

---

---

# ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

---

---

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПО ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ

**Л.А. Яценко, кандидат химических наук;**

**А.А. Воронцова, кандидат физико-математических наук;**

**И.Д. Чешко, доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки Российской Федерации.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Для унификации хроматографических характеристик углеводородов, входящих в состав горючих жидкостей, предложено использование относительных параметров удерживания. Определены оптимальные составы смесей алканов для нефтепродуктов и технических жидкостей. Рассчитаны линейные индексы удерживания алканов, аренов, изо-алканов, спиртов, ацетона, сложных эфиров, этилцеллозольва для неподвижной жидкой фазы марки ZB-50. Предложено использовать при определении типа интенсификатора горения в смесях неизвестного происхождения совпадение линейных индексов удерживания.

*Ключевые слова:* газожидкостная хроматография, идентификация соединений, индексы удерживания, типы интенсификаторов горения

Нефтепродукты и иные горючие жидкости были и остаются самыми распространенными средствами поджога. Поэтому их обнаружение на месте пожара, установление природы, типа (марки) являются одними из наиболее часто решаемых судебно-экспертными учреждениями Федеральной противопожарной службой (СЭУ ФПС) МЧС России задач. Основными инструментальными методами, применяемыми при этом, являются газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и флуоресцентная спектроскопия (ФС).

Создание в настоящее время компьютерной (электронной) базы хроматографических данных по средствам поджога потребовало унификации хроматографических характеристик горючих жидкостей интенсификаторов горения (ИГ), полученных на разных приборах и в различных регионах России. Ранее при исследовании методом ГЖХ компонентного состава, в частности нефтепродуктов (НП), было показано, что для дифференциации НП достаточно оценивать относительное содержание алканов и аренов в их составах [1]. При этом идентификация характеристичных пиков алканов и аренов осуществлялась способом «отпечатков пальцев» по совпадению времен удерживания пиков на хроматограммах НП со значениями времен удерживания индивидуальных соединений, а воспроизводимость времен удерживания пиков была основным критерием при определении компонентов в смесях неизвестного состава [2]. Однако судя по данным табл. 1, в испытательных пожарных лабораториях (ИПЛ) разных регионов России значения времен удерживания одних и тех же веществ совпадали не всегда. Так, время выхода пика октана у разных экспертов, как следует из данных табл. 1, колеблется в интервале времен удерживания от 3,18 мин до 3,99 мин, а декана – от 9,39 мин до 10,59 мин. Такое несоответствие абсолютных параметров, в частности, для пиков алканов, скорее всего, обусловлено рядом факторов, а именно:

- нестабильностью температурного режима колонок, испарителя, а также давления газа-носителя;
- перегрузкой хроматографической колонки за счет ввода большой дозы, приводящей к искажению формы пика (в основном в начале пика);
- немгновенностью дозирования;
- несинхронностью операций дозирования и включения средств измерения времени удерживания или отметки начала ввода пробы [3, 4].

Таблица 1. Значения времен удерживания гомологического ряда алканов, полученные в СЭУ ФПС (ИПЛ) разных регионов России

Алкан	Испытательная пожарная лаборатория городов							
	Самара	Саратов	Брянск	Свердловск	Новосибирск	Вологда	Мурманск	Оренбург
	Время, мин							
октан	3,85	3,41	3,44	3,57	3,18	3,70	3,91	3,99
нонан	6,68	6,02	5,98	6,31	5,70	6,38	6,71	6,77
декан	10,52	9,83	9,61	10,19	9,39	10,17	10,59	10,58
ундекан	14,74	14,03	13,55	14,36	13,41	14,26	14,73	14,61
додекан	18,45	17,93	17,68	18,38	17,29	18,25	18,70	18,5
тридекан	22,19	21,66	20,95	22,18	20,97	21,97	22,44	22,16
тетрадекан	25,64	25,46	24,56	25,74	24,43	25,41	25,95	25,58
пентадекан	28,85	28,78	27,74	29,08	27,68	28,67	29,24	28,80
гексадекан	31,88	31,88	30,74	32,12	30,68	31,76	32,34	31,80
гептадекан	34,74	34,75	33,56	35,11	33,59	34,70	35,28	34,68

Следует отметить, что смещение абсолютных значений времен удерживания может происходить и при соблюдении постоянства температурного режима колонки и давления газа-носителя и в случае, если меняется длина колонки вследствие удаления части колонки в процессе ее эксплуатации из-за появления ложных пиков на хроматограмме холостой пробы.

