

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Научная статья

УДК 614.842.611; DOI: 10.61260/2304-0130-2024-1-14-24

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СРЕДСТВ ПРИ ЭКСПЕРТИЗЕ ПОЖАРОВ

✉ Принцева Мария Юрьевна;

Парийская Анна Юрьевна;

Мокряк Анна Васильевна.

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

✉ printseva75@mail.ru

Аннотация. Рассматривается возможность применения комплекса инструментальных методов, таких как морфологический анализ, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, ионная хроматография или капиллярный электрофорез для исследования химического состава огнетушащих порошковых средств при проведении пожарно-технических экспертиз. Приведены примеры использования указанных методов при расследовании реальных пожаров. Подробно описано как проводятся исследования огнетушащих средств для ответов на вопросы, связанных с установлением их состава, а также с выявлением соответствия представленного на исследование огнетушащего порошка технической документации. Показано, что для получения полной информации о химическом составе огнетушащего средства необходимо использование комплекса методов, так как каждый из рассмотренных методов дает дополнительную информацию при исследовании.

Ключевые слова: огнетушащие порошковые средства, огнетушащие составы, элементный анализ, морфологический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, пожарно-техническая экспертиза

Для цитирования: Принцева М.Ю., Парийская А.Ю., Мокряк А.В. Комплексный подход в исследовании огнетушащих порошковых средств при экспертизе пожаров // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2024. № 1. С. 14–24. DOI: 10.61260/2304-0130-2024-1-14-24.

Введение

Огнетушащие порошковые средства (ОПС) в зависимости от основного компонента можно разделить на три группы: на основе карбонатов щелочных металлов, на основе фосфорно-аммонийных солей и на основе хлоридов щелочных металлов [1]. Существуют ОПС общего и специального назначения. Порошки общего назначения используются для тушения пожаров классов А, В, С, Е и специального назначения для тушения пожаров класса Д [2–5]. Совместное использование в одном составе разных групп ОПС не допускается.

В настоящее время участились случаи появления на рынке продукции пожарно-технического назначения, не соответствующей требованиям ГОСТ и ТУ [6]. При производстве пожарно-технических экспертиз (ПТЭ) возникают вопросы, связанные с установлением состава огнетушащих порошков, с выявлением соответствия представленного на исследование огнетушащего порошка технической документации, а также с соответствием состава ОПС для тушения пожаров определенного класса.

Для ответа на данные вопросы при производстве ПТЭ возможно применение комплекса различных физико-химических методов исследования, таких как: элементный и фазовый анализ, исследование функционального и ионного состава порошка. Для

достижения этой цели возможно применение сканирующей электронной микроскопии (морфологический анализ) и рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, ионной хроматографии или капиллярного электрофореза. Ранее авторами работ [7, 8] изучалась возможность использования метода термического анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии для идентификации компонентов ОПС с целью выявления фальсификации.

В статье на примере реальных пожаров рассматривается возможность использования перечисленных выше методов как в комплексе, так и по отдельности для исследования составов ОПС и выявления соответствия представленного на исследование их технической документации.

Основная часть

На одном из предприятий произошел пожар. На стадии возникновения пожара сотрудниками предприятия был использован огнетушитель. В ходе осмотра пожара данный огнетушитель был изъят, и перед экспертом был поставлен вопрос о соответствии состава представленного порошка из огнетушителя нормативным документам (паспорт безопасности химической продукции). В предоставленной эксперту технической документации был указан химический состав огнетушащего порошка, представляющего собой смесь аммофоса (смесь моно- и диаммоний фосфата), кварца, аморфного диоксида кремния и сульфата аммония.

На первом этапе проводился морфологический анализ. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA/ XMU, снабженном энергодисперсионным детектором X-MAX 80 с площадью кристалла 80 мм², в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20–30 кВ, в токе зонда 2 пА – 40 нА и рабочем расстоянии 20–27 мм. Для получения снимков был использован детектор отраженных электронов (BSE), который показывает четко выраженные различия материалов по атомному весу [1]. При наличии в материале образца неоднородности состава, его изображение будет иметь хорошо различимые области с четкими границами между ними. Так, светлые области будут соответствовать материалу с более высоким атомным номером.

В результате проведенного морфологического исследования были получены снимки поверхности образца огнетушащего порошка (рис. 1, 2).

