

Научная статья
УДК 614.841.2.001.2

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В СОВРЕМЕННОЙ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ. 5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

✉ Чешко Илья Данилович;
Яценко Лариса Анатольевна;
Принцева Мария Юрьевна.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
✉ fdc48@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены возможности применения хроматографических методов в пожарно-технической экспертизе. Приведены достоинства и недостатки методов тонкослойной, высокоэффективной жидкостной, газожидкостной и ионной хроматографии. Подробно описано использование линейных индексов удерживания и способа «отпечатков пальцев» в газожидкостной хроматографии для установления природы органических остатков неизвестного происхождения и отнесение их по компонентному составу к конкретному классу (виду) легковоспламеняющейся и горючей жидкости. Приведены примеры применения метода газожидкостной и ионной хроматографии для исследования объектов различной природы и решения идентификационных задач в пожарно-технической экспертизе при расследовании реальных пожаров. Показано, что наиболее востребованными методами для решения экспертных задач при расследовании пожаров с целью исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, специальных зажигательных составов и антипирированной древесины являются методы ионной и газожидкостной хроматографии.

Ключевые слова: хроматография, газовая хроматография, газожидкостная хроматография, ионная хроматография, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, пожарно-техническая экспертиза, объекты исследования

Для цитирования: Чешко И.Д., Яценко Л.А., Принцева М.Ю. Инструментальные методы в современной пожарно-технической экспертизе. 5. Хроматографические методы исследования // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2023. № 2. С. 18–26.

Данная статья является продолжением цикла статей об аналитических возможностях различных инструментальных методов в решении задач судебной пожарно-технической экспертизы [1–4]. В статье рассматриваются вопросы применения хроматографических методов в пожарно-технической экспертизе.

Хроматография – это физико-химический метод разделения сложных смесей на компоненты, основанный на многократном повторении актов распределения компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. В судебно-экспертной деятельности хроматографические методы широко используются для обнаружения и исследования остатков горючих и легковоспламеняющихся жидкостей (ГЖ, ЛВЖ) [5, 6], специальных зажигательных составов [7] и огнезащитных средств на древесине [8].

Долгое время для обнаружения остатков ЛВЖ, ГЖ в экспертной практике применялась тонкослойная хроматография [9, 10], где обнаружение нефтепродуктов происходило по наличию характерных пятен на пластинах с сорбентом с применением различных элюентов. Тонкослойная хроматография используется для разделения остатков нефтепродуктов на парафиновые, нафтеновые, олефиновые, ароматические углеводороды, а также для отделения нефтепродуктов от экстрактивных веществ объектов-носителей (древесины, тканей и др.). Помимо цвета, при проявлении каждое вещество характеризуется местом нахождения пятна на хроматограмме так называемой величиной R_f – отношением расстояния, пройденного пятном от старта, к расстоянию, пройденному от старта фронтом растворителя (элюента). Однако данный метод не получил широкого применения в экспертной практике из-за низкой чувствительности, ограниченной разрешающей

способности, плохой воспроизводимости и токсичности. Многие реактивы, применяемые при тонкослойной хроматографии, являются токсичными.

Еще одним широко применяемым методом при обнаружении и исследовании нефтепродуктов является высокоэффективная жидкостная хроматография [11–14]. Данный метод имеет высокую чувствительность и возможность обнаружения различных классов органических соединений в зависимости от используемого детектора. При исследовании нефтепродуктов чаще всего применяется УФ-спектрометрический, флуориметрический и рефрактометрический детекторы, которые позволяют определить суммарное содержание ароматических углеводородов.

Газовая хроматография – один из наиболее востребованных в аналитической химии инструментальных методов. В судебной экспертизе метод широко применяется для установления природы органических остатков неизвестного происхождения и отнесения их к конкретному типу интенсификаторов горения.