В работе [5] представлены результаты основных исследований по изучению влияния природы и давления газа-носителя как на абсолютные, так и на относительные параметры удерживания. Анализируя влияние природы газа-носителя, их можно разделить на две группы: первую группу составляют газы, условно названные легкими ( $He$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и другие подобные); во вторую группу входят тяжелые газы (например,  $SF_6$ ).

Проведенные исследования хроматографических процессов при использовании легких газов-носителей  $He$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  при невысоких давлениях ( $p < 5$  атм) показали, что относительные величины удерживания практически не зависят от природы используемого газа-носителя, а приведенные характеристики зависимости индекса удерживания от давления удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Причем эффект влияния газа-носителя на относительные величины удерживания минимален при использовании в качестве газа-носителя гелия [5].

Было изучено влияние давления газа-носителя гелия на значения параметров удерживания при решении конкретных экспертных задач в соответствии с методикой [2]. Как видно из данных табл. 2, изменение давления газа-носителя от установленного в методике [2] значения 100–110 кПа действительно отражается на значениях времен удерживания соединений. При этом значения относительных параметров удерживания (индексов удерживания) остаются практически неизменными в пределах погрешности и определяются только физико-химическими константами вещества, такими как температура кипения (плавления), плотность или показатель преломления. Незначительные изменения условий анализа практически не оказывают влияния на значения индексов удерживания.

Особое значение приобретает использование унифицированных хроматографических параметров – индексов удерживания при анализе проб неизвестного состава, когда при наличии минимальной априорной информации необходимо получить максимально полные сведения о составе анализируемого образца [6].

Таблица 2. Влияние давления газа-носителя на значения линейных индексов удерживания (I лин.) некоторых ароматических углеводородов

Компонент	Давление газа-носителя, кПа							
	100		110		112		114	
	Время	I <sub>лин.</sub>	Время	I <sub>лин.</sub>	Время	I <sub>лин.</sub>	Время	I <sub>лин.</sub>
толуол	7,694	868	6,237	865	6,293	865	6,093	865
этилбензол	11,700	968	10,029	963	10,115	963	10,160	963
п-ксилол	11,870	971	10,261	968	10,340	968	10,370	968
м-ксилол	11,940	973	10,341	970	10,421	970	10,460	970
о-ксилол	13,410	1007	11,754	1004	11,847	1003	11,870	1003
пропилбензол	15,660	1060	13,885	1055	14,004	1055	14,010	1055
1,3,5-триметилбензол	16,320	1075	14,523	1069	14,645	1070	14,550	1070
1,2,4-триметилбензол	17,680	1107	15,868	1103	15,993	1102	15,997	1103

В стандартах [7, 8] приводится метод идентификации углеводородов, входящих в состав автомобильных бензинов, с использованием относительных параметров удерживания на неполярной неподвижной фазе из полиметилсилоксана или полидиметилсилоксана. Значения индексов удерживания ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов с числом атомов углерода в молекуле до C<sub>13</sub> определяются с использованием кварцевых капиллярных колонок длиной 50 м и 100 м. При этом хроматографирование осуществляется в режиме программирования температуры, однако внутри каждой температурной области присутствуют три изотермы. Поэтому в методике идентификации компонентов НП по индексам предусматривается использование как логарифмического индекса – индекса Ковача в области изотермического режима, так и линейного индекса удерживания в областях линейного программирования температуры. Применение индексов, приведенных в [7, 8], при исследовании остатков ИГ затруднительно, поскольку в соответствии с разработанной методикой [2] в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) выбрана фаза средней полярности марки ZB-50, которая представляет собой полисилоксановый сополимер, содержащий 50 % звеньев фенилполисилоксана и 50 % звеньев диметилполисилоксана, а хроматографирование смесей осуществляется в режиме программирования температуры. Использование такой НЖФ позволяет разделять на компоненты не только сложные смеси НП, используемые чаще всего в качестве ИГ при поджогах, но и смеси других горючих технических жидкостей, в составе которых присутствуют кислородсодержащие соединения.

В литературе данные по относительным параметрам хроматографирования, в частности аренов, с применением фазы ZB-50, состоящей из 50 % диметилполисилоксана и 50 % фенилполисилоксана отсутствуют. Поэтому для идентификации веществ на фазе средней полярности марки ZB-50 по индексам удерживания необходимо было рассчитать значения линейных индексов удерживания аренов, изоалканов и кислородсодержащих соединений. Определение индексов проводится по следующей формуле:

$$I_i^L = 100 \left[ \frac{t_{Ri}^L - t_{Rz}^L}{t_{R(z+1)}^L - t_{Rz}^L} + z \right],$$

где  $I_i^L$  – линейный индекс удерживания идентифицируемого углеводорода;  $z$  – число атомов углерода в n-алкане, элюируемом до идентифицируемого углеводорода;  $z + 1$  – число

атомов углерода в n-алкане, элюируемом после идентифицируемого углеводорода;  $t_{R1}^T$  – время удерживания идентифицируемого углеводорода, мин;  $t_{RZ}^T$  – время удерживания n-алкана с числом атомов углерода Z, элюирующегося до идентифицируемого углеводорода;  $t_{R(Z+1)}^T$  – время удерживания n-алкана с числом атомов углерода Z+1, элюирующегося после идентифицируемого углеводорода, мин.

