C_{20} ; 9 – н- C_{21} ; 10 – н- C_{22} ; 11 – н- C_{23} (ймовірно, сумісно з іншим компонентом); 12 – н- C_{24} ; 13 – н- C_{25} ; 14, 15 – диметилнафталіни; 16 – в значній мірі триметилнафталіни; 17 – тетраметилнафталіни; 18 – антрацен та фенантрен; 19 – метилантрацени та метилфенантрени; 20 – диметилантрацени та диметилфенантрени; 21 – триметилантрацени та триметилфенантрени; 22 – тетраметилантрацени та тетраметилфенантрени (на межі виявлення).

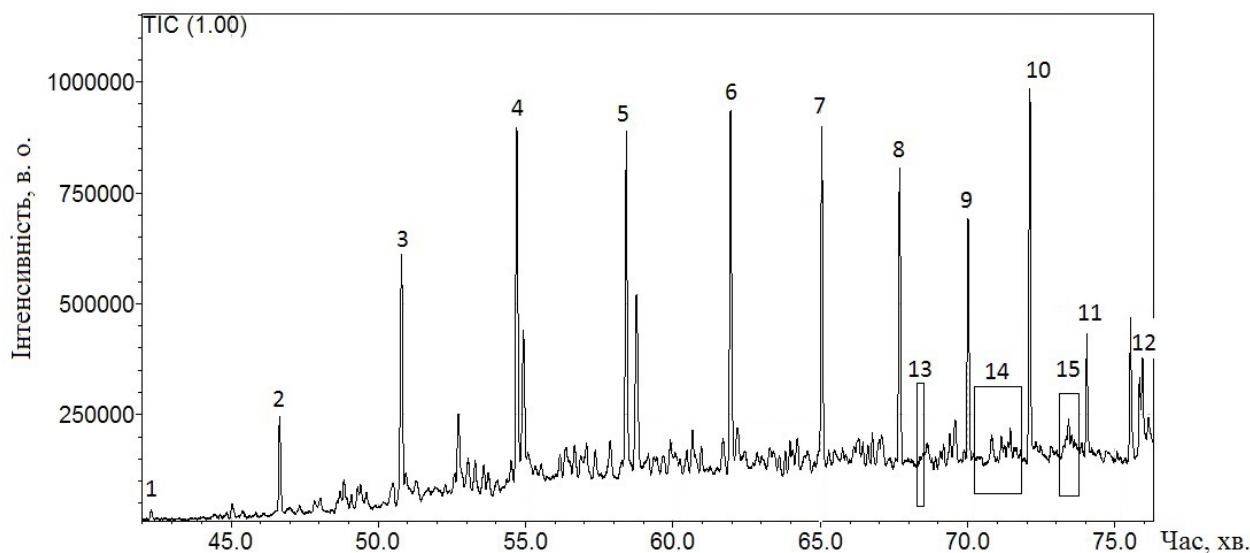


Рис. 4. Фрагмент хроматограми проби 3 за ТІС, де: 1 – $n\text{-C}_{14}$; 2 – $n\text{-C}_{15}$; 3 – $n\text{-C}_{16}$; 4 – $n\text{-C}_{17}$; 5 – $n\text{-C}_{18}$; 6 – $n\text{-C}_{19}$; 7 – $n\text{-C}_{20}$; 8 – $n\text{-C}_{21}$; 9 – $n\text{-C}_{22}$; 10 – $n\text{-C}_{23}$ (ймовірно, сумісно з іншим компонентом); 11 – $n\text{-C}_{24}$; 12 – $n\text{-C}_{25}$; 13 – пірен; 14 – метилпірени; 15 – диметилпірени (на межі виявлення).

Хроматограми проб 4 та 5 були подібні одна до одної, проте для хроматограми проби 5 відмічені менші відносні інтенсивності всіх у цілому хроматографічних піків, ніж для проби 4 та, особливо, проб 3, 2 та 1. Це можливо пояснити загальною втратою складових компонентів під час тривалішого випаровування. Хроматографічний профіль також містить піки n -алканів у діапазоні від C_{15} до C_{29} з концентраційним максимумом від C_{18} до C_{21} . На хроматограмі проб 4 та 5 при застосованих умовах хроматографування та пробопідготовки піки нафталіну та його метил-, диметил- похідних не відмічені або спостерігалися поодинокі на межі виявлення. Відносна інтенсивність хроматографічних піків важких ПАВ була більшою, ніж у попередніх пробах, хоча їх встановленню у певній мірі перешкождали компоненти дизельного палива. У рамках даної роботи розподіл ПАВ, характерний для проб 4 та 5, при якому не відмічається або відмічається на межі виявлення повний комплекс піків ПАВ від 2 до 4 конденсованих ароматичних кілець (через втрату ПАВ нафталіну та його похідних), можливо вважати граничною картиною, характерною для вихідних сумішей на основі бензину з домішкою дизельного палива.

