

Научная статья

УДК 614.841.2.001.2; DOI: 10.61260/2304-0130-2023-4-20-28

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СРЕДСТВ ПОДЖОГА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ЭКСПЕРТИЗЕ ПОЖАРОВ

✉ Принцева Мария Юрьевна;

Яценко Лариса Анатольевна;

Чешко Илья Данилович.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

✉ printseva75@mail.ru

Аннотация. Проведены исследования остатков средств поджога, изъятых с места пожара, методами газожидкостной хроматографии и флуоресцентной спектроскопии. На примерах показано, какие сложности могут возникнуть при расшифровке спектров флуоресценции и хроматограмм при производстве пожарно-технических экспертиз и как правильно интерпретировать полученные результаты. Указаны достоинства и недостатки каждого из методов. Показано, какую информацию каждый из методов вносит при классификации остатков средств поджога.

Ключевые слова: средства поджога, нефтепродукты, легковоспламеняющиеся жидкости, горючие жидкости, газожидкостная хроматография, флуоресцентная спектроскопия, пожарно-техническая экспертиза, объекты исследования

Для цитирования: Принцева М.Ю., Яценко Л.А., Чешко И.Д. Особенности исследования средств поджога методами газожидкостной хроматографии и флуоресцентной спектроскопии при экспертизе пожаров // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2023. № 4. С. 20–28. DOI: 10.61260/2304-0130-2023-4-20-28.

В настоящее время для обнаружения остатков легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ, ГЖ) после пожара в судебно-экспертных подразделениях МЧС России применяется комплексная методика, включающая в себя полевые и лабораторные методы исследования [1]. При помощи полевых методов исследования проводится анализ газовой фазы методами фотоионизационного детектирования и линейно-колористического метода с применением индикаторных трубок. В качестве лабораторных методов в основном применяются методы газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и флуоресцентной спектроскопии (ФС). Данные методы исследования, являясь чувствительными и информативными, имеют свои достоинства и недостатки. Каждый из методов дает информацию, вносящую вклад при исследовании объекта.

В статье рассмотрены достоинства и недостатки лабораторных методов исследования ГЖХ и ФС, и показаны особенности при расшифровке спектров флуоресценции и хроматограмм различных средств поджога и их смесей.

Как известно, метод ФС является экспрессным и высокочувствительным методом исследования [2, 3]. Флуоресценцией обладают ароматические углеводороды, входящие в состав многих средств поджога, таких как автомобильные бензины, керосины, дизельные топлива (ДТ), растворители для лаков и красок и многие другие. Однако некоторые средства поджога не содержат в своем составе ароматических углеводородов, а значит, не могут быть обнаружены после пожара методом ФС. К таким горючим жидкостям относятся, например, жидкости для розжига, спиртосодержащие вещества (духи, одеколоны, настойки и т.д.), жидкости для снятия лака и др. В таком случае в качестве лабораторного метода исследования применяется метод ГЖХ или инфракрасной спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии обладает наименьшей чувствительностью из перечисленных выше методов и может применяться только при анализе исходных неподверженных термическому воздействию средств поджога. ГЖХ является наиболее информативным методом при исследовании средств поджога, но более трудоемким и значительно уступает по чувствительности методу ФС.

При обнаружении и исследовании остатков ГЖ после пожара методами ФС и ГЖХ у специалиста могут возникать сложности при расшифровке результатов исследования, что может привести к неверным выводам.

В статье на примерах показано, как правильно интерпретировать полученные методами ФС и ГЖХ данные в случаях, когда выводы, полученные данными методами, различаются.

Так, при исследовании методом ФС ДТ и сверхтяжелых нефтяных сольвентов было обнаружено, что спектры флуоресценции данных нефтепродуктов схожи, и отличить их друг от друга, используя только метод флуоресценции, практически невозможно (рис. 1).

На спектре ДТ и нефтяного сольвента помимо плеча в области моноароматических углеводородов (МАУ) от 270 нм до 300 нм присутствует интенсивный максимум в области 300–330 нм, относящийся к флуоресценции бициклических ароматических углеводородов (БАУ). Это связано с тем, что в состав ДТ и сверхтяжелого нефтяного сольвента входят в некотором количестве БАУ, имеющие интенсивность флуоресценции выше, чем у моноциклических ароматических углеводородов. Известно, что интенсивность флуоресценции увеличивается с возрастанием числа колец и сопряженных двойных связей [4, 5]. Из-за присутствия БАУ в составах ДТ и в нефтяном сольвенте спектры флуоресценции данных нефтепродуктов схожи, и определить их по спектрам сложно.