При расчете линейных индексов необходимо использовать реальные времена удерживания опорных пиков алканов, относительно которых осуществляется определение индекса удерживания [3]. Поэтому для определения индексов удерживания аренов и изоалканов, входящих в состав НП, а также соединений, в молекулах которых присутствуют функциональные группы, содержащие кислород, необходимо было выбрать оптимальный состав эталонной смеси алканов.

В табл. 3 приведены значения индексов аренов, входящих в состав товарных НП (автомобильных бензинов и топлив для дизельных и реактивных двигателей), рассчитанные по абсолютным временам удерживания разных эталонных смесей алканов. Из данных таблицы видно, что увеличение интервала времени между опорными пиками изменяет расчетное значение индекса арена в сторону его уменьшения. Например, при использовании в качестве опорных пиков для пика толуола только пиков октана и гексадекана расчетный индекс толуола составляет 853 ед. При использовании для расчета индекса удерживания толуола алканов C<sub>8</sub> и C<sub>9</sub> индекс удерживания толуола составляет 865 ед. Естественно, более точные значения индексов искомым веществ получаются только при минимальном интервале времени между опорными пиками алканов, относительно которых рассчитывается индекс удерживания вещества [9]. Как видно из данных табл. 3, для получения более точных индексов удерживания для всех соединений, входящих в состав НП на фазе средней полярности марки ZB-50, следует использовать времена удерживания алканов из хроматограммы эталонной смеси алканов C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>. В случае, когда алканы находятся непосредственно в составе анализируемых смесей, для расчета индексов удерживания веществ достаточно использовать эти алканы в качестве внутренней шкалы алканов, вводя в формулу расчета индексов их времена удерживания. Следует отметить, что внутренняя шкала алканов при расчете индексов применима для всех товарных НП, поскольку в их составах присутствуют n-алканы.

Использование внутренней шкалы алканов особенно следует рекомендовать для НП среднедистиллятной фракции нефти (топливо для реактивных и дизельных двигателей, уайт-спирит), в которых именно алканы являются основными компонентами. Когда вклад алканов в составы смесей незначителен, как в случае НП бензиновой фракции нефти (автомобильные бензины, сольвенты, нефрасы), наряду с внутренней шкалой можно пользоваться и внешней шкалой алканов. Для этого в хроматограмме анализируемой смеси необходимо указать в виде реперных точек места расположения каждого алкана в соответствии с их временами удерживания, взятыми из хроматограммы эталонной смеси алканов C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>.

Для расчета индексов удерживания аренов, присутствующих в смесях НП, подвергнутых термическому воздействию, наряду с внешней шкалой алканов можно использовать и способ «метки», вводя непосредственно в ограниченный объем анализируемой смеси смесь алканов. Согласно работе [10], количество вводимой метки не должно превышать  $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-5}$  % от массы маркируемого объекта. При этом внутренняя шкала алканов будет проявляться более четко.

Таким образом, идентификация с применением алканов, используемых либо в качестве внешней шкалы в виде реперных точек, нанесенных на хроматограмму, либо введенных в анализируемый состав в качестве сложной «метки» в виде внутренней шкалы, осуществляется в соответствии с реальными временами удерживания алканов.

**Таблица 3. Значения линейных индексов удерживания аренов  
в зависимости от выбранных опорных пиков n-алканов**

Название компонента	Линейные индексы удерживания, рассчитанные по n-алканам на фазе ZB-50 в режиме хроматографирования НП									
	C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> , C <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> , C <sub>11</sub>	C <sub>9</sub> , C <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> , C <sub>11</sub>	C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> , C <sub>13</sub>	C <sub>13</sub> , C <sub>14</sub>	C <sub>14</sub> , C <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> , C <sub>16</sub>
Толуол	866	855	852	–	–	–	–	–	–	853
Этилбензол	–	–	–	965	–	–	–	–	–	957
П-ксилол	–	–	–	969	–	–	–	–	–	962
М-ксилол	–	–	–	971	–	–	–	–	–	964
О-ксилол	–	–	–	–	1004	–	–	–	–	1003
Изопропилбензол	–	–	–	–	1025	–	–	–	–	1029
Пропилбензол	–	–	–	–	1057	–	–	–	–	1065
1-метил-3(4)-этилбензол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1078
1,3,5-триметилбензол	–	–	–	–	1072	–	–	–	–	1083
1-метил-2-этилбензол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1110
1,2,4-триметилбензол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1121
1,2,3-триметилбензол	–	–	–	–	–	1148	–	–	–	–
1,2,4,5-тетраметилбензол	–	–	–	–	–	–	1238	–	–	1267
1,2,3,5-тетраметилбензол	–	–	–	–	–	–	1247	–	–	1276
Нафталин	–	–	–	–	–	–	–	1392	–	1426
2-метилнафталин	–	–	–	–	–	–	–	–	1510	1535
1-метилнафталин	–	–	–	–	–	–	–	–	1541	1562