Виділення характеристичних ознак компонентного складу. Необхідно відмітити, що при обробці хроматограм проб зміненої суміші були відмічені численні компоненти, хроматографічні піки яких були незадовільно відділені один від одного. Застосування автоматичної розмітки піків та проведення автоматичної ідентифікації спектрів встановлених піків із базою даних застосованого програмного забезпечення також показувало незадовільні результати. Це було очікувано, враховуючи загальновідомі складнощі із

застосуванням спектрів вуглеводнів, отриманих з іонізацією електронним ударом при енергії іонізації 70 eV, та особливо помітно при встановленні великої кількості аліфатичних вуглеводнів, спектри яких не мають (або мають слабо невиражений) пік молекулярного іона. Крім того, застосування коректної автоматичної розмітки та ідентифікації спектрів із базою даних перешкождала неможливістю встановлення єдиного для всіх піків діапазону віднімання фоновому спектру через значну тривалість аналізу.

Проте, застосування EIC за такими m/z , що відповідають молекулярним пікам ПАВ, приймаючи до уваги довідкові індекси утримання, надало можливість виявляти переважну більшість компонентів у ручному режимі. Хоча це не дозволило надійно відрізнити між собою ізомери (наприклад, метилнафталіни), належність спектрів до певної, дуже вузької групи ПАВ (до похідних нафталіну, фенатрену чи антрацену, пірену та ін.) є очевидною. Спектри алканів майже не містять або містять слабоінтенсивні m/z , специфічні для ПАВ, та мають принципово іншу картину маспектру.

Доцільно також зазначити про динаміку зміни концентраційного максимуму n -алканів від проби 1 до проби 5. Цей максимум знаходився у діапазоні переважно від C_{15} до C_{20} для проби 1 та від C_{18} до C_{21} для проби 5.

Застосування режиму EIC для дизельного палива (проба 6) показало низьку інтенсивність піків, що відповідають або можуть відповідати ПАВ з числом конденсованих ароматичних кілець від 3 до 4 (до повної відсутності). В цей же час відносна інтенсивність хроматографічних піків за ТІС для нафталіну та його похідних знаходилася на межі виявлення. Це дає змогу вважати наявність комплексу відповідних ПАВ, згрупованих на

хроматограмі у вигляді піків декількох ізомерів, разом із картиною хроматографічного розподілення н-алканів дизельного палива, чіткою ознакою присутності бензину у складі вихідної суміші разом із дизельним паливом.

На рис. 5(а-с) наведено приклад хроматограми за ЕІС для проби 4 для значень m/z 192 (характерні для метил- похідних фенатрену та антрацену) та 216 (характерні для метил- похідних пірену).

Спектри хроматографічних піків з рисунку 5b характеризувалися переважно значеннями $m/z=192, 191, 189$, а спектри хроматографічних піків з рисунку 5с – значеннями $m/z=216, 215, 217$. На рис. 5с виключенням був пік №1 з $m/z=57, 71, 85$,

який відповідає н-докозану ($C_{22}H_{46}$) за результатами автоматичного пошуку, ідентифікації спектру у ручному режимі, а також індексом утримання. Слід наголосити, що виявлення індивідуальних ПАВ, згрупованих за одним значенням m/z , не здійснювалося, оскільки не мало практичного значення, проте проводилося диференціювання ПАВ від інших компонентів неароматичного ряду та встановлення їх сумісної належності (наприклад, диметилфенантрени чи антрацени та їх ізомери, триметилнафталіни та їх ізомери). Значення m/z спектрів відповідних хроматографічних піків наведені в таблиці 4.