Хроматографическое разделение в газожидкостной хроматографии состоит из целого ряда процессов растворения и элюирования, протекающих в слое неподвижной жидкой фазы внутри хроматографической колонки по всей ее длине. В результате взаимодействия для каждого компонента сложной смеси с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) на границе раздела между неподвижной и подвижной фазами создается новое состояние динамического равновесия [15–17].

Для исследования нефтепродуктов разработаны стандартные методики определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде, а также их идентификации посредством сравнения полученных хроматограмм с хроматограммами нефтепродуктов различных типов способом «отпечатков пальцев» [18]. Идентификация углеводородов способом «отпечатков пальцев» позволяет сделать вывод о загрязнении объекта конкретным видом нефтепродукта, что приводит к упрощению процедуры установления источника загрязнения.

Газохроматографический метод [19, 20] дает возможность с высокой точностью установить тип нефтепродукта по углеводородному составу и определить содержание нефтепродуктов в природных и сточных водах. Как правило, расчет фракционного состава выполняется на основании линейной зависимости между временем удерживания углеводородов и температурой их кипения [21–26].

В методике [5], разработанной для исследования органических остатков после пожаров в испытательных пожарных лабораториях СЭУ ФПС МЧС России, применяется капиллярная колонка марки ZB-50, а в качестве детектирующего устройства – универсальный пламенно-ионизационный детектор. Разделение сложных смесей на отдельные компоненты для сокращения времени анализа проводится при программировании температуры колонки в интервале температур от 40 °С до 280 °С со скоростью подъема температуры 4 °С в минуту и выдержкой при начальной температуре колонки в течение 5 мин. Идентификация пиков на хроматограмме пробы неизвестного происхождения осуществляется по совпадению хроматографических параметров пиков (времен или индексов удерживания) с параметрами пиков эталонных смесей углеводородов и кислородсодержащих соединений. Для этого хроматограммы эталонных смесей алканов, аренов и кислородсодержащих соединений снимаются в режиме хроматографирования, разработанном для исследования жидких проб по методике [5].

Для идентификации аренов, входящих в составы нефтепродуктов и бутилацетата, входящего в состав смешанных растворителей, достаточно рассчитать линейные индексы удерживания пиков на хроматограмме пробы неизвестного состава, а для идентификации кислородсодержащих соединений, таких как спирты (метанол, этанол, пропанол-1 и бутанол-1) и сложные эфиры (этил- и пропилацетаты), следует использовать логарифмические индексы удерживания, поскольку разделение этих веществ в колонке протекает в изотермическом температурном режиме колонки, а именно в течение 5 мин при 40 °С.

Совпадение параметров удерживания служит основанием для идентификации соединения. Хроматографические характеристики индексов веществ рассчитываются

в единой шкале индексов Ковача алканов. На шкале индексов Ковача алканов можно представить практически все вещества.

В таблице приведены линейные индексы удерживания аренов, рассчитанные для неподвижной жидкой фазы марки ZB-50 относительно времен удерживания и индексов Ковача алканов.

Таблица

Линейные индексы аренов и изопреноидных алканов, рассчитанные для НЖФ марки ZB-50 относительно времен удерживания нормальных алканов C₈–C₁₈

Название компонента	Линейный индекс	Группа арена
Толуол	865	Моноалкилбензол
Этилбензол	965	Моноалкилбензол
П-ксилол	969	Диметилбензол
М-ксилол	972	Диметилбензол
О-ксилол	1005	Диметилбензол
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	1105	Триметилбензол
1,2,4,5-тетраметилбензол	1235	Тетраметилбензол
1,2,3,5-тетраметилбензол	1245	Тетраметилбензол
2,6,10-триметилпентадекан	1630	Изо-алкан
Пристан	1680	Изо-алкан
Фитан	1786	Изо-алкан

Таким образом, для расчета линейных индексов удерживания аренов и изо-алканов в случае нефтепродуктов и кислородсодержащих соединений, входящих в состав технических жидкостей не нефтяного характера (смешанных растворителей и жидкостей для розжига на основе спиртов) используются целочисленные значения индексов удерживания Ковача для алканов, которые зависят только от числа атомов углерода в молекуле алкана и не зависят от природы неподвижной жидкой фазы в колонке и ее геометрических параметров (длины, внутреннего диаметра, толщины слоя), а также от условий хроматографирования (температурного режима колонки, природы и давления газа-носителя – подвижной фазы).