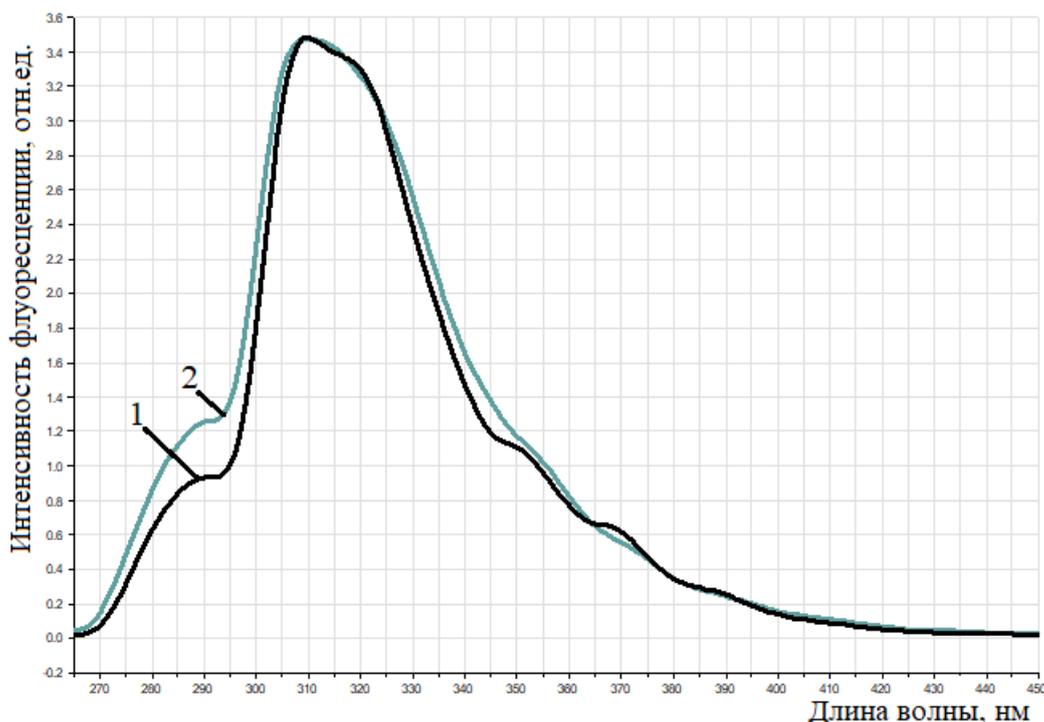


Рис. 1. Спектры флуоресценции:
1 – сольвент нефтяной сверхтяжелый, ТУ 38.1011049-98;
2 – дизельное топливо зимнее марки ДТ-З-К5, ГОСТ Р 55475–2013

Компонентный состав ДТ и сверхтяжелого нефтяного сольвента представлены на хроматограммах (рис. 2). Видно, что хроматограммы этих двух нефтепродуктов имеют разный вид.

В составе ДТ преобладают алифатические углеводороды от октана до октадекана, моноциклические ароматические углеводороды (толуол, о-ксилол), производные нафталина, а также алифатические углеводороды изопреноидного строения, пики которых находятся в области между пиками гексадекана и октадекана (2,6,10-триметилпентадекан, пристан и фитан) (рис. 2, кривая 1).

В состав сольвента входят арены группы МАУ (толуол, пропилбензол, о-ксилол), диалкилбензолы (1-метил-3(4)-этилбензолы и 1-метил-2-этилбензол), 1,2,4-триметилбензол, а также нафталин и его производные (2-метилнафталин и 1-метилнафталин) (рис. 2, кривая 2).