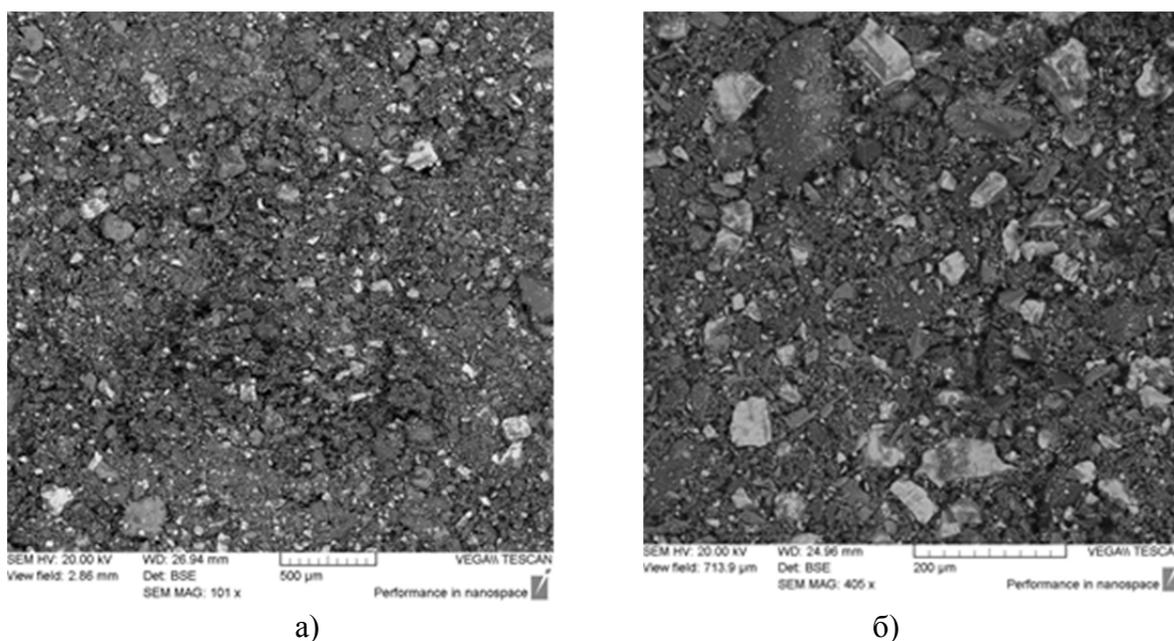


Рис.1. BSE-изображение поверхности представленного на исследование огнетушащего порошка при разных увеличениях: а) СЭМ 100^x; б) СЭМ 400^x

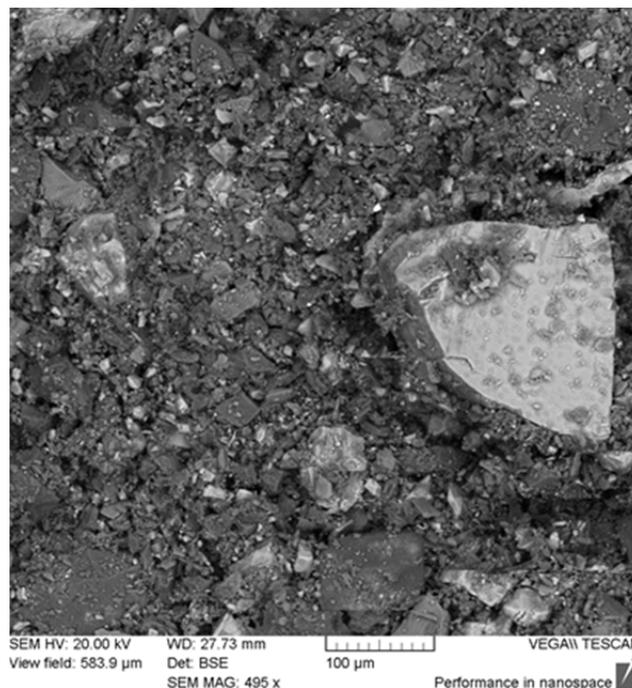


Рис. 2. BSE-изображение крупного плана кристаллов на поверхности представленного на исследование огнетушащего порошка, СЭМ 500^x

На полученных BSE-изображениях видно, что поверхность порошка из огнетушителя имеет выраженные различия по цвету (рис. 1). Данный факт обусловлен неоднородностью состава исследуемого материала. На поверхности огнетушащего порошка наблюдается множество кристаллов, имеющих форму многогранников.

Элементный состав и концентрация элементов представленного на исследование порошка, определялись с использованием рентгенофлуоресцентного анализа.

В результате элементного анализа всей поверхности порошка (табл. 1) в нем были обнаружены кислород (O), сера (S), кремний (Si), хлор (Cl), азот (N), натрий (Na), а также в следовых количествах магний (Mg), калий (K), кальций (Ca) и железо (Fe).

Таблица 1

Элементный состав поверхности представленного на исследование огнетушащего порошка

Элемент	N	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
Массовая доля, %	6,79	47,86	6,76	2,27	13,18	10,59	10,95	0,26	0,66	0,68

Далее был проведен элементный анализ кристаллов, обнаруженных в составе порошка (рис. 2). Он показал наличие таких веществ, как натрий (Na), хлор (Cl), кислород (O), углерод (C) и кремний (Si) (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав кристалла на поверхности представленного на исследование огнетушащего порошка

Элемент	C	O	Na	Si	Cl
Массовая доля, %	7,77	12,33	31,5	2,11	46,29

По элементному составу данных кристаллов, а также их форме можно предположить, что данные кристаллы являются кристаллами хлорида натрия. Для подтверждения данного факта, а также для определения химического состава образца порошка из огнетушителя был проведен его рентгенофазовый анализ.

Исследование проводилось с использованием дифрактометра ДР-01 «Радан» при следующих условиях: материал анода медь, интервал углов $18\div 62^\circ$, напряжение на трубке 30 кВ, ток на трубке 4,8 мА, шаг детектора $0,05^\circ$, время экспозиция 3 сек., режим съемки с поворотом.

Дифрактограмма исследуемого порошка представлена на рис. 3. Сведения о наблюдаемых аналитических пиках по данным рентгенофазового анализа представлены в табл. 3. Согласно работе [9] можно сказать, что определенная фаза присутствует в исследуемом веществе в случае выявления на дифрактограмме не менее трех пиков одной фазы.

На полученных дифрактограммах часть аналитических пиков была не расшифрована. Определить принадлежность данных пиков к какой-либо фазе не представлялось возможным.

Анализ полученной дифрактограммы показал, что в исследуемом образце порошка из огнетушителя обнаружены хлорид натрия, диоксид кремния (кварц), диаммоний сульфат и аммофос (моно- и диамоний фосфат).

Для установления функционального состава огнетушащего порошка, представленного на исследование, был получен с использованием метода таблетирования с бромидом калия инфракрасный спектр (ИК-спектр). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне измерений $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Расшифровку ИК-спектров проводили в соответствии с работами [10–12].