В качестве примера на рис. 1 приведена хроматограмма органических остатков неизвестного происхождения, поступивших с места пожара. Как видно из рис. 1, на хроматограмме присутствуют интенсивные пики в интервале времен удерживания от 15 до 42 мин, указывающие на многокомпонентность анализируемых органических остатков. Пики располагаются практически с одинаковым временным шагом, что указывает на их принадлежность к соединениям одного класса. Причем времена удерживания пиков этой хроматограмме совпадают с временами удерживания пиков алканов от ундекана до нонадекана на хроматограмме эталонной смеси алканов (C₁₁–C₁₉), что позволяет идентифицировать эти пики как пики алканов C₁₁–C₁₉. В результате расчета индексов удерживания дополнительных малоинтенсивных пиков в области алканов от гексадекана до октадекана установлено, что эти пики имеют линейные индексы удерживания 1630 ед., 1680 ед. и 1786 ед. соответственно. Согласно таблице, эти пики принадлежат алканам изопреноидного строения, а именно 2,6,10-триметилпентадекану, пристану и фитану соответственно. Следует отметить, что на хроматограмме, приведенной на рис. 1 отсутствуют пики, принадлежащие легкокипящим алканам (октану, нонану и декану).

Известно, что присутствие в смесях дизельных топлив алканов нормального строения от октана до нонадекана и алканов изопреноидного строения характерно для дизельных топлив [27, 28].

На рис. 2 приведена характерная для дизельных топлив хроматограмма. Сравнение хроматограммы пробы неизвестного состава с хроматограммой дизельного топлива (рис. 2) способом «отпечатков пальцев» подтверждает принадлежность органических остатков неизвестного происхождения к дизельному топливу, подвергнутому термическому воздействию во время пожара.

