

УДК 614.849

## Методы газовой хроматографии и ИК-спектроскопии как инструменты пожарно-технической экспертизы

### Methods of gas chromatography and IR spectroscopy as tools for fire and technical expertise

**Шубин А.А.**<sup>2</sup>

канд. хим. наук, доц.

**Лагунов А.Н.**<sup>1</sup>

канд. пед. наук

**Богданов А.А.**<sup>1</sup>

**Гапоненко М.В.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Сибирская  
пожарно-спасательная  
академия ГПС МЧС России

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский  
федеральный университет»

*mariigaponenko@gmail.com*

**Shubin A.A.**<sup>2</sup>

candidate of chemical sciences,  
associate professor

**Lagunov A.N.**<sup>1</sup>

candidate of pedagogical  
sciences

**Bogdanov A.A.**<sup>1</sup>

**Gaponenko M.V.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FSBEE HE Siberian Fire  
and Rescue Academy  
EMERCOM of Russia

<sup>2</sup>Siberian Federal University

#### Аннотация:

В работе проведено рассмотрение методов газовой хроматографии (ГХ) и ИК-спектроскопии, как инструментов для выполнения пожарно-технической экспертизы. Предметом анализа, как правило, выступают ЛВЖ и ГЖ. При этом возможности методов позволяют осуществлять не только традиционную идентификацию индивидуальных веществ, но качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей. Предлагается к разработке и внедрению для использования в работе ИПЛ анализ спектральных данных на базе МГК.

**Ключевые слова:** инструментальные методы пожарно-технической экспертизы, основные причины пожаров, поджог, газовая хроматография, инфракрасная спектроскопия, хемометрика, идентификация веществ, метод главных компонент.

#### Abstract:

The article presents the method of gas chromatography and method of IR spectroscopic analysis is considered as a tool for performing fire-technical expertise. The subject of analysis, as a rule, are flammable liquids. At the same time, the capabilities of the method make it possible to carry out not only the traditional identification of individual substances, but the qualitative and quantitative analysis of multicomponent mixtures. It is proposed to develop and implement, for use in the test fire laboratory, the analysis of spectral data on the basis of the method of main components.

**Key words:** instrumental methods of fire-technical expertise, main causes of fire, arson, gas chromatography, infrared spectroscopy, chemometrics, identification of substances, method of main components.

#### Рецензент:

**Елфимова М.В.**

канд. тех. наук

По статистическим данным МЧС России [4] из года в год основной причиной большинства пожаров помимо неосторожного обращения с огнем, нарушений правил устройства и эксплуатации электрооборудования и печей являются поджоги (Табл. 1).

**Таблица 1. Распределение пожаров в Российской Федерации за 2012-2016 гг. по основным причинам возникновения (по данным МЧС России) [4]**

Причина возникновения пожара	Количество пожаров, ед.				
	2012	2013	2014	2015	2016
Установленный поджог	17513	17629	18390	17748	15656
Неисправность производственного оборудования, нарушение технологического процесса производства	649	607	510	523	489
Нарушение правил устройства и эксплуатации электрооборудования	40891	40388	40871	40767	41317
Нарушение правил устройства и эксплуатации печей	24401	21489	22506	21023	21972
Нарушение правил устройства и эксплуатации теплогенерирующих агрегатов и установок	809	687	692	624	724
Нарушение правил устройства и эксплуатации газового оборудования	-	-	-	1308	1357
Неосторожное обращение с огнем	56725	52563	48843	47473	41923
Нарушение правил устройства и эксплуатации транспортных средств	11989	11207	10887	9822	9743
Нарушение правил пожарной безопасности при проведении электрогазосварочных работ	1170	1098	1017	1036	935
Нарушение правил эксплуатации бытовых газовых, керосиновых, бензиновых и др. устройств	1371	1190	1052	158	118
Нарушение правил пожарной безопасности при проведении огневых работ (отогревание труб, двигателей и пр.)	557	449	434	325	308
Взрывы	180	133	146	77	83
Нарушение правил пожарной безопасности при использовании пиротехнических изделий	69	68	81	89	74
Самовозгорание веществ и материалов	542	465	477	512	515
Грозовые разряды	735	864	642	631	696
Неустановленные причины	1406	1115	1421	1259	1546
Прочие причины, не относящиеся ни к одной из групп	3910	3514	2835	2567	2019

В 2016 году на отмеченные четыре основные причины пожаров в сумме приходится 87 % от всех пожаров в Российской Федерации (Рис. 1).