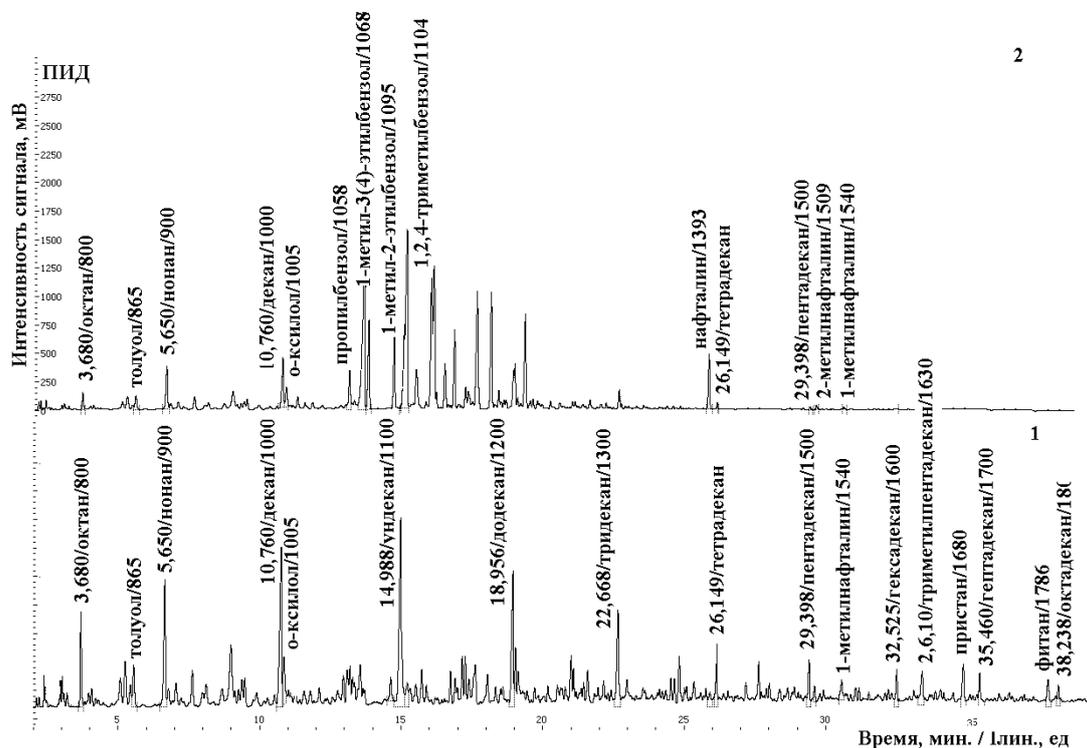


Рис. 2. Хроматограммы: 1 – дизельное топливо зимнее марки ДТ-З-К5, ГОСТ Р 55475–2013; 2 – сольVENT нефтяной сверхтяжелый, ТУ 38.1011049-98

Еще одним примером, где могут возникнуть сложности при расшифровке спектров флуоресценции и хроматограмм остатков средств поджога, является смесь нефтепродуктов тяжелых и легких фракций нефти, например, смеси моторного масла и автомобильного бензина.

Так, на спектре флуоресценции (рис. 3, кривая 2) смеси моторного масла с автомобильным бензином (соотношение 1:1) видно, что данная смесь имеет максимумы флуоресценции в областях БАУ 300–330 нм и трициклических ароматических углеводородов (ТАУ) 340–370 нм, данный вид спектра характерен для нефтепродуктов тяжелых фракций нефти (моторные масла, смазки, мазут и т.д.). Максимумы в области МАУ 270–330 нм, характерные для автомобильных бензинов отсутствуют (рис. 3, кривая 4). При значительном увеличении содержания автомобильного бензина в смеси с моторным маслом (соотношение 1:10) на спектре флуоресценции смеси в области МАУ интенсивность флуоресценции увеличивается, но незначительно, и вид спектра остается схож со спектром флуоресценции моторного масла (рис. 3, кривая 3). При этом на хроматограмме смеси автомобильного бензина с моторным маслом в области углеводородов бензиновой фракции нефти присутствуют ароматические углеводороды из группы МАУ, особенно следует отметить присутствие в их составе характерных для сильно выгоревших автомобильных бензинов тетраметилпроизводных бензола, образующих на хроматограмме «парные» пики, а также нафталина и его метилпроизводных (БАУ). На наличие в смеси моторного масла указывает присутствие на хроматограмме характерной «гребенки» гомологического ряда алифатических углеводородов до гентриаконтана.