Таблица 3

**Кристаллографические данные основных фаз,
присутствующих в представленном на исследование огнетушащем порошке**

Угол, 2θ , град	Межплоскостное расстояние, d/n , Å	Интенсивность, I, %	Предполагаемая фаза
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3,04	86	Аммофос (диамоний фосфат)
	2,54	57	
	2,00	46	
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	3,07	100	Аммофос (монофосфат аммония)
	2,67	9	
	2,00	27	
SiO_2	3,35	100	Кварц
	1,97	8	
	1,54	20	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,36	100	Диаммоний сульфат
	3,91	20	
	3,03	40	
	2,32	20	
NaCl	2,81	100	Хлорид натрия
	1,98	55	
	1,61	15	

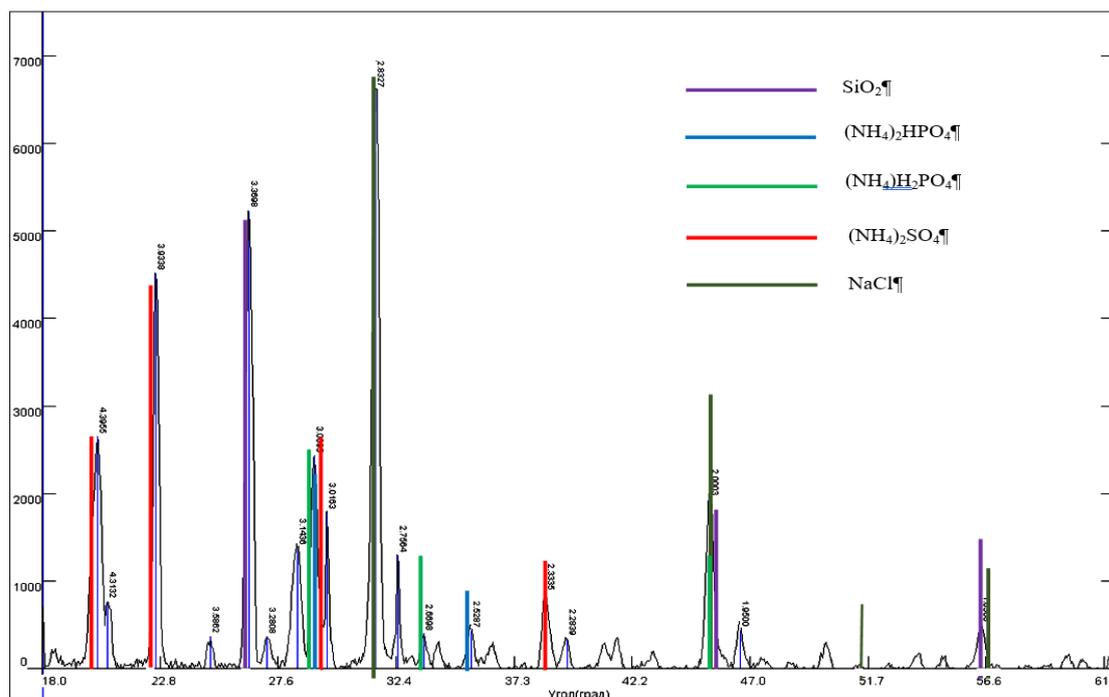


Рис. 3. Дифрактограмма представленного на исследование огнетушащего порошка

На ИК-спектре исследуемого порошка наблюдаются полосы поглощения в области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (3220 , 3050 см^{-1}), 1410 см^{-1} , 1110 см^{-1} , плечо 1023 см^{-1} , 800 см^{-1} , 670 см^{-1} , 615 см^{-1} , 466 см^{-1} (рис. 4). Полосы поглощения в области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (3220 , 3050 см^{-1}) и полоса 1410 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям иона аммония. Широкую полосу поглощения в области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ можно отнести как к валентным колебаниям сульфат иона, так и к валентным колебаниям связи Si-O в силикатах и/или кремнийорганических соединениях. Полоса поглощения 615 см^{-1} , присутствующая на ИК-спектре исследуемого образца, относится к деформационным колебаниям сульфат иона, а полосы поглощения 800 см^{-1} и 466 см^{-1} относятся к колебаниям Si-O связи.