Как видно из табл. 3, наиболее точные значения индексов идентифицируемых компонентов смесей ИГ действительно получаются при минимальном интервале времени между алканами, выбранными в качестве реперов.

Режим хроматографирования различных ИГ, а именно смесей нефтепродуктов и технических жидкостей, в составах которых присутствуют кислородсодержащие соединения при использовании НЖФ марки ZB-50, приведен в табл. 4.

В табл. 5 и 6 представлены значения линейных индексов аренов, изопреноидов и соединений с кислородсодержащими функциональными группами (спиртов, ацетона, сложных эфиров и этилцеллозольва), при расчете которых в качестве опорных (реперных) пиков были использованы ближайшие по времени удерживания пики алканов, выходящие до и после идентифицируемого компонента.

Следует отметить, что если полный набор алканов (от C<sub>8</sub> до C<sub>18</sub>) отсутствует, то для расчета индексов аренов и изо-алканов, входящих в состав НП, можно использовать искусственно приготовленную смесь НП разных фракций нефти – бензиновой (например, автомобильный бензин) и среднестиллятной (дизельное топливо ДТ).

Необходимо отметить, что надежность идентификации веществ по индексам удерживания пиков будет зависеть только от стабильности измеренных исходных абсолютных параметров удерживания (времен удерживания) реперных пиков алканов, что возможно лишь при получении для алканов узких и симметричных пиков.

Таблица 4. Параметры хроматографирования различных ИГ с использованием капиллярной колонки марки ZB-50 (30m\*0,25mm\*0,25 μm)

Параметры хроматографирования	Интенсификаторы горения	
	НП	Кислородсодержащие соединения
Давление газа-носителя, начальное, кПа	100–110	60
Время изобары, мин	–	7
Давление газа-носителя, конечное, кПа	100–110	100
Градиент давления газа-носителя, кПа/мин	–	25
Начальная температура колонки, °С	40	40
Время изотермы, мин	5	–
Скорость подъема температуры колонки, °С/мин	–	2
Промежуточная температура колонки, °С	–	60
Скорость подъема температуры колонки, °С/мин	4	5
Конечная температура колонки, °С	280	250
Температура детектора, °С	300	–
Температура испарителя, °С	300	–

Таблица 5. Линейные индексы аренов и изопреноидов для фазы ZB-50, полученные с использованием опорных пиков алканов (C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>) в режиме хроматографирования НП

Название компонента	Линейный индекс удерживания	Группа веществ
толуол	865	моноалкилбензол
этилбензол	965	моноалкилбензол
п-ксилол	969	диметилбензол
м-ксилол	971	диметилбензол
о-ксилол	1005	диметилбензол
изопропилбензол	1027	моноалкилбензол
пропилбензол	1058	моноалкилбензол
1-метил-3(4)-этилбензол	1069	диалкилбензол
1,3,5-триметилбензол	1073	триметилбензол
1-метил-2-этилбензол	1095	диалкилбензол
1,2,4-триметилбензол	1104	триметилбензол
1,2,3-триметилбензол	1148	триметилбензол
1,2,4,5-тетраметилбензол	1235	тетраметилбензол
1,2,3,5-тетраметилбензол	1245	тетраметилбензол
нафталин	1393	БАУ
2-метилнафталин	1509	БАУ
1-метилнафталин	1540	БАУ
2,6,10-триметилпентадекан	1630	изоалкан
пристан	1680	изоалкан
фитан	1786	изоалкан

На рис. 1 приведена хроматограмма смеси ДТ с неэтилированным автомобильным бензином марки Супер-98. Красным цветом отмечены пики нормальных алканов от C<sub>8</sub> до C<sub>18</sub>.