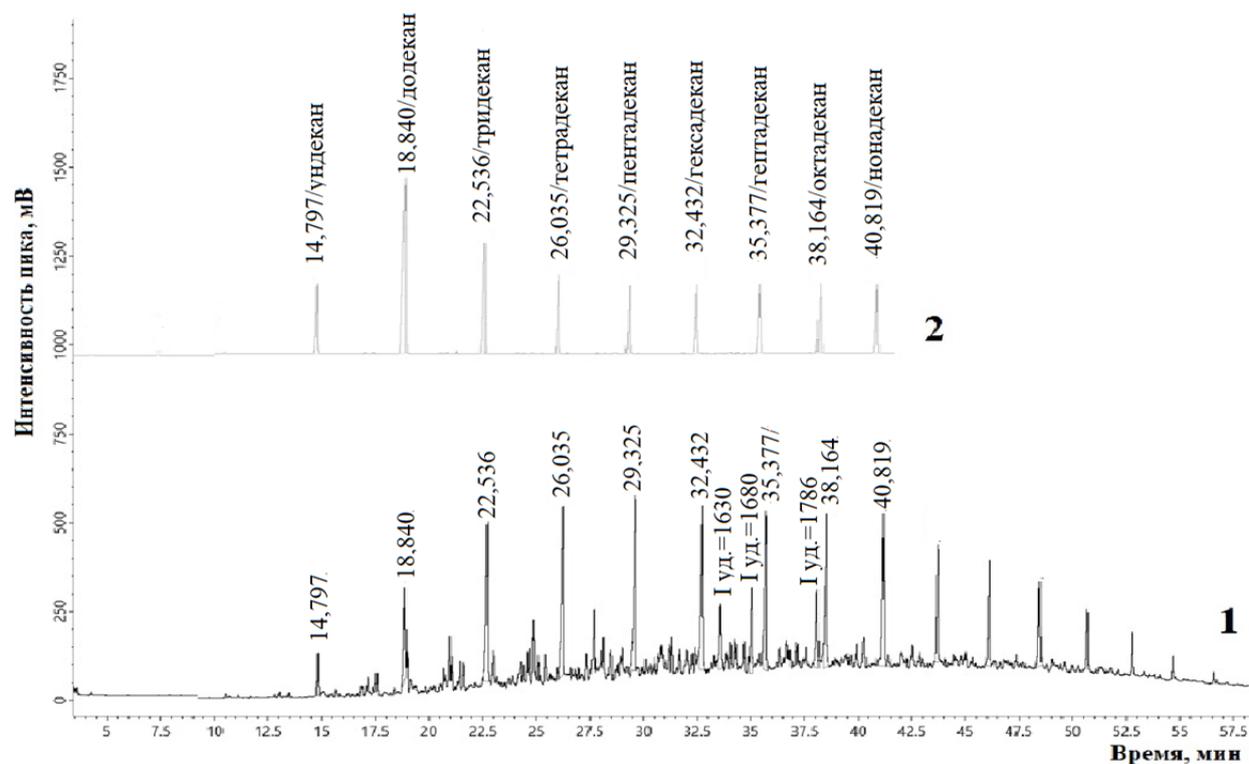


Рис. 1. Сравнение хроматограммы органических остатков неизвестного происхождения (1) с хроматограммой смеси алканов (C_{11} – C_{18}) (2)