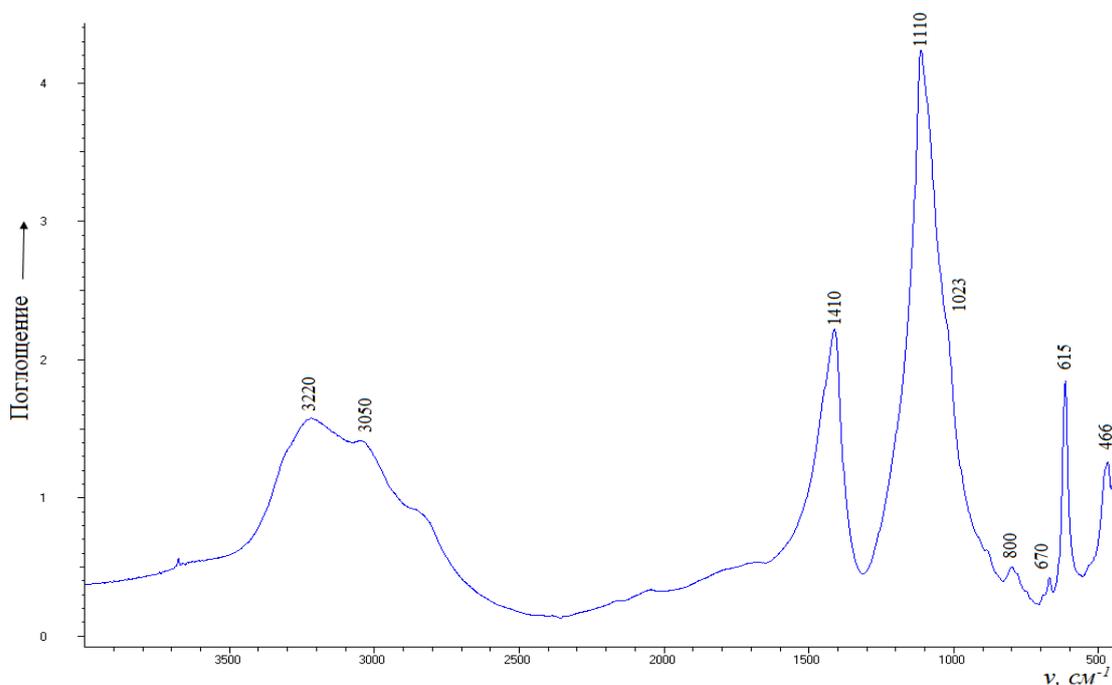


Рис. 4. ИК-спектр представленного на исследование огнетушащего порошка

При сравнении ИК-спектров исследуемого образца порошка из огнетушителя и сульфата аммония по методу «отпечатка пальцев» было выявлено, что большинство полос поглощений (3220 см^{-1} , 3050 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1410 см^{-1} , 615 см^{-1}) на спектре исследуемого образца схожи по положению с полосами сульфата аммония (рис. 5). Также при сравнении ИК-спектра исследуемого образца и спектра оксида кремния (SiO_2) коллоидного (аморфного) полосы поглощения 800 см^{-1} и 466 см^{-1} оказались схожи по положению. Плечо 1023 см^{-1} и полоса поглощения 670 см^{-1} также относятся к колебаниям оксида кремния (рис. 6).

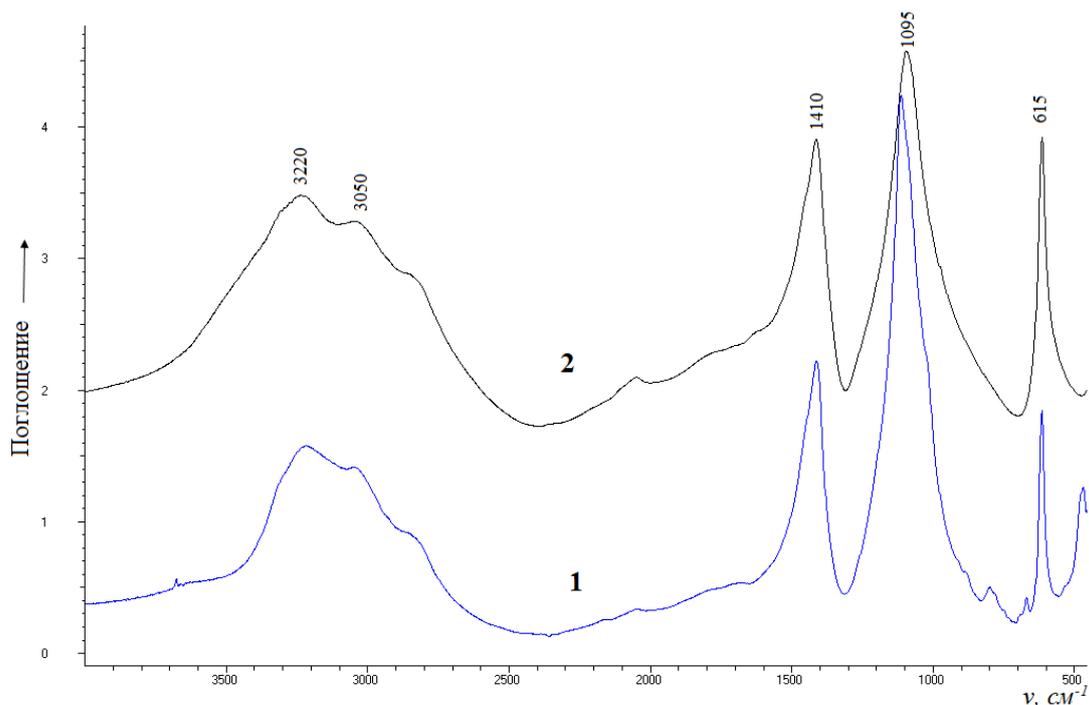


Рис. 5. ИК-спектры:

1 – представленный на исследование огнетушащий порошок; 2 – сульфат аммония

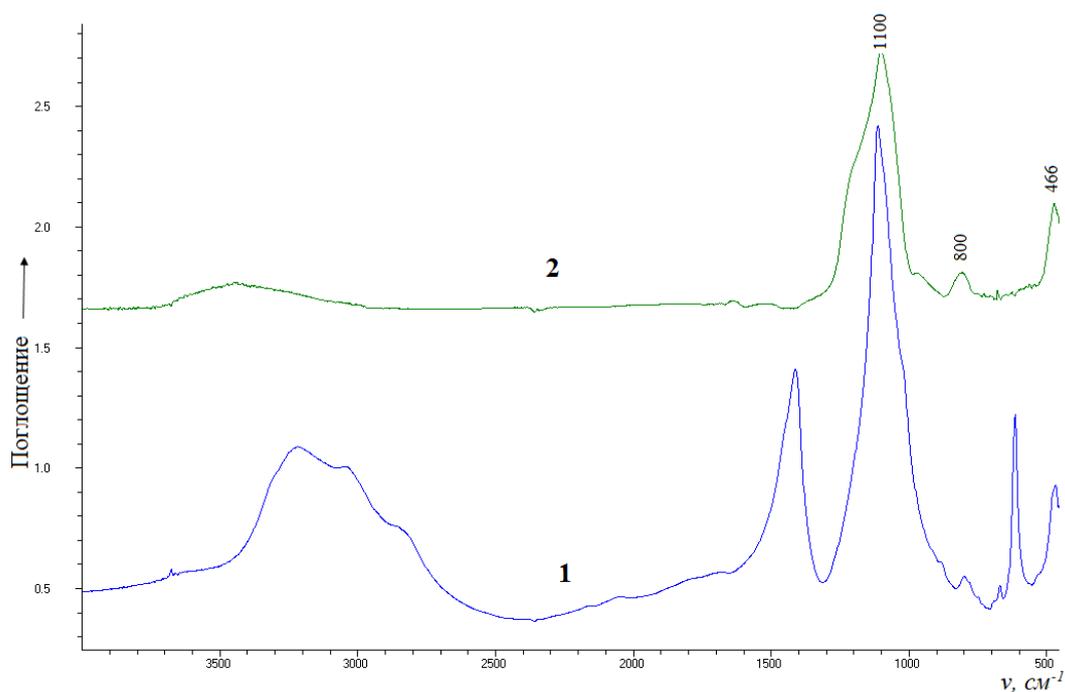


Рис. 6. ИК-спектры:

1 – представленный на исследование огнетушащий порошок;
2 – оксид кремния (коллоидный)

Кроме того, на ИК-спектре исследуемого образца порошка из огнетушителя были выявлены малоинтенсивные полосы поглощения 896 см^{-1} и 530 см^{-1} , которые, вероятнее всего, относятся к полосам фосфат ионов (рис. 7). Так как характеристичные полосы поглощения фосфатов находятся в области $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, то они могут нивелироваться при наложении на полосы сульфат иона и оксида кремния. Таким образом, методом ИК-спектроскопии в образце порошка из огнетушителя были обнаружены сульфат аммония, оксид кремния и незначительное количество фосфатов, вероятнее всего, фосфатов аммония. Хлорид натрия, выявленный методом рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, не поглощает ИК-излучение в исследуемом диапазоне, поэтому данным методом не обнаруживался.

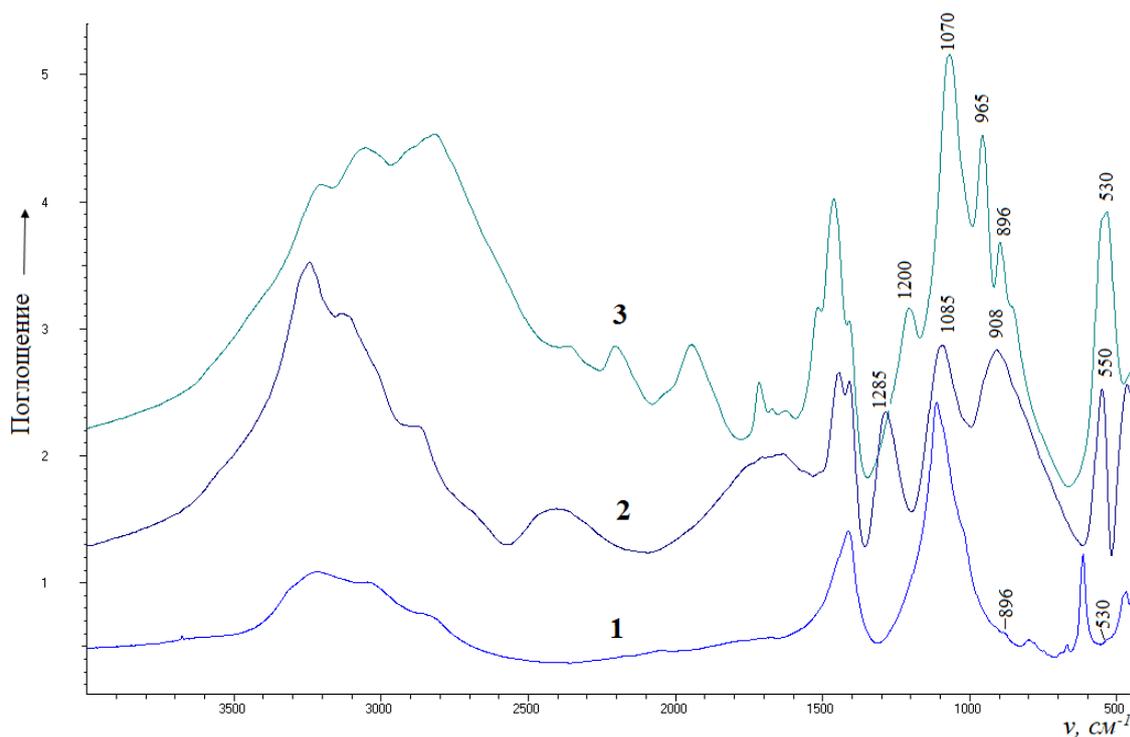


Рис. 7. ИК-спектры:

**1 – представленный на исследование огнетушащий порошок;
2 – моноаммоний фосфат; 3 – диаммоний фосфат**

Таким образом, при исследовании состава представленного огнетушащего порошка методами инфракрасной спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа обнаружены диоксид кремния, сульфат аммония, моноаммоний фосфат, диаммоний фосфат, а также хлорид натрия. Так как в паспорте безопасности химической продукции на представленный на исследование огнетушащий порошок в его составе отсутствовал хлорид натрия, следовательно, был сделан вывод о несоответствии состава представленного порошка паспорту безопасности химической продукции.

Ниже на примере экспертизы, где перед экспертом был поставлен вопрос: «Соответствует ли ОПС в представленном огнетушителе образцу ОПС марки ПХК?» показано, как комплексом методов инфракрасной спектроскопии и ионной хроматографии можно сделать вывод о соответствии или несоответствии ОПС конкретной марке.

Известно, что огнетушащий порошок ПХК применяется для тушения пожаров класса Д и представляет собой смесь нескольких компонентов, где основным компонентом является хлорид калия.

На рис. 8 приведены ИК-спектры представленного на исследование ОПС и ОПС марки ПХК.