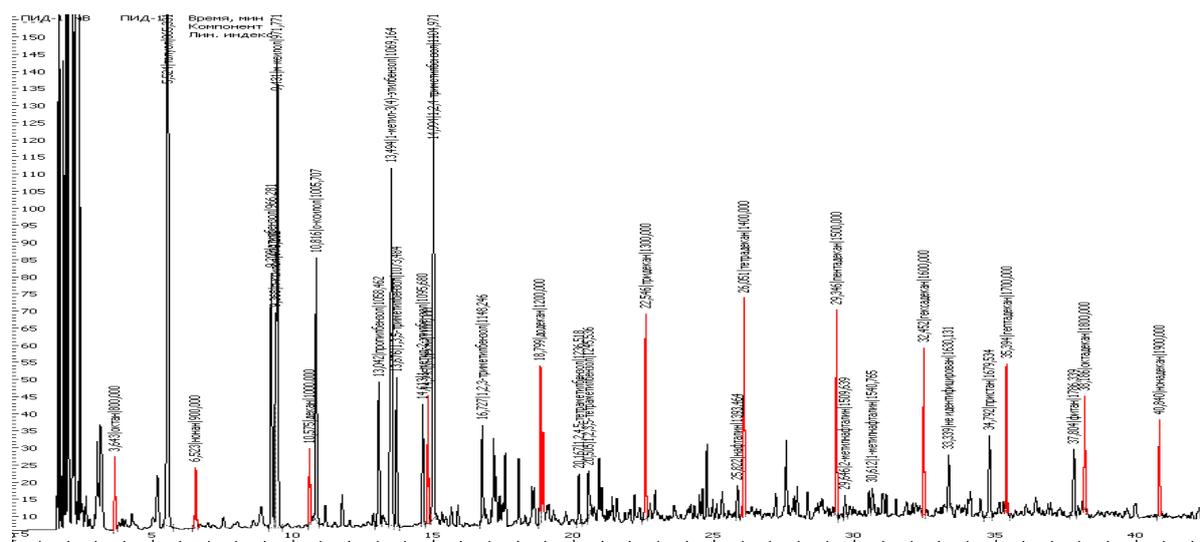


Рис. 1. Хроматограмма смеси нефтепродуктов – дизельного топлива летнего и бензина неэтилированного Супер -98 в соотношении 1:1

Таблица 6. Линейные индексы кислородсодержащих соединений и аренов, полученные в режиме хроматографирования кислородсодержащих соединений с использованием неподвижной фазы ZB-50

Название компонента	Линейный индекс	Группа веществ
метанол	507	первичный спирт
этанол	548	первичный спирт
ацетон	616	кетон
пропанол-1	657	первичный спирт
этилацетат	719	сложный эфир
изобутанол	723	вторичный спирт
пропилацетат	822	сложный эфир
<i>бутанол-1<sup>*)</sup></i>	765	<i>первичный спирт</i>
<i>этилцеллозольв</i>	840	<i>простой моноалкиловый эфир этиленгликоля</i>
толуол	875	моноалкилбензол
<i>бутилацетат</i>	922	<i>сложный эфир</i>
этилбензол	968	моноалкилбензол
п-ксилол	972	диметилбензол
м-ксилол	975	диметилбензол
амилацетат	1026	сложный эфир
о-ксилол	1008	диметилбензол
пропилбензол	1060	моноалкилбензол
1,3,5-триметилбензол	1074	триметилбензол
1,2,4-триметилбензол	1109	триметилбензол

<sup>\*)</sup> Курсивом отмечены соединения, которые могут сохраниться даже после термического воздействия на технические жидкости, например смесевые растворители и жидкости для розжига на основе спиртов

Следует отметить, что для расчета линейных индексов удерживания соединений, в состав которых входят функциональные группы, содержащие кислород, достаточно

использовать времена удерживания алканов C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>. Практически все кислородсодержащие соединения (спирты, ацетон, сложные эфиры) в режиме хроматографирования кислородсодержащих соединений, входящие в состав различных технических жидкостей, попадают в эту шкалу алканов (табл. 6).

На рис. 2 показана последовательность выхода пиков аренов, входящих в состав товарных нефтепродуктов относительно реперных (опорных) пиков нормальных алканов с использованием НЖФ марки ZB-50.