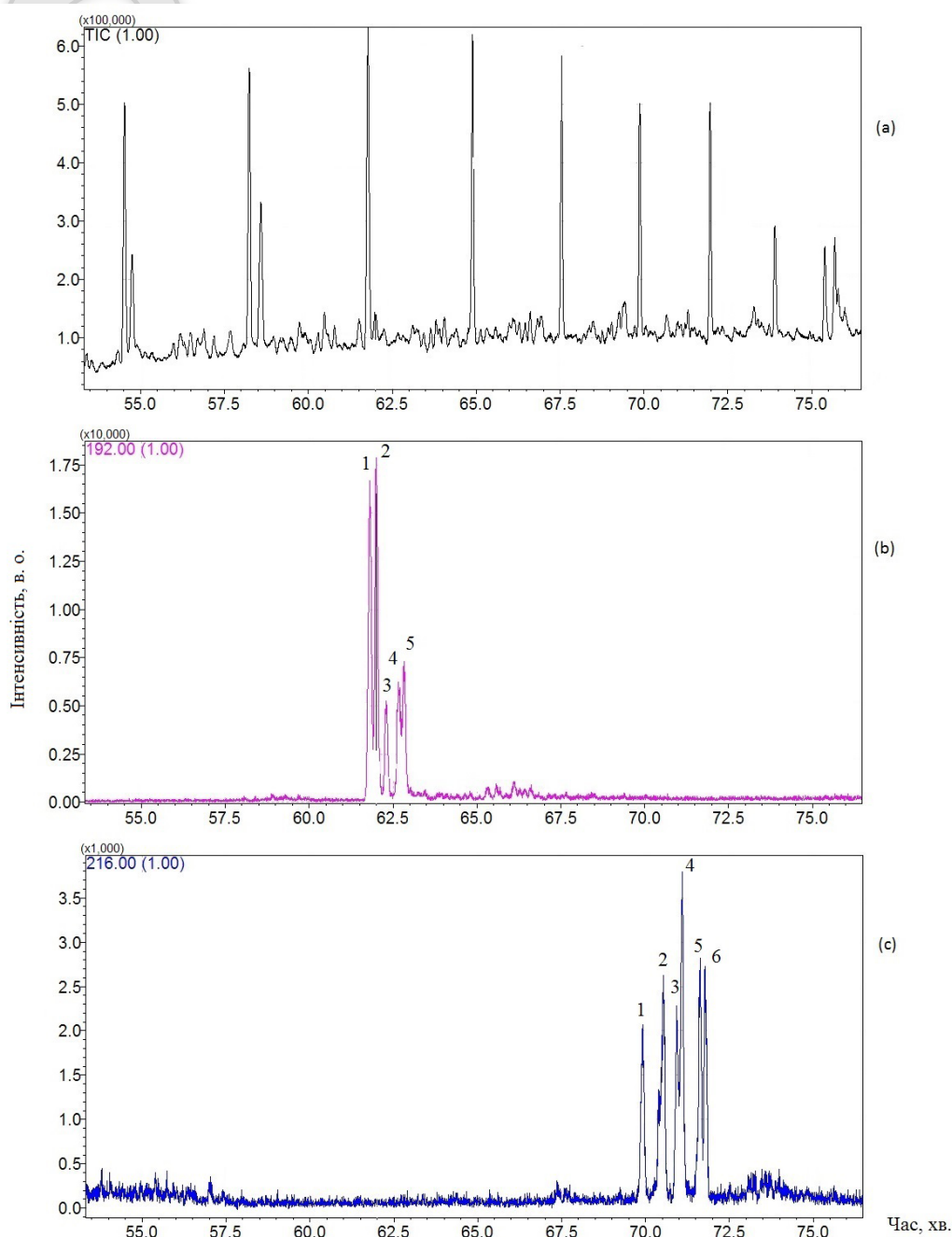


Рис. 5. Фрагмент хроматограми проби 4 за ТІС (а), при $m/z=192$ (b) (характерно для метильних похідних фенатрену та антрацену, їх ізомерів) та (с) $m/z=216$ (характерно для метильних похідних пірену й ізомерів).

Таблиця 4. Значення m/z молекулярних іонів деяких ПАВ, за якими проводився пошук.