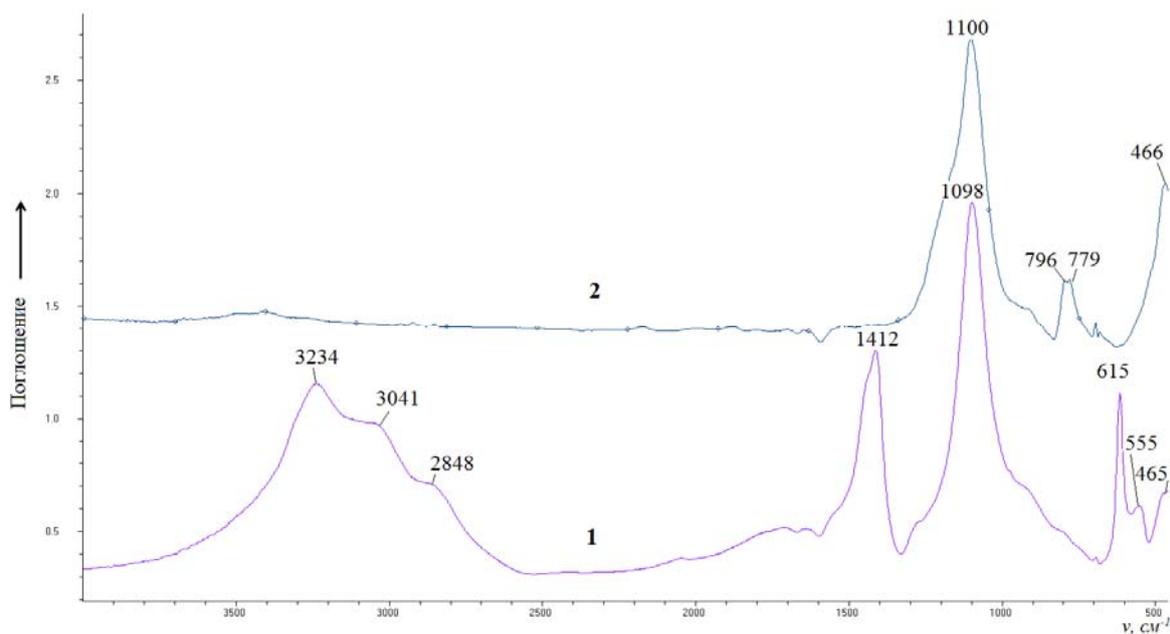


Рис. 8. ИК-спектры:
проб: 1 – представленное на исследование ОПС; 2 – ОПС марки ПХК

Как видно по наличию полос поглощения и их интенсивности, ИК-спектры оказались не идентичны.

При сравнении ИК-спектров сульфата аммония и фосфата аммония с ИК-спектром представленного на исследование ОПС было выявлено, что по наличию характеристичных полос поглощения они совпадают (рис. 9, 10).

Полосы поглощений 3234 см^{-1} , 3041 см^{-1} , 1412 см^{-1} , 1098 см^{-1} и 615 см^{-1} на ИК-спектре представленного на исследование ОПС, схожи по положению с полосами сульфата аммония (рис. 9).

