

Научная статья

УДК 54.061, 54.062, 54.064; DOI: 10.61260/1998-8990-2023-3-89-95

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

✉ **Ивахнюк Сергей Григорьевич.**

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

✉ sgi78@mail.ru

Аннотация. Наблюдаемая в последние годы тенденция к росту преступлений с применением инициаторов горения фокусирует внимание специалистов на вопросах, связанных с идентификацией двух и более образцов термически измененных нефтепродуктов. Решение этой задачи даст результаты не только при установлении обстоятельств криминальных преступлений, но и при выявлении виновников разливов жидких нефтяных углеводородов, а также пожаров разлития.

В статье представлены результаты исследования термически измененных проб различных марок светлых нефтепродуктов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа в части диагностирования примесей металлов, количественные содержания которых предложены в качестве критериев идентификации. Анализ полученных результатов обосновывает необходимость проведения дальнейших исследований, направленных на решение задачи установления тождественности двух и более проб нефтепродуктов.

Ключевые слова: термически измененные нефтепродукты, идентификация нефтепродуктов, инициаторы горения, пожарно-техническая экспертиза, временная деградация, биологическая трансформация

Для цитирования: Ивахнюк С.Г. Исследование возможности идентификации термически измененных нефтепродуктов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа // Проблемы управления рисками в техносфере. 2023. № 3 (67). С. 89–95. DOI: 10.61260/1998-8990-2023-3-89-95.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF IDENTIFYING THERMALLY MODIFIED PETROLEUM PRODUCTS BY ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

✉ **Ivakhnyuk Sergey G.**

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia, Saint-Petersburg, Russia

✉ sgi78@mail.ru

Abstract. The trend observed in recent years towards an increase in crimes involving the use of combustion accelerators focuses the attention of specialists on issues related to the identification of two or more samples of thermally modified petroleum products. The solution of this problem will give results not only in establishing the circumstances of criminal crimes, but also in identifying the perpetrators of spills of liquid petroleum hydrocarbons, as well as spill fires.

The article presents the results of a study of thermally altered samples of various brands of light petroleum products by atomic emission spectral analysis in terms of diagnosing metal impurities, the quantitative contents of which are proposed as identification criteria. The analysis of the obtained results substantiates the need for further research aimed at solving the problem of establishing the identity of two or more samples of petroleum products.

© Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2023

Keywords: thermally modified petroleum products, identification of petroleum products, combustion accelerators, fire-technical examination, temporary degradation, biological transformation

For citation: Ivakhnyuk S.G. Investigation of the possibility of identifying thermally modified petroleum products by atomic emission spectral analysis // Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere = Problems of risk management in the technosphere. 2023. № 3 (67). P. 89–95. DOI: 10.61260/1998-8990-2023-3-89-95.

Введение

В последние годы на территории Российской Федерации отмечается тенденция к увеличению количества преступлений экстремистской и террористической направленности. К наиболее общественно значимым из них как по числу погибших и пострадавших, так и по тяжести последствий относят преступления, связанные с пожарами [1]. Именно они – причина гибели и увечья людей, их результаты, в случае ландшафтных проявлений, приводят к массовому уничтожению биоценозов, а также наносят значительный материальный ущерб. Вследствие полного или частичного уничтожения объекта преступного посягательства, а также нивелирования следовой картины на месте пожара подобные преступления имеют низкую раскрываемость.

В целях раскрытия и расследования преступлений, связанных с пожаром, эксперты и специалисты решают вопросы, связанные с установлением его очага и причины возникновения. При производстве судебной пожарно-технической экспертизы установление технической причины пожара является одной из основных ее задач. Среди причин возникновения пожара стоит акцентировать внимание на таком юридически квалифицируемом деянии, как поджог, которое в большинстве случаев сопряжено с применением инициаторов горения. В числе последних в первую очередь – горючие и легковоспламеняющиеся жидкости, а в случае так называемых «квалифицированных» поджогов – «нетрадиционные» инициаторы горения, такие как, например, пиротехнические составы и пр. [2].