В связи с этим в практике работы ИПЛ часто возникает необходимость проводить анализ ЛВЖ и ГЖ на предмет их идентификации. Наиболее частая причина анализа ЛВЖ и ГЖ – формирование доказательной базы при отработке версии о поджоге с определением их типа, марки, конкретной принадлежности [1].

К широко применяемым методам анализа, помимо органолептического, относятся – газожидкостная хроматография, люминесцентная и инфракрасная (ИК) спектроскопии. Каждый из этих методов обладают своими достоинствами и недостатками.

В частности, газожидкостная хроматография (ГЖХ) позволяет эффективно разделить на составляющие сложную многокомпонентную смесь горючей жидкости, с их идентификацией и количественным определением (Рис. 2). ГЖХ успешно применяется в лабораторных исследованиях образцов изъятых с места пожара. Залогом успешного лабораторного анализа является правильное и удачное изъятие образцов с места пожара (пробоотбор).

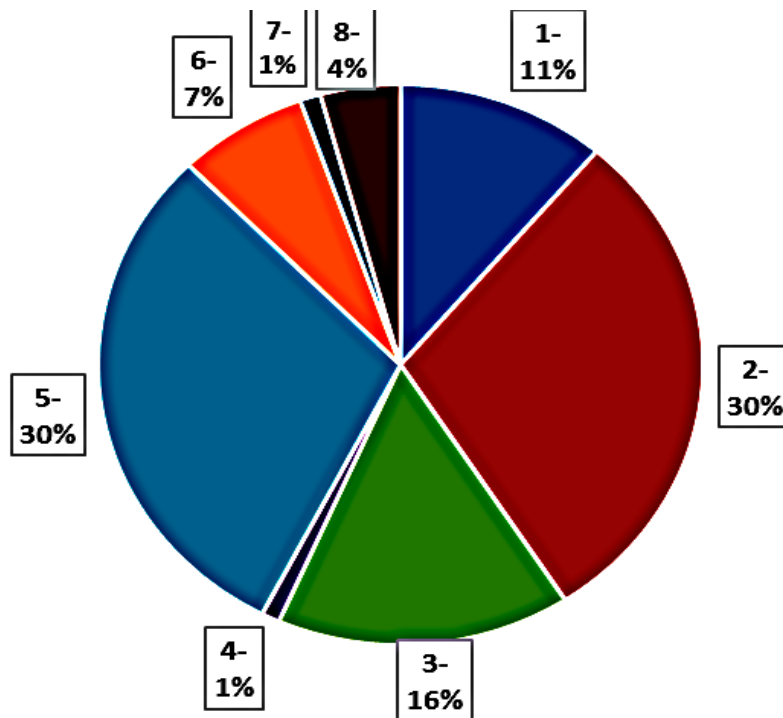


Рис. 1. Распределение количества пожаров по основным причинам возникновения в 2016 году (1 – установленный поджог; 2 – нарушение правил устройства и эксплуатации электрооборудования; 3 – нарушение правил устройства и эксплуатации печей; 4 – нарушение правил устройства и эксплуатации газового оборудования; 5 – неосторожное обращение с огнем; 6 - нарушение правил устройства и эксплуатации транспортных средств; 7 – неустановленные причины; 8 – прочие причины, не относящиеся ни к одной из групп)