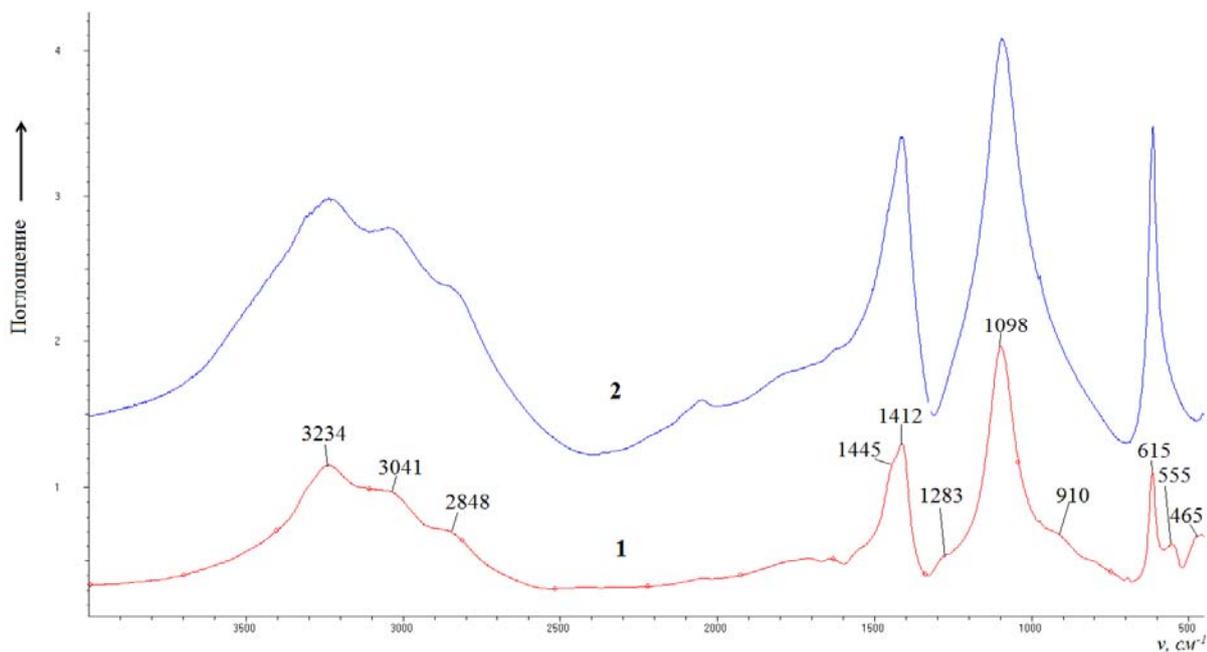


Рис. 9. ИК-спектры:
1 – представленное на исследование ОПС; 2 – сульфат аммония

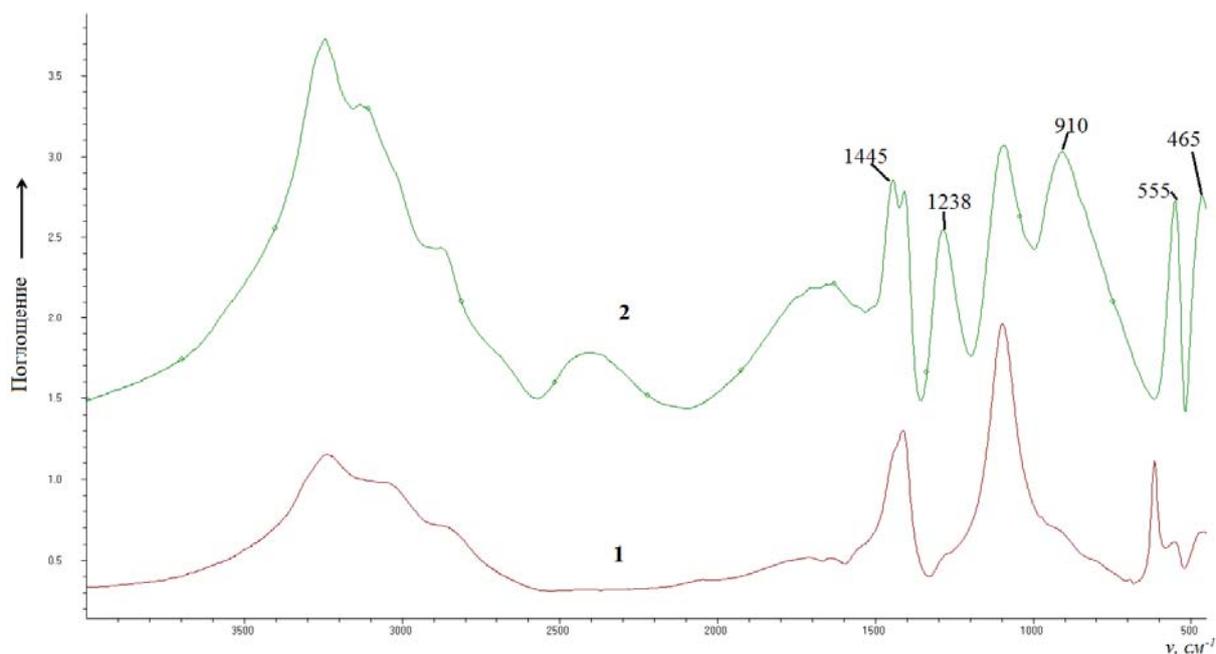


Рис. 10. ИК-спектры:
1 – представленное на исследование ОПС; 2 – диаммонийфосфат

Полоса поглощения 555 см^{-1} и плечо 910 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям фосфат иона. Малоинтенсивная полоса поглощения 465 см^{-1} , вероятнее всего, относится к деформационным колебаниям группы Si-O. Валентные колебания группы Si-O на данном спектре могут перекрываться валентными колебаниями сульфат группы.

При анализе ИК-спектра ОПС марки ПХК были выявлены полосы поглощения 1100 см^{-1} , 796 см^{-1} , 690 см^{-1} и 466 см^{-1} , вероятнее всего, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям группы Si-O (рис. 11).

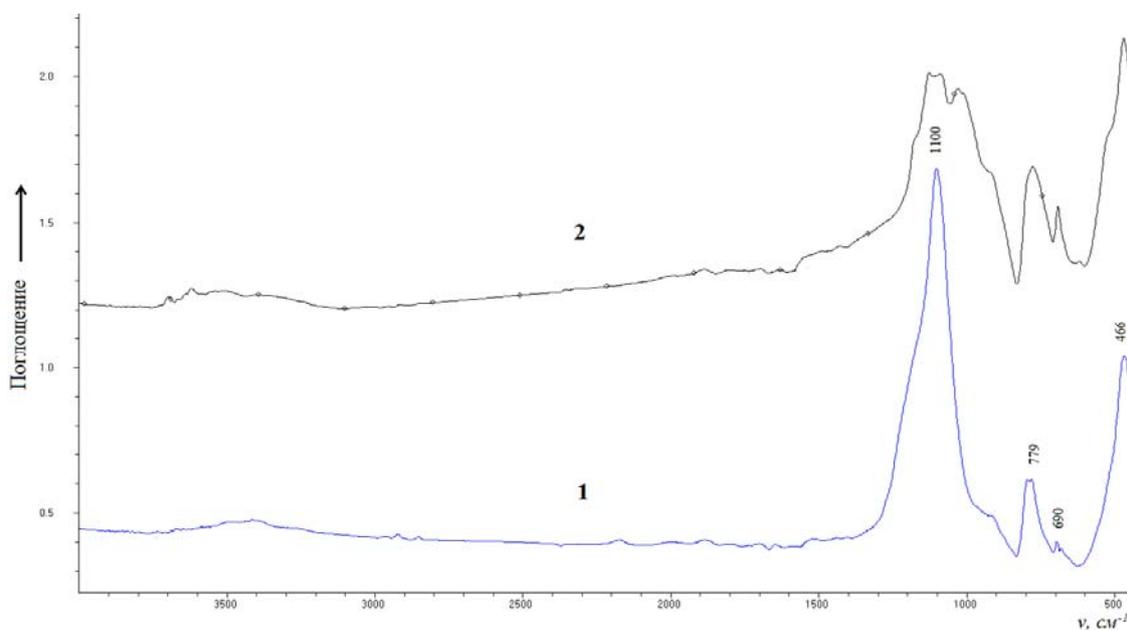


Рис. 11. ИК-спектры:
1 – ОПС марки ПХК; 2 – оксид кремния (SiO_2)

Таким образом, на основании результатов исследования методом ИК-спектроскопии, можно заключить, что представленное на исследование ОПС и ОПС марки ПХК имеют

разный функциональный состав. ОПС из представленного на исследование огнетушителя представляет собой вещество, содержащее сульфат аммония, фосфат аммония и оксид кремния, а ОПС марки ПХК содержит в своем составе кремнекислородное соединение.