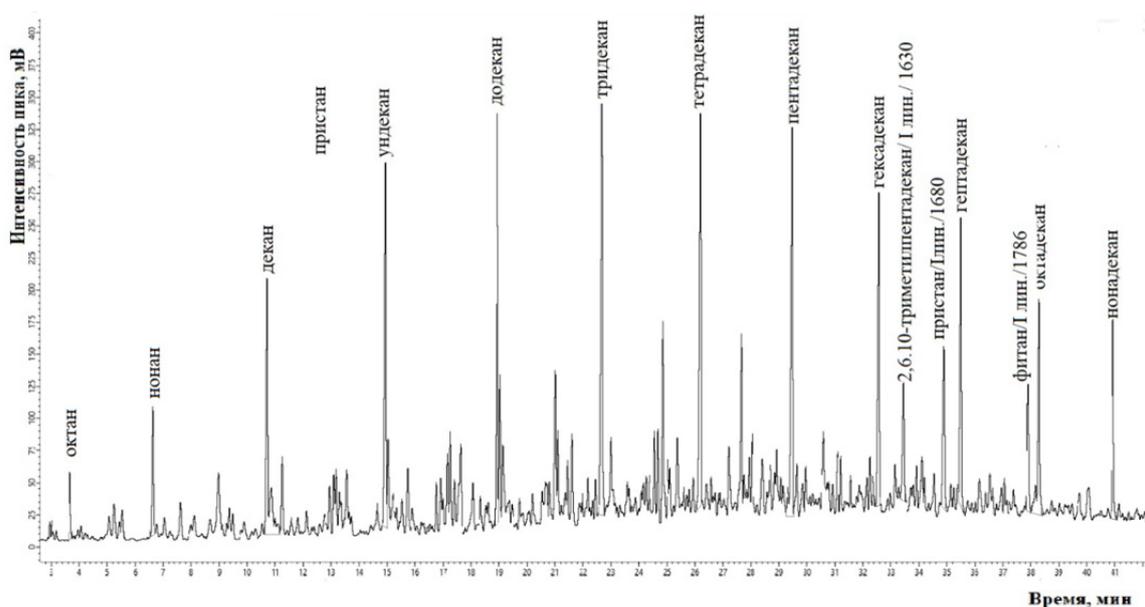


Рис. 2. Хроматограмма дизельного топлива марки ДТЗ

идентифицировать пики и установить присутствие в органических остатках аренов и изопреноидных алканов. Обнаруженный в ходе исследования методом ГЖХ набор аренов в пробе неизвестного происхождения (гексановый экстракт из фрагмента матраса), поступившего с места пожара, совпадает со значениями линейных индексов пиков на хроматограмме арбитражной пробы автомобильного бензина марки Регуляр-92 (рис. 4), а область пиков от 30 мин и более воспроизводит область хроматограммы дизельного топлива (рис. 2). Что однозначно свидетельствует о нахождении в пробе остатков смеси автомобильного бензина и дизельного топлива.

Таким образом, используя относительные параметры удерживания пиков (линейные индексы удерживания) и способ «отпечатков пальцев» при сравнении хроматограмм составов неизвестной природы с арбитражными пробами нефтепродуктов известного состава, в ходе пожарно-технической экспертизы устанавливается природа органических остатков неизвестного происхождения, а компонентный состав позволяет оценить принадлежность их к ЛВЖ и/или к ГЖ.

Хроматографические методы, как указывалось выше, в экспертной практике также могут применяться для исследования антипирированной древесины и специальных зажигательных составов. Для этого используются ионные хроматографы с кондуктометрическим детектором. Ионная хроматография является высокочувствительным и эффективным методом исследования катионно-анионного состава водных растворов.

Как известно, при поджогах часто используются различные химические составы, обеспечивающие инициирование процесса загорания. В состав таких зажигательных составов входит сильный окислитель и горючее вещество. В качестве окислителя чаще всего используют неорганические кислородсодержащие соли (нитраты, перманганаты, хлораты, перхлораты, сульфаты, хроматы, бихроматы и т.п.), а в качестве горючих веществ органические углеродсодержащие материалы (древесный уголь, сахар, глицерин, спирт, уксусная кислота, скипидар и т.п.), неорганические вещества, включающие такие неметаллические элементы, как сера, красный фосфор, углерод, а также химически активные металлы (алюминий, магний, титан и т.п.). Компоненты зажигательных составов, а также продукты их химического взаимодействия в основном представляют собой водорастворимые соединения и могут быть обнаружены на месте пожара методом ионной хроматографии. Данным методом возможно обнаружение не только наиболее распространенных ионов, таких как Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , но также и обнаружение ионов, составляющих основу компонентов зажигательных смесей (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} и др.). Условия и порядок проведения исследований для обнаружения зажигательных составов после пожара методом ионной хроматографии подробно описаны в методическом пособии [7].

Необходимо помнить, что при исследовании объектов, поступивших с места пожара с целью обнаружения зажигательных составов, желательно иметь «контрольную пробу».

Также метод ионной хроматографии получил распространение в судебно-экспертной практике при обнаружении и исследовании огнезащитных составов для древесины. Известно, что в качестве антипиренов для древесины наиболее часто используемыми являются водорастворимые составы на основе солевых антипиренов [29]. В основном это составы на основе фосфатов аммония и натрия, хлорида и сульфата аммония, боратов, карбонатов, фосфорной и борной кислоты, мочевины и т.д. Значительное содержание при исследовании в водных экстрактах древесины фосфатов, сульфатов, хлоридов, фторидов, катионов аммония, натрия и калия указывает на присутствие огнезащитного состава на древесине.

На рис. 5 и 6 приведены хроматограммы водного экстракта древесины, предположительно обработанного огнезащитным составом. Как видно из хроматограмм, при анализе ионного состава выявлено высокое содержание фосфат иона и иона аммония. Это свидетельствует о наличии огнезащитной пропитки на древесине. Кроме того, можно предположить, что в состав данной пропитки входят фосфаты аммония, а также фосфорная кислота, так как содержание фосфат иона в 1,3 раза больше, чем иона аммония. Для

подтверждения данного вывода необходимо проведение дополнительных методов исследования, таких как ИК-спектроскопия, качественный анализ и рН-метрия.