Таким образом, важным условием установления причин пожаров является достоверное решение задач диагностирования и идентификации инициаторов горения, признаки применения и следовые количества которых обнаруживаются специалистами при осмотрах мест происшествий. Применительно для целей данной статьи под диагностированием понимается процедура определения видовой и типовой принадлежности нефтепродуктов, а под идентификацией – установления тождественности двух и более их образцов. Результаты идентификации позволят судить о происхождении проб нефтепродукта из единого источника. В части расследования обстоятельств поджога под двумя пробами подразумевается проба с места пожара и, например, проба, полученная со смывов с ладоней подозреваемого. От решения задач идентификации нефтепродуктов, примененных на месте преступления, во многом зависят итоги расследований обстоятельств поджогов, оперативность установления лиц, причастных к совершению преступления, и, в целом, вероятность их раскрытия.

Исследовательская часть

Из опыта экспертной практики следует, что при поджогах в качестве инициатора горения в 70–80 % случаев злоумышленниками используются светлые нефтепродукты – бензины, керосин, дизельные топлива [3]. Имеющаяся в настоящее время методическая база, направленная на установление причин пожаров, возникающих в результате умышленных поджогов с использованием нефтепродуктов в качестве инициатора горения, определяет возможности решения исключительно задач их диагностирования, при этом основное внимание сконцентрировано на выявлении содержания органических компонентов нефтепродуктов.

Здесь важно отметить, что трудности анализа объектов исследования подобных нефтепродуктам как в целях диагностирования, так и идентификации традиционно связаны с активно проходящими процессами их временной и биологической деградации [4]. К тому же при пожаре объекты-носители следов инициаторов горения подвергаются воздействию повышенных температур и других факторов, в связи с чем обнаружить на них достаточное для исследования количество органической составляющей нефтепродуктов является достаточно сложной задачей.

Таким образом, применяемые в настоящее время методики не реализуют в полной мере потенциал возможностей сравнительной идентификации и не обеспечивают получение содержательных и достоверных выводов, которые бы позволили утверждать о происхождении двух и более образцов измененных нефтепродуктов из единого источника [5].

В свою очередь, подтверждение наличия неких признаков, строго индивидуальных для конкретной партии нефтепродукта, позволило бы соотнести обнаруженный на месте происшествия образец инициатора горения с изъятыми при проведении иных оперативных и следственных действий пробами нефтепродуктов, например, из емкости, обнаруженной при досмотре возможно причастного к преступлению лица или при обыске в месте его проживания [6].

В связи с изложенным для решения задач сравнительной идентификации нефтепродуктов предлагается использовать способ, основанный на анализе соотношения количественного содержания примесей металлов, входящих в состав нефтепродуктов. Так как металлы и металлоорганические соединения, их содержащие, менее подвержены трансформациям при воздействии природных и антропогенных факторов, значения количественных содержаний металлов в различных образцах и их соотношений можно рассматривать в качестве критериев идентификации [7].

Известно, что анализ количественных соотношений тяжелых металлов, обнаруживаемых в нефти, позволяет однозначно ее идентифицировать с привязкой к тому или иному месторождению. Данный подход в настоящее время является достаточно апробированным и применяется на практике в различных областях, например, при контроле загрязнения морских вод и при поиске месторождений нефти [8]. Подобные исследования в настоящее время проводятся с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Здесь необходимо отметить, что возможность выявления примесей металлов в образцах нефтепродуктов современными аналитическими методами, такими как: атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), ИСП-АЭС, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и пр. продемонстрирована в целом ряде публикаций [9–11].

В данной работе исследовалась возможность определения количественных содержаний металлов в термически измененных нефтепродуктах. Для ее подтверждения в качестве исследуемых объектов были выбраны четыре марки автомобильных бензинов (образцы №№ 1–4) и одна марка дизельного топлива (образец № 5). Для получения следов термически измененных нефтепродуктов, соответствующих изымаемым с мест пожаров, были подготовлены образцы, где на графито-силикагелевую подложку наносились отобранные пробы, которые впоследствии запекались в муфельной печи. Дальнейшее исследование образцов испаренных бензинов проводилось методом атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА).

Методы исследования

Исследование представленных образцов №№ 1–5 проведено с применением метода АЭСА и использованием рекомендаций, изложенных в работе [12].

Навески проб, приготовленные в пяти повторностях, массой 0,2–0,3 г, были получены путем пропитки с последующим высушиванием смеси графита с оксидом алюминия (квалификации «осч») и размещены в кратерах графитовых электродов для АЭСА. В качестве контрольных проб исследовали помещенную в электроды (для АЭСА) смесь графита с оксидом алюминия (10 мг, 1:1), приготовленную в пяти повторностях.