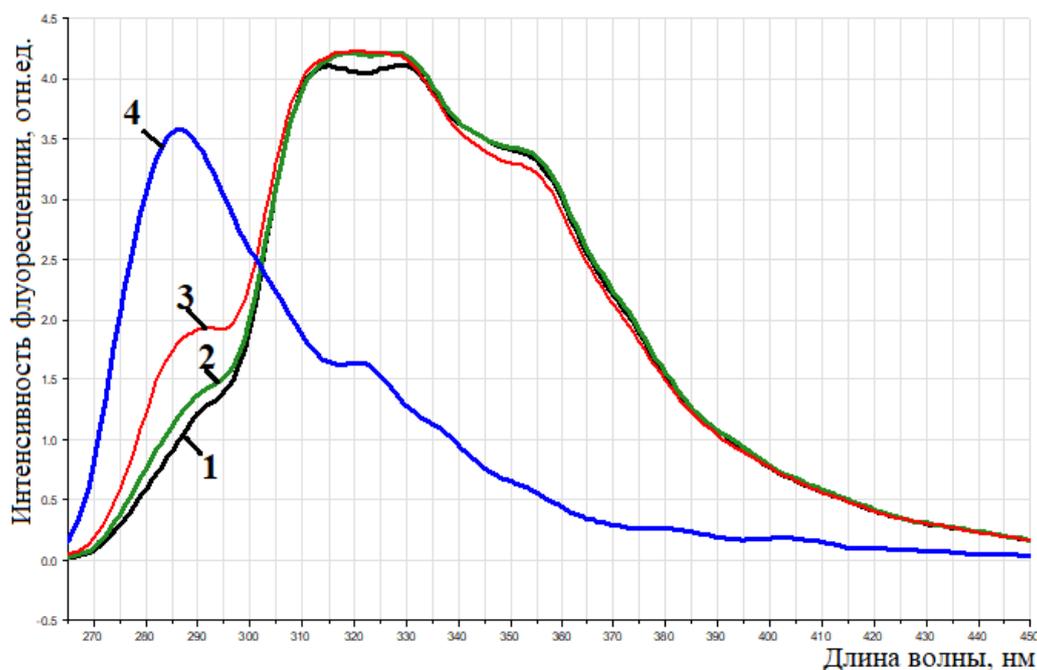


Рис. 3. Спектры флуоресценции:

- 1 – масло моторное минеральное SAE 15W-40, ТУ 38-301-41-148;
 2 – смесь масла моторного минерального SAE 15W-40, ТУ 38-301-41-148
 с автомобильным бензином АИ-95-К5, ГОСТ 32513–2013 (соотношение 1:1);
 3 – смесь масла моторного минерального SAE 15W-40, ТУ 38-301-41-148
 с автомобильным бензином АИ-95-К5, ГОСТ 32513–2013 (соотношение 1:10);
 4 – автомобильный бензин АИ-95-К5, ГОСТ 32513–2013

Сложности при расшифровке хроматограмм и спектров флуоресценции довольно часто встречаются при проведении исследований объектов, изъятых после пожара причиной которых, был поджог, если на исследование поступает пожарный мусор, содержащий остатки резины, например, от автомобильных шин. На спектре флуоресценции таких проб будут присутствовать максимумы БАУ и ТАУ, характерные для тяжелых нефтяных фракций. Это связано с тем, что при производстве резинотехнических изделий в качестве пластификатора применяют различные нефтепродукты (минеральные масла, мазуты, битумы и т.д.) [6–8].

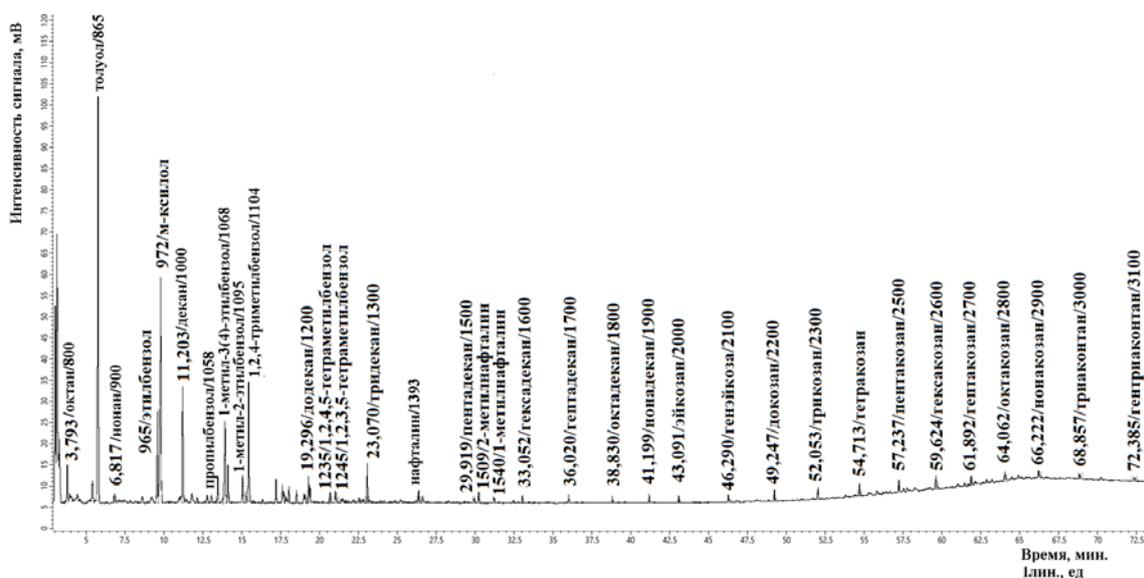


Рис. 4. Хроматограмма смеси масла моторного минерального SAE 15W-40, ТУ 38-301-41-148 с автомобильным бензином АИ-92, ГОСТ 32513–2013 (соотношение 1:1)