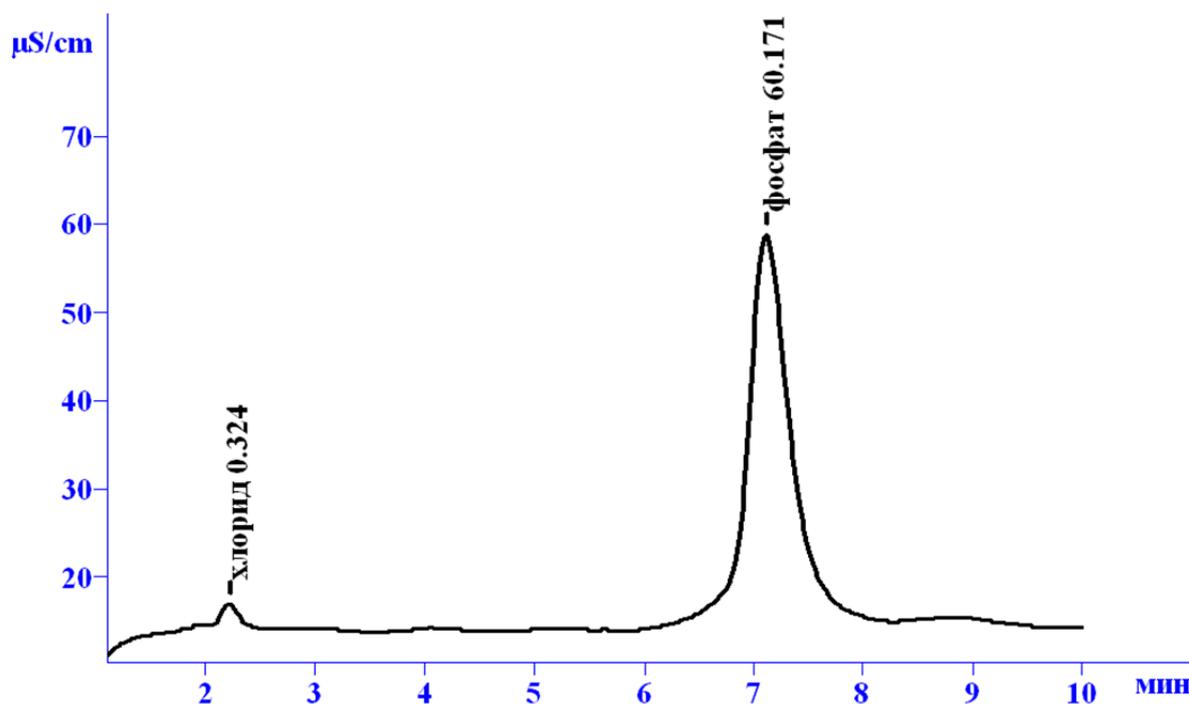


Рис. 5. Хроматограмма анионного состава водного экстракта антипирированной древесины