Условия анализа: спектрограф – PGS-2 (дисперсия 7,3 А/мм), трехлинзовая система освещения; ширина щели спектрографа – 20 мкм. Противозлектроды графитовые марки ЕС-12 (квалификация «осч»), заточенные на конус; расстояние между электродами выставлялось по диафрагме промежуточного конденсора при ширине щели 3,2 мм. Регистрация и расшифровка спектров проводилась при помощи многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС и программы «Атом-3,3».

Элементный анализ проб проводился при следующих условиях: источник возбуждения – непрерывная дуга переменного тока генератора «Шаровая молния» ШМ-250 при силе тока 5 А с частотой 50 Гц в течение 15 с, затем при силе тока 18 А с частотой 200 Гц в течение 45 с, полная экспозиция – 60 с, до полного выгорания проб (20 спектров по 2 накопления по 1,5 с). Щель диафрагмы промежуточного конденсора при измерении открыта полностью.

Результаты и обсуждение

Анализ показал, что в полученных спектрах линий химических элементов: Au, Ba, Co, Hf, Hg, K, La, Ni, Sb, U, V, Zr – не обнаружено в пределах чувствительности примененной методики.

В исследуемых пробах выявлены линии следующих элементов: Ag, B, Be, Ca, Cu, Ga, Mg, Na, Sn, при этом содержание элементов соответствует или не превышает их содержания в контрольных пробах.

В пробах образцов №№ 1–5 выявлены следующие элементы, содержание которых значимо превышает их содержание в контрольных пробах: Cr, Fe, Mn, Pb, Ti, Zn.

В качестве количественной характеристики содержания элементов для последующего сравнительного анализа (табл.) использовалось отношение величины интенсивности линии элемента к интенсивности участка сплошного спектра возле линии (интенсивность фона, аналитический сигнал – $(I - I_{\text{ф}}) / I_{\text{ф}}$).

Таблица

Содержание химических элементов (у.е.) в образцах №№ 1–5 и контрольных пробах (К)

Образец	Интенсивность линий элементов и длины волн аналитических линий (нм)					
	Cr 284,3249	Fe 271,9027	Mn 279,8269	Pb 283,3053	Ti 323,6578	Zn 213,8573
К	0,11±0,04	5±1	1,07±0,4	0,72±0,17	0,21 ±0,07	0,25±0,08 1
1	0,15±0,07	6±2	1,5±0,6	0,61 ±0,19	0,29±0,22	0,38±0,09
2	0,34±0,06	11±2	2,8±0,6	1,42±0,70	0,50±0,20	0,55±0,10
3	0,26±0,07	14±4	3,3±1,2	1,55±0,61	0,42±0,12	0,79±0,22
4	0,48±0,05	20±3	6,4±1,7	2,03±1,02	0,60±0,10	1,93±0,73
5	0,43±0,12	18±6	6,1 ±3,2	1,37±0,61	0,43±0,14	1,95±0,60

Сравнительный анализ показал, что образец № 1 отличается от образцов № 2–5 по содержанию хрома, железа, марганца, титана и цинка.

Содержание свинца в пробах образцов №№ 3, 4 превышает их содержание в контрольных пробах. В образцах № 1, 2, 5 соответствует контрольным в пределах доверительных интервалов.

В образцах № 1, 2 содержание свинца соответствует его содержанию в контрольных пробах в пределах доверительных интервалов с доверительной вероятностью 95 %.

Образец № 4 отличается от образцов № 2 и 3 по содержанию марганца, при этом соответствует содержанию марганца в образце № 5. Содержание марганца в образце № 5 имеет большую величину доверительного интервала, охватывающую область концентраций марганца образцов №№ 2, 3, 4.

С целью исключения источника химических элементов – оксида алюминия, дополнительно были приготовлены серии проб образцов с добавлением только спектрально чистого графита в трех повторностях. Electroды наполняли последующим высушиванием по 160 мкл каждого образца в четыре приема (по 40 мкл). Серия контрольных проб в трех повторностях была приготовлена с добавлением графита в количестве, соответствующем исследованным пробам – 20 мг.

Элементный анализ второй серии проб проводился при следующих условиях: источник возбуждения – непрерывная дуга переменного тока генератора «Шаровая молния» ШМ-250 при силе тока 5 А с частотой 50 Гц в течение 6 с, затем при силе тока 10 А с частотой 200 Гц в течение 6 с, далее при силе тока 18 А с частотой 200 Гц в течение 60 с; полная экспозиция – 72 с, до полного выгорания пробы (1 спектр; 48 накоплений по 1,5 с). Щель диафрагмы промежуточного конденсатора при измерении открыта полностью.