Поліароматичний вуглеводень	Вихідного вуглеводня	m/z молекулярного іона			
		метил-	диметил- ¹	триметил- ¹	тетраметил- ¹
Нафталін($C_{10}H_8$)	128	142	156	170	184
Фенантрен($C_{14}H_{10}$)	178	192	206	220	234
Антрацен($C_{14}H_{10}$)	178	192	206	220	234
Пірен ($C_{16}H_{10}$)	202	216	230	— ²	— ²

Примітки: 1 – метильні похідні та ізомерні ПАВ (з ізомерним складом бокових ланцюгів); 2 – не виявлено у складі досліджуваних зразків.

Для виявлення ПАВ при застосуванні ЕІС використовувалася ряд значень m/z , характерних для молекулярних спектрів частини розповсюджених ПАВ з числом конденсованих ароматичних кілець від 2 до 4, наведених у таблиці 4. Фільтрація хроматографічних піків сполук за наведеними у таблиці m/z молекулярними іонами дозволяє швидко знаходити угруповання піків відповідних ПАВ. Доцільно зазначити, що використання газового хроматографа з розповсюдженим полум'яно-іонізаційним детектором для виявлення ПАВ було ускладнене чи взагалі неможливе через взаємне перекривання піків навіть за наявності стандартних розчинів ПАВ широкого ряду.

За проведеними дослідженнями слід виокремити наступну динаміку змін компонентного складу:

- змінені суміші на основі бензину з домішкою дизельного палива мають основний хроматографічний профіль, подібний до зміненого дизельного палива, в якому переважають n -алкани у різних концентраційних діапазонах, а також містяться притаманні бензинам домішки ПАВ з числом конденсованих ароматичних кілець переважно від 2 до 4 у вигляді груп піків декількох ізомерів;

- у складі модельних сумішей при випаровуванні до 30 днів відбувається перерозподіл концентраційного максимуму у бік висококиплячих сполук. Піки більш легких компонентів можуть не виявлятися на каналах хроматограм через перебування поза межею виявлення;

- випаровування n -алканів за весь період дослідження призводить до зсуву їх концентраційного максимуму від близько C_{10} - C_{15} до більше ніж C_{18} - C_{21} ;

- групи ПАВ, відокремлені за одним значенням m/z , яке відповідало молекулярному іону, характеризувалися близьким часом утримання, що спрощувало їх розмітку та отримання більш коректних маспектрів.

Апробація запропонованого підходу.

Для підтвердження наявності виявлених закономірностей у виявленні ПАВ, характерних для бензинів, було проведено дослідження нашарувань нафтопродуктів, локалізованих на зовнішній частині біля горловини каністр, що містили: дизельне паливо (проба 7) та бензин з домішкою дизельного палива (проба 8).

На хроматограмі проби 7 (рис.6) ПАВ спостерігалися у вигляді поодиноких піків на межі виявлення, а комплекс ПАВ був відсутній. Концентраційний максимум n -алканів спостерігався для діапазоні C_{19} - C_{25} , що характерно для зміненого дизельного палива. У спектрах хроматографічних піків, які теоретично відносяться до діапазонів часу утримання груп ПАВ з числом конденсованих ароматичних кілець від 2 до 4, спостерігалися переважно спектри аліфатичних вуглеводнів. Для проби 8 (рис.6) ПАВ спостерігалися у вигляді інтенсивних піків, згрупованих за одним значенням m/z молекулярного іону, що характеризувалися більшою відносною інтенсивністю, у порівнянні з сусідніми піками алканів. Концентраційний максимум спостерігався для n -алканів у діапазоні C_{17} - C_{23} , що характерно для зміненого дизельного палива. Тобто, запропонований підхід для модельних сумішей виявився цілком придатним для виявлення фальсифікату у реальних об'єктах.

Дослідження меж концентраційного діапазону дизельного палива. Хроматографування сумішей із діапазоном вихідних концентрацій від 0.1 до 0.5 об. % при випаровуванні дизельного палива протягом 10 днів показало подібну картину хроматографічного розділення ПАВ при розгляді у режимі ЕІС за відповідними молекулярними іонами (рис. 7). Таким чином, запропонований підхід може бути використаний у концентраційному діапазоні щонайменше від 0.1 до 0.5 об. % дизельного палива у суміші.