Далее, для уточнения химического состава представленного на исследование ОПС и ОПС марки ПХК проводился анализ водных растворов методом ионной хроматографии на хроматографе «Стайер» с кондуктометрическим детектором CD 510 в комплекте с колонками для определения катионов I группы (аммоний, натрий и калий) и анионов (фториды, хлориды, нитриты, нитраты, фосфаты, сульфаты).

Определение катионов I группы проводилось на колонке «AQUILINE C1 P» 100x4,6 мм, детектирование анионов на колонка «STARION A300» 100x4,6 мм совместно с защитной колонкой «STARION A300». В качестве элюента для разделения катионов I группы использовали 0,004 моль/л HNO₃, а для разделения анионов смесь 1,8 ммоль/л карбоната натрия и 1,7 ммоль/л гидрокарбоната натрия. Скорость элюирования составляла 1,5 мл/мин, температура термостатирования 30 °С, объем петли 100 мкл.

Как видно из табл. 4, в водном растворе представленного на исследование ОПС содержатся следовые количества (не более 5 мг/л) ионов натрия, калия, а также фторид и хлорид ионов. Кроме перечисленных ионов в растворе обнаруживается высокое содержание катиона аммония (513,0 мг/л), а также фосфат (168,1 мг/л) и сульфат анионов (53,9 мг/л).

В водном растворе ОПС марки ПХК обнаружено небольшое количество ион натрия и аммония (не более 25 мг/л), а также высокое содержание катиона калия (1096,5 мг/л) и хлорид иона (200,0 мг/л).

Таблица 4

**Катионно-анионный состав водных растворов
представленного на исследование ОПС и ОПС марки ПХК**

Образец	Концентрация катионов, мг/л			Концентрация анионов, мг/л			
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
ОПС, представленный на исследование	2,7	5,0	513,0	3,8	1,9	168,1	53,9
ОПС марки ПХК	24,9	1096,5	3,7	–	200,0	–	–

Полученные методом ионной хроматографии данные подтверждают различие по химическому составу ОПС из представленного на исследование огнетушителя и ОПС марки ПХК. ОПС из представленного на исследование огнетушителя содержит водорастворимые соли сульфата и фосфата аммония, а ОПС марки ПХК водорастворимую соль – хлорид калия.

Суммирую данные, полученные комплексом методов ИК-спектроскопии и ионной хроматографии, было выявлено, что в ОПС из представленного на исследование огнетушителя содержатся сульфат аммония, фосфат аммония, обнаруженные методом ионной хроматографии и диоксид кремния, обнаруженный методом ИК-спектроскопии. Данный состав отличается от состава ОПС марки ПХК, который состоит в основном из хлорида калия, обнаруженного методом ионной хроматографии и диоксида кремния, обнаруженного методом ИК-спектроскопии.

Заключение

Подводя итоги проведенных исследований, можно констатировать, что исследование ОПС при проведении пожарно-технических экспертиз возможно методами морфологического, элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, термического анализа, а также ионной хроматографии или капиллярного электрофореза.

Исследования желательно проводить комплексом методов, так как каждый из методов дает дополнительную информацию по химическому составу ОПС. Комплексный подход, с использованием современных методов исследования, позволит получить полную информацию об элементном, фазовом, ионном и функциональном составе ОПС и ответить на вопросы, связанные с их фальсификацией.

Список источников

1. Fischer G., Leonard J.T. Effectiveness of Fire Extinguishing Powders Based on Small Scale Suppression Test. Washington. 1995. P. 24.
2. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. М.: Стройиздат, 1982. 72 с.
3. Надубов В.А., Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошки. М.: ВНИИПО МЧС России, 2014. 274 с.
4. Сабинин О.Ю., Агаларова С.М. Огнетушащие порошки. Проблемы. Состояние вопроса // Пожаровзрывобезопасность. 2007. Т. 16. № 6. С. 63–68.
5. Удилов Т.В. Исследование огнетушащих порошковых составов при производстве пожарно-технической экспертизы // Деятельность правоохранительных органов в современных условиях: XXI Междунар. науч.-практ. конф. Иркутск: Восточно-Сибирский ин-т МВД России, 2016. С. 44–46.
6. Идентификация компонентов огнетушащих порошков методом ИК-спектроскопии / Т.В. Фролова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2021. № 2 (39). С. 102–107.
7. Иваненко О.С. О возможности применения методов термического анализа к огнетушащим порошковым составам на основе неорганических веществ // Пожарная и аварийная безопасность: XV Междунар. науч.-практ. конф. Иваново: Ивановская пож.-спас. акад. ГПС МЧС России. 2020. С. 326–329.
8. Evaluation of the phase composition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ mixtures by X-ray diffractometry / L. Angel [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. Vol. 475. Is. 1–2. P. 686–692.
9. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
10. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностранной лит., 1961. 110 с.
11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976, 175 с.
12. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю. Зинюк [и др.]. Л.: Химия, 1983. 160 с.

Информация о статье: статья поступила в редакцию: 15.03.2024; принята к публикации: 18.03.2024

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

Парийская Анна Юрьевна, 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), e-mail: anna_par.74@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5479-8271>, SPIN-код: 8914-6416

Мокряк Анна Васильевна, 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), e-mail: anetta1986@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6630-4045>, SPIN-код: 8987-0146