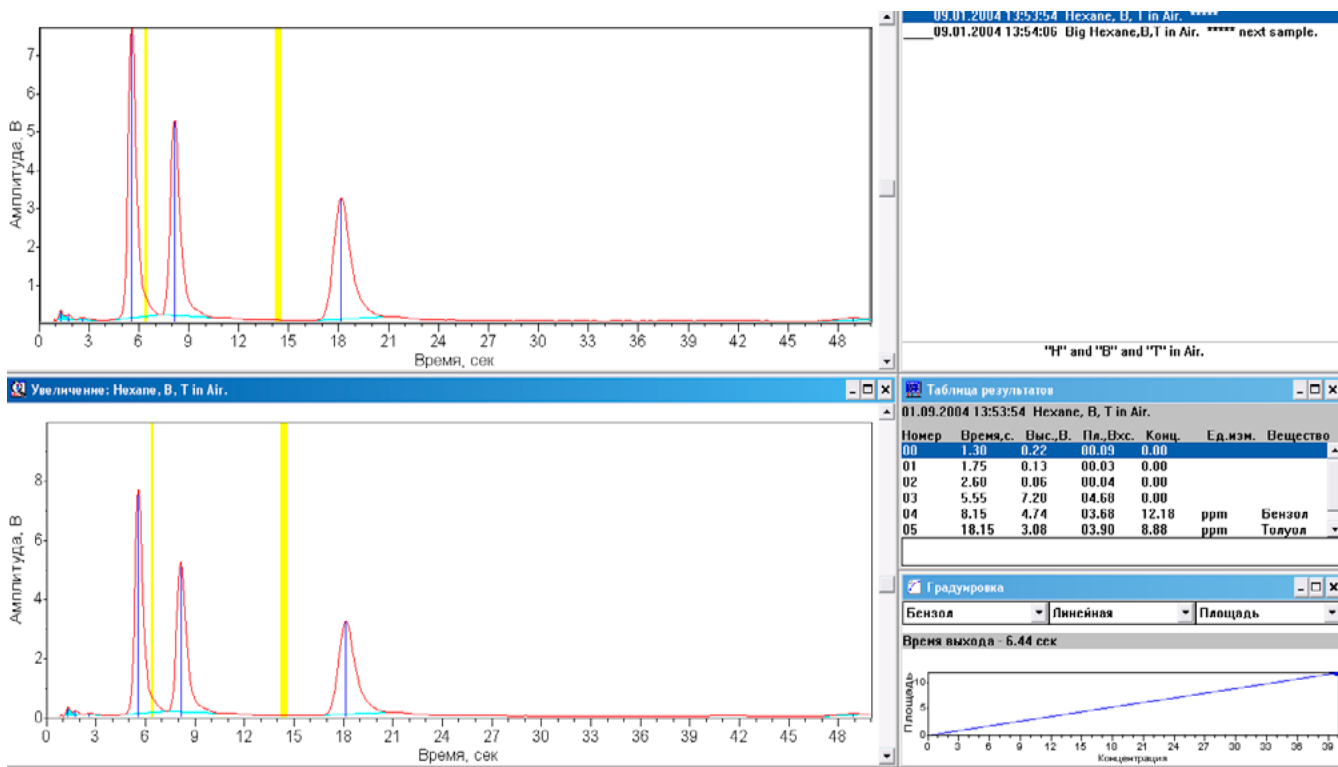


Рис. 2. Хроматограмма трехкомпонентной смеси в составе идентифицировали бензол и толуол

Однако для метода ГЖХ требуется наличие соответствующих стандартных образцов, подбора газа-носителя и условий проведения анализа. Кроме этого зачастую требуется предварительная нетривиальная подготовка проб.

Эффективно и с хорошей чувствительностью определять наличие ГЖ позволяет люминесцентная спектроскопия [1]. Однако этот метод применим только для ароматических соединений, и позволяет оценить только общее их содержание без идентификации каждого из них.

В этом смысле, более информативным и менее затратным методом анализа является инфракрасная спектроскопия, которая позволяет исследовать практически все материалы [2].

Метод ИК-спектроскопического анализа основывается на избирательном поглощении части электромагнитного излучения веществом. При этом частота поглощённого излучения сопоставима с частотой колебания отдельных связей и/или функциональных групп, имеющих в изучаемом веществе. Поскольку частотный диапазон поглощаемый веществом отвечает инфракрасной области спектра, то и метод носит название – ИК-спектроскопия.

Необходимо отметить, что не всё излучение, падающее на вещество, им поглощается. Часть падающего излучения отражается или рассеивается, не претерпевая какого-либо изменения. Часть излучения проходит через вещество, не поглощаясь им. Та часть излучения, которая поглощается изучаемым веществом, и является предметом исследования методом ИК-спектроскопии.