Полученные результаты имели очень низкую воспроизводимость и были непригодны для сравнительного анализа. Наличие оксида алюминия согласно [12] способствует увеличению абсорбции химических элементов в электродах. Таким образом, удаление его не привело к положительному результату.

Дополнительно изучалась возможность анализа нефтепродуктов в нативном виде с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), который на сегодняшний день требует наличия дополнительного оборудования, не входящего в комплектацию спектрометра, имевшегося в распоряжении – специальной системы ввода проб с возможностью подачи газообразного кислорода.

Основной способ пробоподготовки для метода ИСП-МС – получение водных растворов проб. Для пробоподготовки органических веществ используется автоклавная минерализация концентрированными кислотами [13, 14]. Для работы с жидкими органическими легковоспламеняющимися пробами требуется разработка и оптимизация условий разложения легколетучих органических жидкостей ввиду высокой вероятности выхода из строя оборудования при неправильном подборе условий пробоподготовки.

Заключение

Анализ результатов экспериментальных исследований позволил сделать следующие выводы:

- подтверждена принципиальная возможность обнаружения соединений металлов в термически измененных светлых нефтепродуктах методом АЭСА;
- для всех исследованных нефтепродуктов установлено индивидуальное количественное содержание каждого из металлов, таким образом, последующий анализ отношений количественных содержаний данных металлов принципиально способен решить задачу сравнительной идентификации нефтепродуктов.

Для анализа нефтепродуктов в нативном виде с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой требуется разработка и оптимизация условий их разложения в виду высокой вероятности выхода из строя оборудования при неправильном подборе условий пробоподготовки.

Список источников

1. Каратуева Е.Н. Пиротерроризм как разновидность политического экстремизма // Вопросы национальных и федеративных отношений. 2020. Т. 10. № 9 (66). С. 2313–2321. DOI: 10.35775/PSI.2020.66.9.012.
2. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) / под ред. Н.А. Андреева. 2-е изд., стереотип. СПб.: СПБИПБ МВД России, 1997. 562 с.
3. Расследование пожаров: учеб. / М.А. Галишев [и др.]. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2013. 192 с.
4. Химия окружающей среды / под ред. А.П. Цыганкова. М.: Химия, 1982. 682 с.
5. Ивахнюк С.Г., Порошин П.В. К вопросу идентификации нефтепродуктов при производстве пожарно-технических экспертиз // Дискуссионные вопросы теории и практики судебной экспертизы: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. М.: Рос. гос. ун-т правосудия, 2021. С. 259–262.
6. Ивахнюк С.Г., Порошин П.В. Научное обоснование процедур приборно-методического обеспечения идентификации нефтепродуктов // Судебная экспертиза: прошлое, настоящее и взгляд в будущее: материалы Междунар. науч.-практ. конф. СПб.: С.-Петербург. ун-т МВД России, 2022.
7. Ивахнюк С.Г. Приборно-методическое обоснование процедуры идентификации консервативных компонентов жидких углеводородов и остатков их временной и биodeградации // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2022. № 1 (24). С. 140–146.
8. Геохимический способ обнаружения залежей нефти на морском шельфе: пат. 2417387 С2 Рос. Федерация. № 2009122012/28 / В.С. Головинский; заявл. 10.06.2009; опубл. 27.04.2011.
9. Балак Г.М., Волгин С.Н., Приваленко А.Н. Новые методы атомно-абсорбционного определения содержания металлов в авиационном и автомобильном бензинах // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 1 (623). С. 33–41. DOI: 10.32935/0023-1169-2021-623-1-33-41.
10. Коркина Д.А., Делятинчук Н.Н., Гринштейн И.Л. Прямое высокочувствительное определение элементов в бензине, керосине и растворах минеральных масел методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 7. С. 7–15.
11. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper / L. S. G. Teixeira [et al.] // Talanta. 2007. Vol. 72. № 3. P. 1073–1076. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.12.042.
12. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. М.: Химия, 1985. 320 с.
13. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review / R. Sañchez [et al.] // Spectrochimica acta Part B: Atomic spectroscopy. 2013. Vol. 88. P. 104–126. DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.005.
14. Пробоподготовка при определении металлов в нефти и нефтепродуктах методом МС-ИСП / А.В. Соин [и др.] // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 585–590.