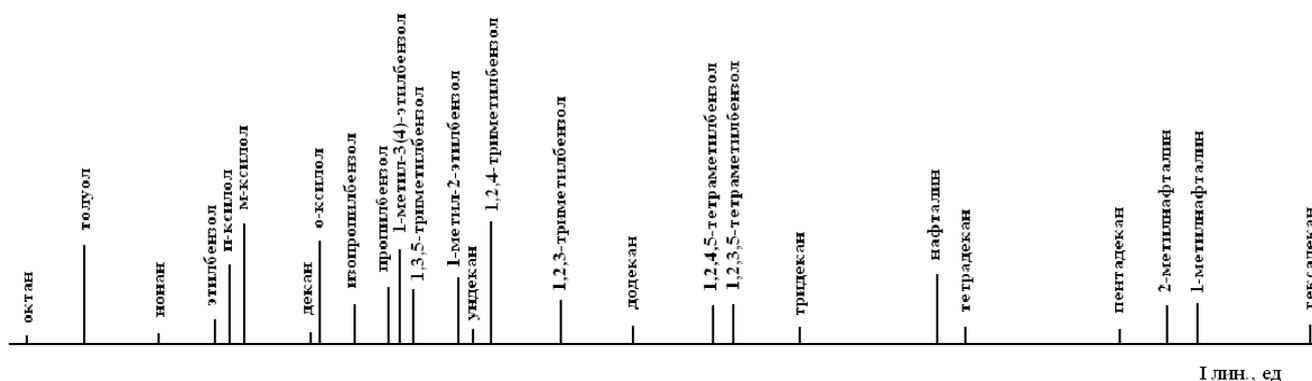


Рис. 2. Расположение на шкале удерживания пиков аренов относительно пиков n-алканов

Как видно из рис. 2, при разделении многокомпонентных смесей на фазе марки ZB-50 моноалкилпроизводные бензола (толуол, этилбензол, пропилбензол) выходят соответственно после октана, нонана и декана. Пики ксилолов располагаются между пиками нонана и ундекана. Пики триметилбензолов (1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-) находятся между пиками декана и додекана. Пики тетраметилпроизводных бензола (1,2,4,5-тетраметилбензола и 1,2,3,5-тетраметилбензола) располагаются между пиками додекана и тридекана. Пик нафталина выходит перед пиком тетрадекана, а пики 2-метил и 1-метилнафталинов сразу после пика пентадекана. Причем, если в составе НП присутствует незначительное количество n-алканов, как в случае НП бензиновой фракции нефти (автомобильные бензины, сольвенты, нефрасы), для уточнения места положения алканов при расчете индексов удерживания наряду с внутренней шкалой алканов обязательно следует пользоваться внешней шкалой алканов. Особенно важно определение более точного места положения алканов от C<sub>12</sub> до C<sub>16</sub>, используемых для расчета индексов удерживания термически стабильных производных бензола, а именно 1,2,3- триметилбензола, тетраметилбензолов, а также нафталина и его производных, которые являются наиболее информативными при идентификации НП, подвергнутых температурному воздействию.

На рис. 3 приведена последовательность расположения пиков кислородсодержащих соединений, а также пиков аренов, входящих в состав различных технических жидкостей типа смесевых растворителей и разбавителей для лаков и красок относительно опорных пиков нормальных алканов.

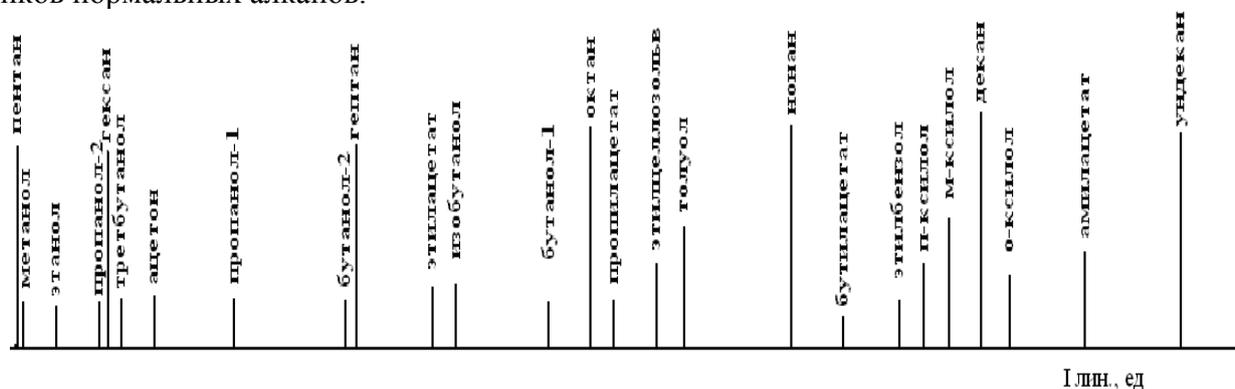


Рис. 3. Расположение на шкале удерживания пиков кислородсодержащих соединений и аренов относительно пиков n-алканов при использовании НЖФ марки ZB-50

Как видно из рис. 3 и табл. 6, в режиме хроматографирования кислородсодержащих соединений пики метанола, пропанола-2 и бутанола-2 выходят практически вместе с пиками пентана, гексана и гептана, соответственно. Поэтому для идентификации этих соединений следует выбирать способ «метки», вводя эти алканы в следовых количествах в анализируемую смесь неизвестного состава.