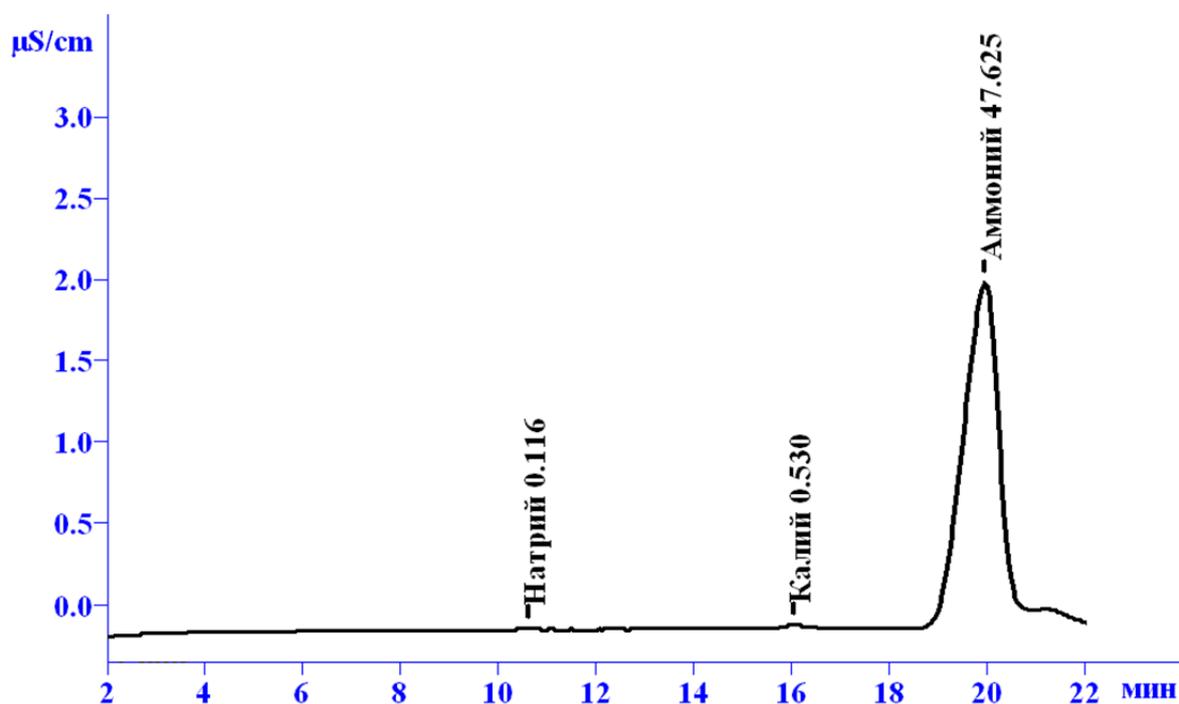


Рис. 6. Хроматограмма катионного состава водного экстракта антипирированной древесины

После термического воздействия ионный состав водных экстрактов древесины, обработанной огнезащитным составом, изменяется. При этом уменьшается содержание всех присутствующих в экстракте ионов. Однако при поверхностном обугливания древесины всё же остается возможным обнаружение хлоридов, фосфатов, сульфатов, а также катионов калия и натрия. После «глубокого обугливания» катионы аммония и фториды в экстрактах антипирированной древесины не обнаруживаются.

Таким образом, проведенный выше обзор хроматографических методов показывает, что наиболее востребованными в судебно-экспертной практике при экспертизе пожаров являются газовая и ионная хроматографии. Перечисленный комплекс методов исследования позволяет осуществлять экспертное сопровождение деятельности подразделений занимающихся расследованием пожаров.

С появлением новых задач и новой инструментальной техники для их реализации, цикл статей об инструментальных методах для целей пожарно-технической экспертизы может быть продолжен.

Список источников

1. Чешко И.Д., Принцева М.Ю. Инструментальные методы современной пожарно-технической экспертизы. 1. Молекулярная спектроскопия // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2018. № 1. С. 5–13.

2. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Касаев Р.А. Инструментальные методы в современной пожарно-технической экспертизе. 2. Полевые методы обнаружения остатков интенсификаторов горения (средств поджога) // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2019. № 1. С. 4–9.

3. Парийская А.Ю., Мокряк А.В. Инструментальные методы в современной пожарно-технической экспертизе. 4. Рентгенофазовый анализ // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности, 2020. № 4. С. 41–51.

4. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Лобатова О.В. Инструментальные методы в современной пожарно-технической экспертизе. 3. Термический анализ // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2020. № 4. С. 29–41.

5. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Яценко Л.А. Обнаружение и установление состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при поджогах: метод. пособие. М.: ВНИИПО МЧС России, 2010. 90 с.