References

1. Karatueva E.N. Piroterrorizm kak raznovidnost' politicheskogo ekstremizma // Voprosy nacional'nyh i federativnyh otnoshenij. 2020. T. 10. № 9 (66). S. 2313–2321. DOI: 10.35775/PSI.2020.66.9.012.
2. Cheshko I.D. Ekspertiza pozharov (ob"ekty, metody, metodiki issledovaniya) / pod red. N.A. Andreeva. 2-e izd., stereotip. SPb.: SPbIPB MVD Rossii, 1997. 562 s.
3. Rassledovanie pozharov: ucheb. / M.A. Galishev [i dr.]. SPb.: S.-Peterb. un-t GPS MCHS Rossii, 2013. 192 s.
4. Himiya okruzhayushchej sredy / pod red. A.P. Cygankova. M.: Himiya, 1982. 682 s.

5. Ivahnyuk S.G., Poroshin P.V. K voprosu identifikacii nefteproduktov pri proizvodstve pozharno-tehnicheskikh ekspertiz // *Diskussionnye voprosy teorii i praktiki sudebnoj ekspertizy: materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. M.: Ros. gos. un-t pravosudiya, 2021. S. 259–262.*

6. Ivahnyuk S.G., Poroshin P.V. Nauchnoe obosnovanie procedur priborno-metodicheskogo obespecheniya identifikacii nefteproduktov // *Sudebnaya ekspertiza: proshloe, nastoyashchee i vzglyad v budushchee: materialy Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. SPb.: S.-Peterb. un-t MVD Rossii, 2022.*

7. Ivahnyuk S.G. Priborno-metodicheskoe obosnovanie procedury identifikacii konservativnykh komponentov zhidkih uglevodorodov i ostatkov ih vremennoj i biodegradacii // *Sibirskij pozharno-spasatel'nyj vestnik. 2022. № 1 (24). S. 140–146.*

8. Geohimicheskij sposob obnaruzheniya zalezhej nefti na morskome shel'fe: pat. 2417387 C2 Ros. Federaciya. № 2009122012/28 / V.S. Golovinskij; zayavl. 10.06.2009; opubl. 27.04.2011.

9. Balak G.M., Volgin S.N., Privalenko A.N. Novye metody atomno-absorbcionnogo opredeleniya sodержaniya metallov v aviacionnom i avtomobil'nom benzine // *Himiya i tekhnologiya topliv i masel. 2021. № 1 (623). S. 33–41. DOI: 10.32935/0023-1169-2021-623-1-33-41.*

10. Korkina D.A., Delyatinchuk N.N., Grinshtejn I.L. Pryamoe vysokochuvstvitel'noe opredelenie elementov v benzine, kerosine i rastvorah mineral'nyh masel metodom atomno-emissionnoj spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoy // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2019. T. 85. № 7. S. 7–15.*

11. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper / L. S. G. Teixeira [et al.] // *Talanta. 2007. Vol. 72. № 3. P. 1073–1076. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.12.042.*

12. Kyuregyan S.K. Atomnyj spektral'nyj analiz nefteproduktov. M.: Himiya, 1985. 320 s.

13. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review / R. Sańchez [et al.] // *Spectrochimica acta Part B: Atomic spectroscopy. 2013. Vol. 88. P. 104–126. DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.005.*

14. Probopodgotovka pri opredelenii metallov v nefti i nefteproduktah metodom MS-ISP / A.V. Sojn [i dr.] // *Zhurnal analiticheskoy himii. 2010. T. 65. № 6. S. 585–590.*

Информация о статье:

Статья поступила в редакцию: 05.06.2023; одобрена после рецензирования: 23.08.2023; принята к публикации: 07.09.2023

The information about article:

The article was submitted to the editorial office: 05.06.2023; approved after review: 23.08.2023; accepted for publication: 07.09.2023

Информация об авторе:

Ивахнюк Сергей Григорьевич, заместитель начальника 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, e-mail: sgi78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4651-8211>, SPIN-код: 2144-4276

Information about the authors:

Ivakhnyuk Sergey G., deputy head of the Research institute of advanced research and innovative technologies in the field of life safety of the Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia (196105, Saint-Petersburg, Moskovsky ave., 149), candidate of technical sciences, e-mail: sgi78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4651-8211>, SPIN: 2144-4276