Такие же сложности при исследовании объектов, изъятых с пожара, методами ФС и ГЖХ возникают, если на исследование поступает проба грунта. Грунт, как известно, обладает хорошими адсорбирующими свойствами [9] и поглощает остатки выхлопных газов, содержащихся в воздухе, а также загрязнений от автомобилей [10]. Спектр флуоресценции грунта, отобранного в городе или недалеко от автомобильных дорог, будет иметь спектр флуоресценции схожий со спектром нефтепродуктов, произведенных из тяжелых фракций нефти (масла, битумы, мазуты и т.д.). И если в пробе грунта содержатся остатки какого-либо интенсификатора горения (автомобильный бензин, керосин, растворитель и т.д.), тем более выгоревшего, методом ФС сложно будет классифицировать данные остатки. В этом случае только метод ГЖХ может однозначно дать ответ на вопрос о содержании остатков ЛВЖ, ГЖ в пробе исследуемого объекта.

На рис. 5 приведен спектр флуоресценции пробы грунта, изъятых с пожара. Как видно, по положению и интенсивности максимумов флуоресценции спектр гексанового экстракта пробы грунта близок к спектру моторного масла.

Однако исследование, проведенное методом ГЖХ, показало, что в пробе грунта присутствуют в основном компоненты сильно выгоревшего автомобильного бензина (рис. 6).

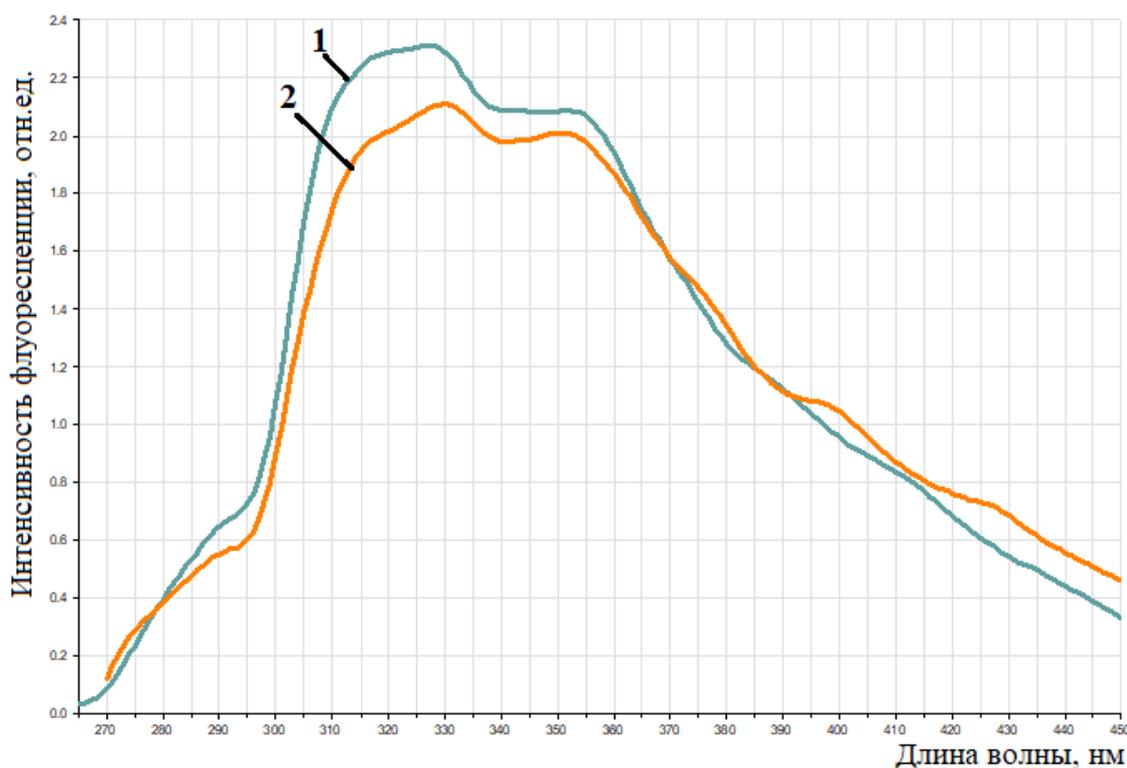


Рис. 5. Спектры флуоресценции:
1 – гексановый экстракт пробы грунта, изъятых с пожара;
2 – масло моторное марки Mobil Super 2000 10W-40

Хроматограммы перечисленных выше выгоревших средств поджога имеют совершенно разный вид и разный компонентный состав (рис. 8–10).