Использование относительных параметров удерживания при идентификации компонентов смесей неизвестного состава повышает достоверность определения используемого при поджогах типа интенсификатора горения. По совпадению линейных индексов удерживания углеводородов (аренов, алканов и изоалканов изопреноидного строения, таких как пристан и фитан) можно делать вывод о нефтяном происхождении анализируемого методом ГЖХ состава, а по суммарному вкладу алканов, изоалканов и аренов в смесь неизвестного состава можно определять конкретный тип НП.

Так, если суммарное количество аренов составляет 95–99 % от суммы всех алканов и аренов, а алканы изостроения отсутствуют, то органические остатки являются нефтепродуктом бензиновой фракции нефти типа автомобильных бензинов, сольвентов или бензиновых растворителей типа БР-1, БР-2, нефрасов.

Если же в анализируемом составе содержание аренов незначительно, изоалканы отсутствуют, а суммарное количество алканов нормального строения составляет 94–96 %, то анализируемая смесь относится к нефтепродукту среднестиллятной фракции нефти типа керосинов (ТС, КО, уайт-спирит).

Присутствие изоалканов с индексами 1630, 1680, 1786 (табл. 5) и содержание алканов до 78–80 % характеризует принадлежность органических остатков к нефтепродукту среднестиллятной фракции нефти типа дизельных топлив (ДТл, ДТз, ДТа, ДТэ).

По наличию пиков алканов изопреноидного строения с индексами 1630, 1680 и 1786 единиц и содержанию аренов до 65–88 % можно судить о принадлежности органических остатков к смеси нефтепродуктов разных фракций нефти, а именно бензиновой фракции нефти типа автомобильных бензинов и среднестиллятной фракции нефти типа дизельных топлив (ДТл, ДТз, ДТа, ДТэ).

Если в органических остатках обнаруживаются только алканы нормального строения в количестве от 10 %, а содержание аренов бензиновой фракции нефти составляет 65–88 %, то такая смесь состоит из нефтепродуктов разных фракций нефти, а именно бензиновой фракции нефти типа автомобильных бензинов и среднестиллятной фракции нефти типа керосинов (ТС, КО, уайт-спирит).

Присутствие ограниченного количества идентифицированных пиков, а также содержание в анализируемой смеси алканов  $\geq 99$  % и отсутствие пиков аренов свидетельствует о принадлежности органических остатков к горючим техническим жидкостям ненефтяного происхождения типа жидкостей для розжига дров и для светильников.

При анализе компонентного состава технических жидкостей (жидкости для розжига на основе спиртов, смесевые растворители) методом ГЖХ, на хроматограммах, прежде всего, следует искать пики спиртов, таких как изобутанол и бутанол-1, сложных эфиров (этилацетат, бутилацетат), простого эфира этиленгликоля (этилцеллозольва), а также пики ароматических углеводородов (толуола, п-, м- и о-ксилолов), которые располагаются между пиками гептана и октана, октана и декана, октана и нонана, октана и ундекана, соответственно.

Следует отметить, что после температурного воздействия на ИГ во время пожара принадлежность составов к техническим жидкостям обычно можно выявить только по появлению на хроматограммах органических остатков, наряду с пиками аренов, пиков кислородсодержащих соединений: спирта-бутанола-1 и сложного эфира – бутилацетата, а также пика простого эфира – этилцеллозольва (вещества, выделенные курсивом в табл. 6).

В табл. 7 приведены результаты анализа методом ГЖХ компонентного состава наиболее часто встречающихся в розничной торговле смесевых растворителей, образцы которых были приобретены в торговой сети Санкт-Петербурга в период с 2007 по 2013 гг.

Таблица 7. Наиболее часто встречающиеся в розничной торговле  
смесевые растворители и их состав