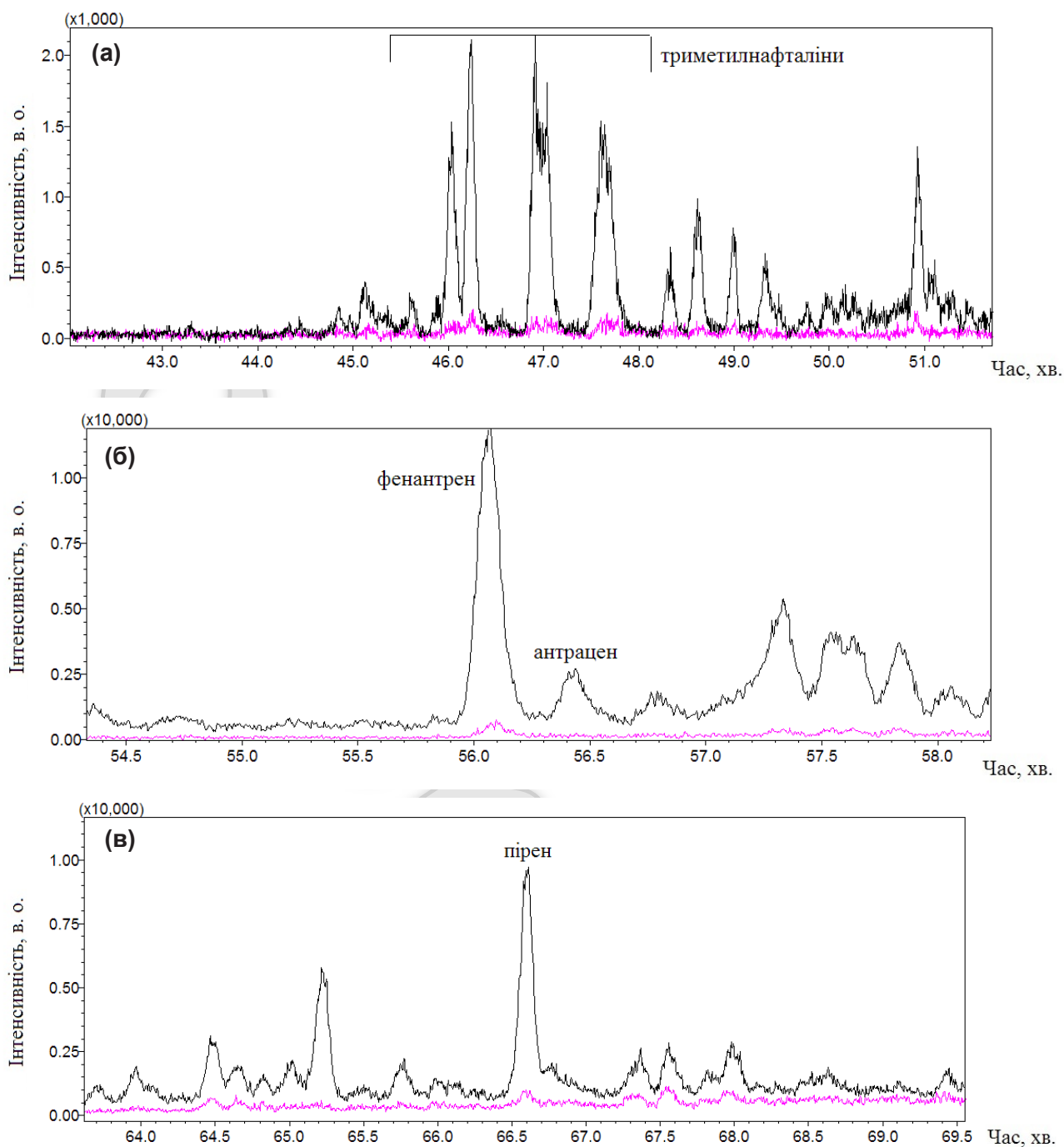


Рис. 6. Хроматограма проб 7 (фіолетова крива) та 8 (чорна крива) за EIC з m/z 170 (а), 178 (б), 202 (в).