Из рис. 8 видно, что в составах автомобильного бензина как исходного, так и выгоревшего, присутствуют ароматические углеводороды из групп МАУ (толуол, этилбензол, пропилбензол и ксилолы) и БАУ (нафталин и его алкил производные). Причем после термического воздействия на автомобильный бензин в его составе растет относительное содержание БАУ за счет выгорания ароматических углеводородов из группы МАУ. Что касается нефтепродуктов среднедистиллятных фракций нефти, в частности керосинов, то после выгорания в его составе сохраняются алифатические углеводороды от декана до пентадекана (рис. 9, кривая 2), а относительное содержание ароматических углеводородов из группы МАУ значительно уменьшается (интенсивности их пиков лишь незначительно превышают уровень шумов базовой линии).

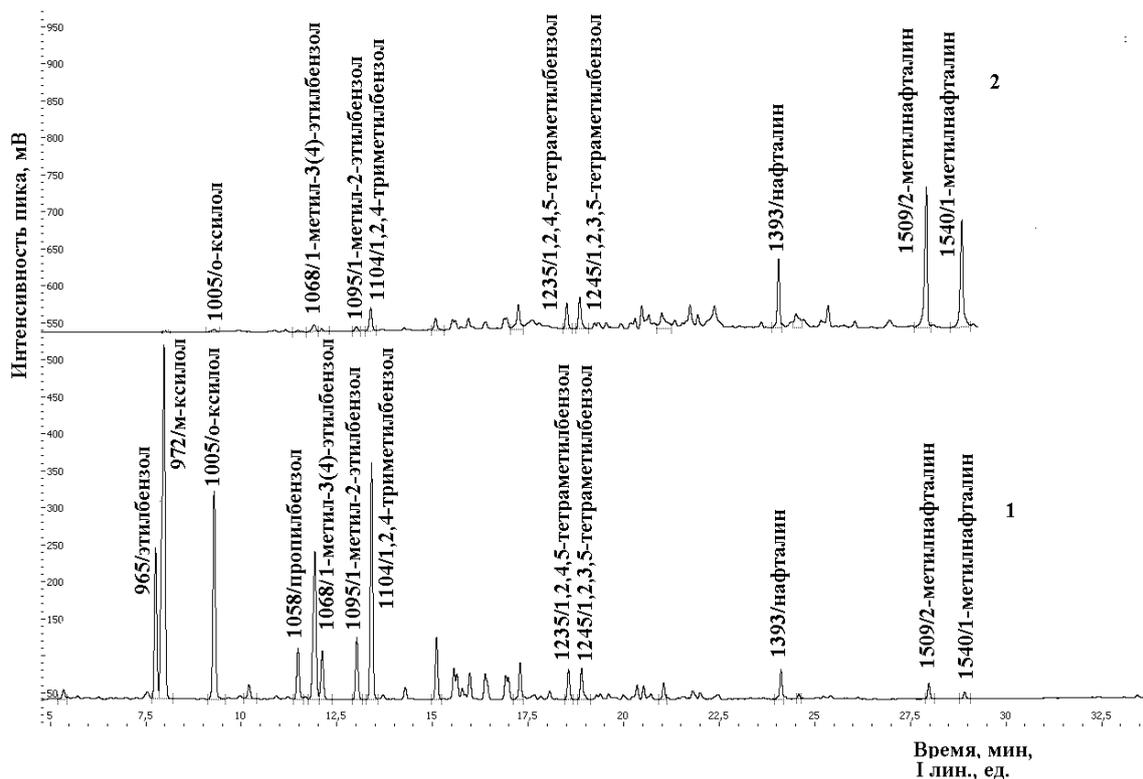


Рис. 8. Хроматограммы автомобильного бензина АИ-98 Экто, ГОСТ 32513–2013:
1 – исходный; 2 – степень выгорания 99 масс. %

В выгоревшем растворителе марки 647 (рис. 10) сохраняются только ароматические углеводороды из группы МАУ (толуол, м- и о-ксилолы). Для идентификации пиков на хроматограмме выгоревшего растворителя марки 647 в гексановый экстракт растворителя была добавлена смесь алифатических углеводородов от октана до ундекана для получения реперных пиков алифатических углеводородов на хроматограмме растворителя, относительно которых рассчитывались индексы удерживания ароматических углеводородов.