Растворитель, марка, ГОСТ или ТУ	Компонент											
	Ацетон	Метанол	Этанол	Бутанол-1	Изобутанол	Этилацетат	Бутилацетат	Этилцеллозольв	Толуол	Ксилол нефтяной (п-, м-, о-, этилбензол)	Уайт-спирит	Сольвент
РС-2, ТУ 6-10-952-75									(+)	30 (+)	70 (+)	
Р-4, ГОСТ 7827-74	26 (+)*						12 (+)		62 (+)	(+)		
Р-4А, ГОСТ 7827-74	15 (+)								62 (+)	23 (+)		
647, ГОСТ 18188-72	(+)	(+)	+ (-)	7,7 (-)	(-)	21,2 (+)	29,8 (-)	+ (-)	41,3(+)	(+)-следы		
648, ГОСТ 18188-72			10 (-)	20 (+)			50 (+)		20 (+)	(+)-следы		
649, ГОСТ 18188-72		(+)		20 (+)	20 (+)			30 (-)	(+)	30 (+)		
650, ГОСТ 18188-72	(+)	(+)		30 (+)			(+)	20 (+)	(+)	50 (+)		
Р-5, ГОСТ 7827-74	30 (-)						30 (+)		40 (+)			
Р-5А, ГОСТ 7827-74	(+)						(+)		(+)	(+)		
РЭ-2В, ГОСТ 18187-72				(+)			20 (+)	20 (+)	(+)	(+)		60 (+)
РЭ-3В, ГОСТ 18187-72				30 (+)				20 (+)	(+)	(+)		50 (+)
РФГ, ГОСТ 12708-77			25 (+)	75 (+)								
646 (по ТУ)	+ (+)	(+)	+ (-)	+ (-)		(+)	+ (-)	+ (-)	(+)	(+)		
647 (по ТУ)	(+)	(+)	+ (-)	+ (-)	(+)	+ (-)	+ (-)	+ (-)	+ (+)			

\*) в круглых скобках приведены результаты исследования компонентного состава растворителей методом ГЖХ. Знаком «плюс» отмечены вещества как присутствующие, согласно нормативным документам (ГОСТ, ТУ), так и обнаруженные в смесевом растворителе методом ГЖХ. Знак «минус» указывает на отсутствие вещества

Исходя из данных табл. 7, видно, что, если на хроматограмме пробы неизвестного состава, представляющей собой ограниченное количество пиков разной симметрии, идентифицирован пик бутанола-1, то можно предполагать, что анализируемая смесь по компонентному составу сходна с компонентными составами таких растворителей, как растворители 647, 648, 649, 650, Р-5, РЭ-2В, РФГ. Присутствие же пика изобутанола позволяет делать вывод о принадлежности анализируемой смеси к растворителю 649 (табл. 7).

Если на хроматограмме пробы неизвестного состава обнаруживается пик сложного эфира – бутилацетата, то анализируемая смесь по компонентному составу, скорее всего, относится к смесевым растворителям типа Р-4, Р-5, 646, 647, 648, иногда 650, РЭ-2В (табл. 7). Кроме того, если в нативной смеси присутствовал этилцеллозольв, то и после термического воздействия на такой состав на хроматограмме, вероятней всего, следует ожидать сохранения пика этилцеллозольва. Этилцеллозольв входит в состав таких растворителей, как растворители Р-650, РЭ-2В и РЭ-3В.

Таким образом, анализ смесей неизвестного состава с использованием относительных параметров хроматографирования позволяет проводить надежную идентификацию компонентов, а также формировать общую для различных экспертных организаций базу данных по средствам поджога.

Путем сопоставления экспериментально найденных численных значений индексов удерживания с данными, полученными при хроматографировании индивидуальных веществ на фазе марки ZB- 50 в режиме программирования температуры колонки осуществляется надежная идентификация каждого пика на хроматограмме, а совокупность выявленных компонентов позволяет устанавливать принадлежность анализируемых смесей к разным типам ИГ.

### Литература

1. Яценко Л.А. Критерии дифференциации светлых нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии. Расследование пожаров: сб. статей. Вып. 2. М.: ВНИИПО, 2006, С.180–193.
2. 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.
3. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Изд-во «ТрансЛит», 2009.
4. Практическая газовая и жидкостная хроматография: учеб. пособие / Б.В. Столяров [и др.]. СПб.: Изд-во С.-Петербур. гос. ун-та, 2002. 616 с.
5. Березкин В.Г. Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 35–43.
6. Крылов А.И. Разработка и совершенствование методов идентификации и определения органических аналитов в пробах неизвестного состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ФГУП ВНИИМ. 2012.
7. ГОСТ Р 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
8. ASTM D5134. Стандартный метод компонентного анализа бензинов методом капиллярной газовой хроматографии. URL: <https://www.astm.org/Standards/D5134-RUS.htm>. (дата обращения: 10.01.2017).
9. Крылов А.И., Васильева И.А., Хлебникова Н.С. О влиянии параметров хроматографического разделения на правильность и воспроизводимость определения индексов удерживания при программировании температуры // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. С. 1097–1103.
10. Нехорошев С.В. Применение алканов нормального строения для химической маркировки автомобильных бензинов: материалы Междунар. конф. молод. ученых по фундам. наукам «Ломоносов-2006-Химия». М.: 2006. Т. 1. С. 37.