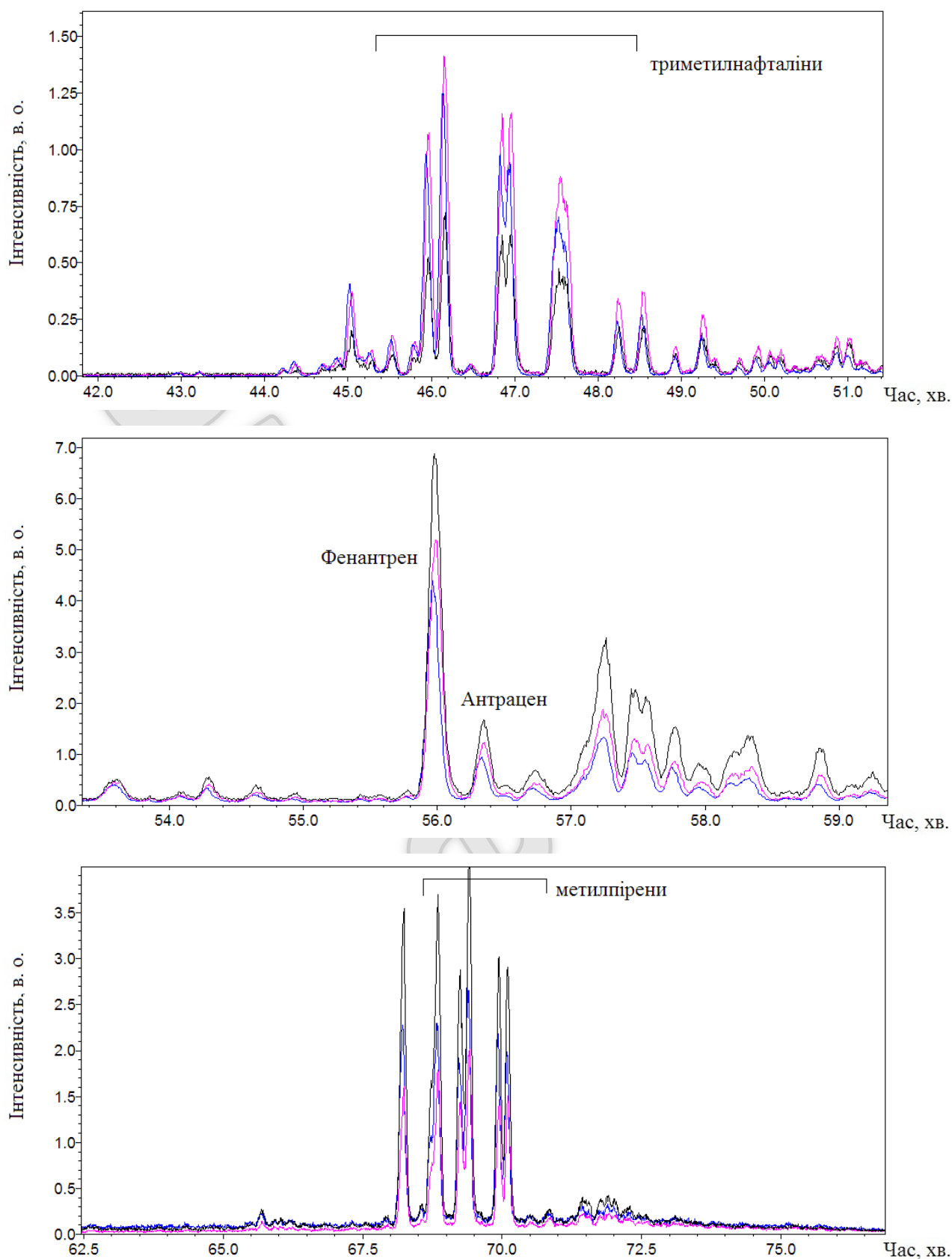


Рис. 7. Хроматограми змінених сумішей з вмістом дизельного палива 0.1 об. % (чорним кольором), 0.25 об. % (фіолетовим кольором) 0.5 об. % (синім кольором) за EIC з m/z 170 (а), 178 (б), 216 (в).