6. Обнаружение и исследование летучих органических компонентов горючих жидкостей (средств поджога): метод. рекомендации / Л.А. Яценко [и др.]. СПб.: С.-Петерб. ун-т ГПС МЧС России, 2019. 78 с.

7. Обнаружение и исследование зажигательных составов, применяемых при поджогах: метод. пособие / И.Д. Чешко [и др.]. М.: ВНИИПО МЧС России, 2012. 90 с.

8. Принцева М.Ю., Клаптюк И.В., Чешко И.Д. Экспертное исследование антипирированной древесины и ее обгоревших остатков: метод. рекомендации. СПб.: С.-Петерб. ун-т ГПС МЧС России, 2019. 92 с.

9. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). СПб.: СПБИБП МВД России, 1997. 562 с.

10. Воронин С.В. Существенные аспекты газожидкостной и тонкослойной хроматографии // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2018. № 2. С. 14–19.

11. Возможности применения высокоэффективной жидкостной хроматографии для исследования состава нефтепродуктов / А.В. Чернышева [и др.] // Международный технико-экономический журнал. 2015. № 3. С. 93–100.

12. Егазьянц С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник московского университета. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50. № 2. С. 75–99.

13. Колычев И.А., Темердашев З.А. ВЭЖХ определение следов нефтепродуктов, измененных в результате испарения и биodeградации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 11. С. 1–7.

14. ГОСТ EN 12916–2012. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Изд-во стандартов, 2013. 20 с.

15. Столяров Б.В., Савинов И.Ш., Витенбург А.Г. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПбУ, 2002. 616 с.
16. Винарский В.А. Хроматография. Курс лекций в 2-х ч. Ч. 1: Газовая хроматография. Минск: Электронная книга БГУ, 2003. 170 с.
17. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальные методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Изд-во «Техносфера». 2009. 472 с.
18. Wilson C.A., Ferrero E.P., Coleman H.J. Crude oil spills research: an investigation and evaluation of analytical techniques // American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. 1975. Vol. 20. № 3. P. 613–634.
19. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии / Е.С. Бродский [и др.] // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 592–596.
20. Identification of petroleum sources in an area impacted by the Amoco Cadiz oil spill / D.S. Page [et al.] // Marine Pollution Bulletin, 1988. Vol. 19. № 3. P. 107.
21. Экология города: учеб. пособие / В.В. Денисов [и др.]. М.: ИКЦ «Март», 2008. 832 с.
22. Вяхирев Д.В., Шушунов А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М., 1975. 335 с.
23. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
24. Страдомская А.Г., Ляпкина Н.С. Экспрессное определение нефтепродуктов в водных объектах // Гидрохимические материалы. 1991. Т. 100. С. 147–151.
25. Руководство по химическому анализу морских вод / С.Г. Орадовский [и др.]. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 129 с.
26. Kreider R.E. Identification of oil leaks and spills // International Oil Spill Conference. 2005. P. 3598.
27. Яценко Л.А. Критерии дифференциации светлых нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии // Расследование пожаров: сб. СПб.: ВНИИПО МЧС России, 2007. Вып. 2. С. 180–193.
28. Яценко Л.А., Воронцова А.А., Чешко И.Д. Идентификация нефтепродуктов и технических жидкостей методом газожидкостной хроматографии по индексам удерживания // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2017. № 1. С. 6–16.
29. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов. СПб.: ЛТА, 1994. 148 с.

Информация о статье: статья поступила в редакцию: 28.04.2023; принята к публикации: 03.05.2023

Информация об авторах:

Чешко Илья Данилович, ведущий научный сотрудник Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, e-mail: idc48@yandex.ru

Яценко Лариса Анатольевна, ведущий научный сотрудник Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат химических наук, e-mail: yazenko-la@mail.ru

Принцева Мария Юрьевна, заместитель начальника отдела Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат технических наук, доцент, e-mail: printseva75@.ru