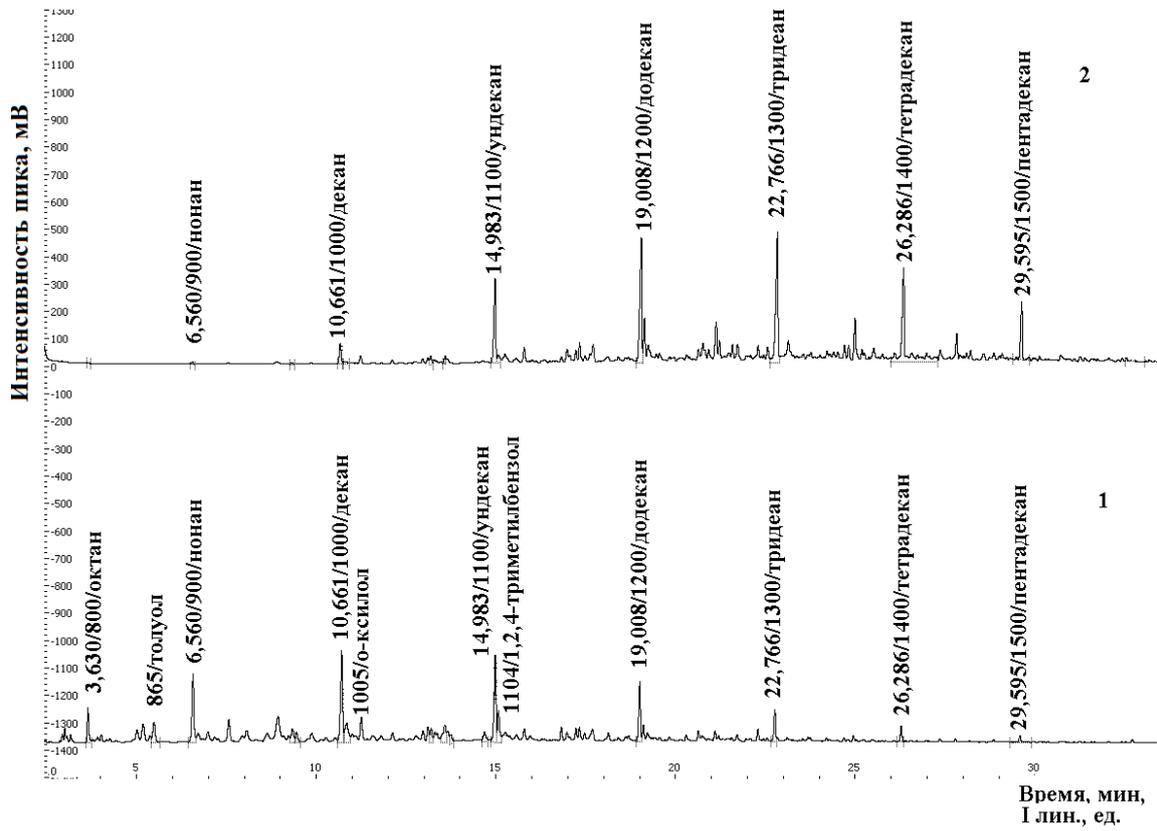


Рис. 9. Хроматограммы керосина осветительного марки КО:
1 – исходный; 2 – степень выгорания 99 масс. %