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено, що загальний хроматографічний профіль зміненої суміші на основі бензину з домішкою дизельного палива є подібним до профілю зміненого дизельного палива. Запропоновано здійснювати виявлення додаткової ознаки первісної наявності бензину – присутності або відсутності набору ПАВ з числом конденсованих ароматичних циклів від 2 до 4, специфічного для бензинів та нехарактерного для дизельного палива. Піки відповідних ПАВ локалізовані на хроматограмі у вигляді груп ізомерів, зокрема похідних нафталіну, антрацену, фенатрену, пірену, та характеризуються одним значенням m/z молекулярного іону в середині групи. Зі збільшенням ступеню зміни суміші відносна інтенсивність хроматографічних піків в групах ПАВ

змінюється та перерозподіляється у бік компонентів з більшою молекулярною масою. У складі зміненого дизельного палива вказаний набір ПАВ не виявлений. Піки, характерні для ПАВ з числом конденсованих ароматичних циклів від 2 до 4, або відмічені у поодинокому стані на межі виявлення або не містять повної спектральної картини ПАВ (мають спектри аліфатичних вуглеводнів). Межа виявлення ПАВ (нафталін, фенатрен, антрацен та пірен) за даною хроматографічною методикою становила 1.8-2.2 мкг/мл. Зразки можуть бути ідентифіковані як суміші бензину з дизельним паливом за умови тривалості їх випаровування не більше 30 дб в звичайних умовах. Концентраційна межа застосування запропонованих критеріїв для якісного аналізу складає щонайменше 0.1-0.5 об.% дизельного палива у суміші з бензином (у перерахунку на вихідну суміш).

Література

1. Martín-Alberca C., Ortega-Ojeda F.E., García-Ruiz C. Analytical Tools for the Analysis of Fire Debris. A Review: 2008-2015. *Anal. Chim. Acta*. 2016, 928, 1-19.
2. Turner D.A., Goodpaster J.V. Comparing the Effects of Weathering and Microbial Degradation on Gasoline Using Principal Components Analysis. *J. Forensic Sci.* 2012, 57(1), 64-69.
3. Turner D.A., Williams M., Sigman M.A., Goodpaster J.V. A Comprehensive Study of the Alteration of Ignitable Liquids by Weathering and Microbial Degradation. *J. Forensic Sci.* 2017, 63(2), 58-65.
4. Ferreiro-González M., Barbero G.F., Palma M., Ayuso J., Álvarez J.A., Barroso C.G. Determination of Ignitable Liquids in Fire Debris: Direct Analysis by Electronic Nose. *Sensors*. 2016, 16(5), 695, 1-12.
5. National Center for Forensic Science. Ignitable Liquids Database. <https://ilrc.ucf.edu/> (date of access: 10.08.2019).
6. Sinkov N.A., Sandercock P.M.L., Harynuk J.J. Chemometric Classification of Casework Arson Samples Based on Gasoline Content. *Forensic Sci. Int.* 2014, 235, 24-31.
7. Williams M.R., Sigman M.E., Lewis J., Pitan K.M. Combined Target Factor Analysis and Bayesian Soft-Classification of Interference-Contaminated Samples: Forensic Fire Debris Analysis. *Forensic Sci. Int.* 2012, 222(1-3), 373-386.
8. Waddell E.E., Williams M.R., Sigman M.E. Progress toward the Determination of Correct Classification Rates in Fire Debris Analysis II: Utilizing Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA). *J. Forensic Sci.* 2014, 59(4), 927-935.
9. Frisch-Daiello J.L., Williams M.R., Waddell E.E., Sigman M.E. Application of Self-Organizing Feature Maps to Analyze the Relationships between Ignitable Liquids and Selected Mass Spectral Ions. *Forensic Sci. Int.* 2014, 236, 84-89.
10. Yang Q. GC-MS Analysis on the Trace Residue of Gasoline Combustion. *Proc. Eng.* 2016, 135, 322-326.
11. DeTata D. Forensic Sciences – Arson Residues. Encyclopedia of Analytical Science, 3rd Edition. Elsevier Inc. 2018, 8-16.
12. Vergeer P., Bolck A., Peschier L.J.C. et al. Likelihood Ratio Methods for Forensic Comparison of Evaporated Gasoline Residues. *Sci. Justice*. 2014, 54(6), 401-411.
13. Guerrero G., Chen E., Powers R. et al. The Potential Interference of Body Products and Substrates to the Identification of Ignitable Liquid Residues on Worn Clothing. *Forensic Chem.* 2019, 12, 46-57.
14. EN 228 Automotive fuels-Unleaded petrol - Requirements and test methods. European Standard.
15. EN 590 Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods. European Standard.
16. Shrivastava A., Gupta V. Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods. *Chronicles Young Sci.* 2011, 2(1), 21-25.