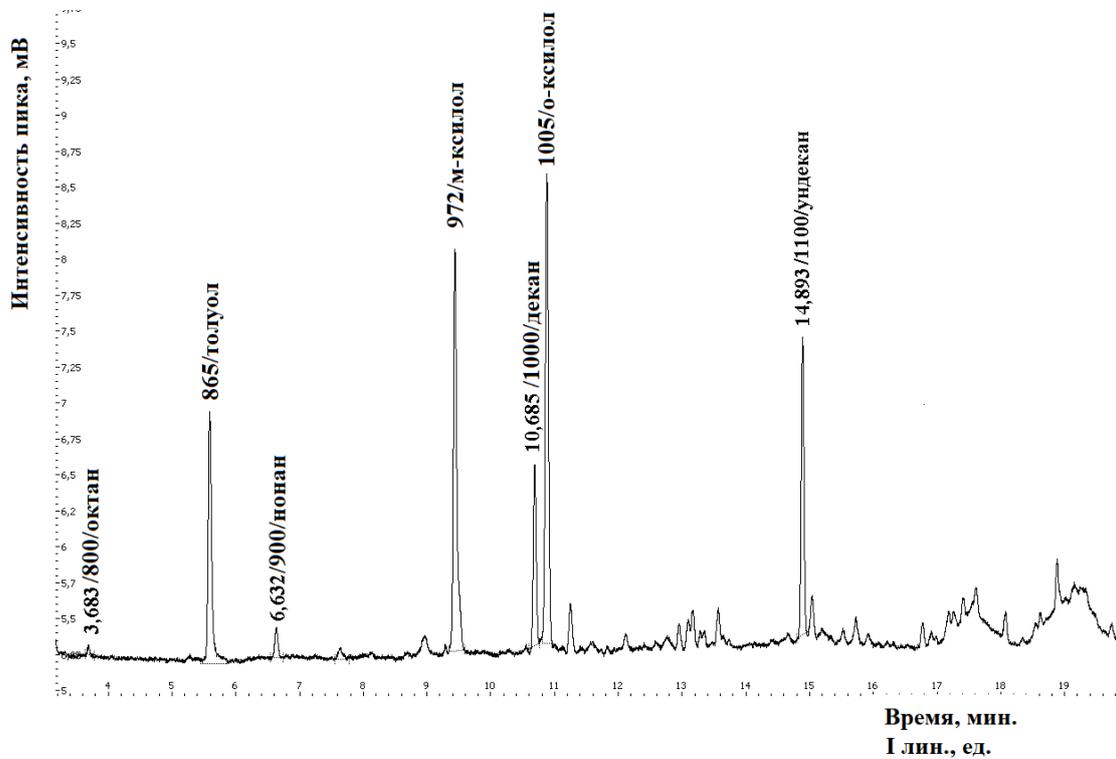


Рис. 10. Хроматограмма смесового растворителя Р-647 (степень выгорания 99 масс. %) со смесью алканов C₅–C₁₁, ООО «Вершина», ТУ 2319-001-71371272–2006

Таким образом, методом ФС, обладающим экспрессностью и высокой чувствительностью, можно определить только горючие жидкости, содержащие ароматические углеводороды, в то время как методом ГЖХ определяются ароматические углеводороды и алифатические углеводороды как нормального, так и изо-строения, а также углеводороды с кислородсодержащими функциональными группами.

Методы ГЖХ и ФС хорошо дополняют друг друга, давая дополнительную информацию при классификации остатков горючих жидкостей, изъятых на месте пожара.

Список источников

1. Обнаружение и установление состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при поджогах: метод. пособие / сост. И.Д. Чешко, М.Ю. Принцева, Л.А. Яценко. М.: ВНИИПО МЧС России, 2010. 90 с.
2. Принцева М.Ю., Клаптюк И.В., Чешко И.Д. Применение метода флуоресцентной спектроскопии для обнаружения и установления состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, используемых при поджогах // Пожарная безопасность. 2010. № 2. С. 94–99.
3. Гладилович Д.Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах // Партнеры и конкуренты. 2001. № 12. С. 11–15.
4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1975. 510 с.
5. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 216 с.
6. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука М.: Химия, Колос, 2008. 357 с.
7. Шашок Ж.С., Капсерович А.А. Основы рецептуростроения эластомерных композиций: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2013. 96 с.
8. Пластифицирующие добавки в эластомерных композициях (обзор) / Ж.С. Шашок [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4. № 3. С. 6–25.
9. Королев В.А. Адсорбционные свойства грунтов // Российская геологическая энциклопедия. Т. 1 (А-И). М.; СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2010. С. 24.
10. Оценка влияния выхлопных газов на экологическое состояние почвенного покрова урбанизированных территорий / С.С. Воронич [и др.] // Экология урбанизированных территорий. 2019. № 1. С. 122–126.

Информация о статье: статья поступила в редакцию: 14.11.2023; принята к публикации: 29.11.2023

Информация об авторах:

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@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1925-2334>, SPIN-код: 8512-0475

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, <https://orcid.org/0000-0002-1009-3525>, SPIN-код: 1377-0192

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, <https://orcid.org/0000-0001-9517-9653>, SPIN-код: 1883-9160