Энергия излучения, которая поглощается веществом, обеспечивает увеличение амплитуды колебания определенного набора химических связей в веществе, которые принято называть валентные и деформационные колебания. Первые, связаны с изменением длины валентной связи, а вторые с изменением валентного угла. Следует отметить, что активными являются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента в молекуле (колебание ковалентной полярной связи, таких как C-H, C=O, C-OH и т.п.).

ИК-спектр поглощения вещества представляет собой совокупность отдельных полос поглощения, которые связываются с валентными и деформационными колебаниями связей, определенного типа (Рис. 3). Поскольку каждое вещество характеризуется своим набором связей, свойственным только для него, то и спектр каждого вещества индивидуален. Более того, спектральная область от 1300 до 400 см<sup>-1</sup> называют «областью отпечатков пальцев»,

поскольку спектральный профиль специфичен для каждого вещества. В частности, пример этого можно наблюдать на рисунке 3.

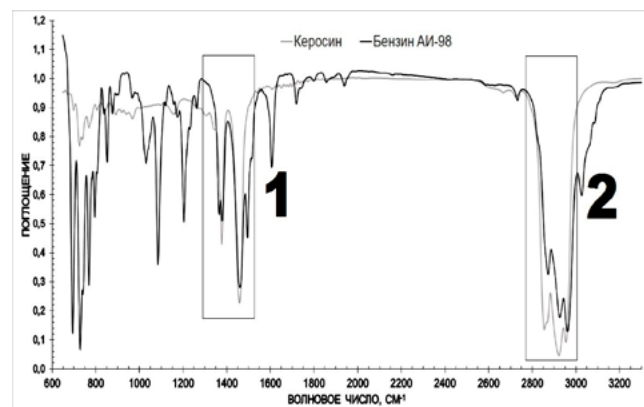


Рис. 3. Сопоставление ИК-спектров поглощения керосина КС-1 и бензина АИ-98, где: область 1 – деформационные колебания связи C-H; область 2 – валентные колебания связи C-H

Рассмотрение ИК-спектра вещества, на предмет его идентификации и структурного анализа, проводится путем сопоставления с библиотечными спектрами и/или сравнения со справочными данными, широко представленными в литературе [3, 5]. Удовлетворительная и однозначная идентификация по спектру возможна только для чистого индивидуального вещества. Кроме этого возникает сложность рассмотрения схожих по природе веществ. Для примера на рисунке 3 представлено сопоставления ИК-спектров нескольких типов распространенных топлив. Можно отметить, что за исключением нескольких особенностей спектральные профили сопоставляемых образцов похожи. Это обусловлено тем, что все эти образцы относятся к углеводородам, т.е. имеют набор одинаковых связей.

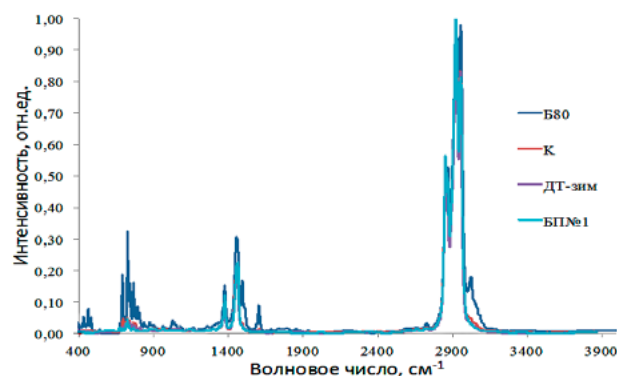


Рис. 4. Сопоставление ИК-спектров поглощения некоторых типов топлив

Не смотря на схожесть спектральных профилей для бензинов разной марки, тем не менее, можно выделить особенности (Рис. 5). Отмечаются перераспределения интенсивностей отдельных полос поглощения в зависимости от марки бензина. В некоторых случаях отмечается проявление новых полос. Выявление подобных особенностей и привязка их к тому или иному образцу позволяет создать систему идентификации веществ.

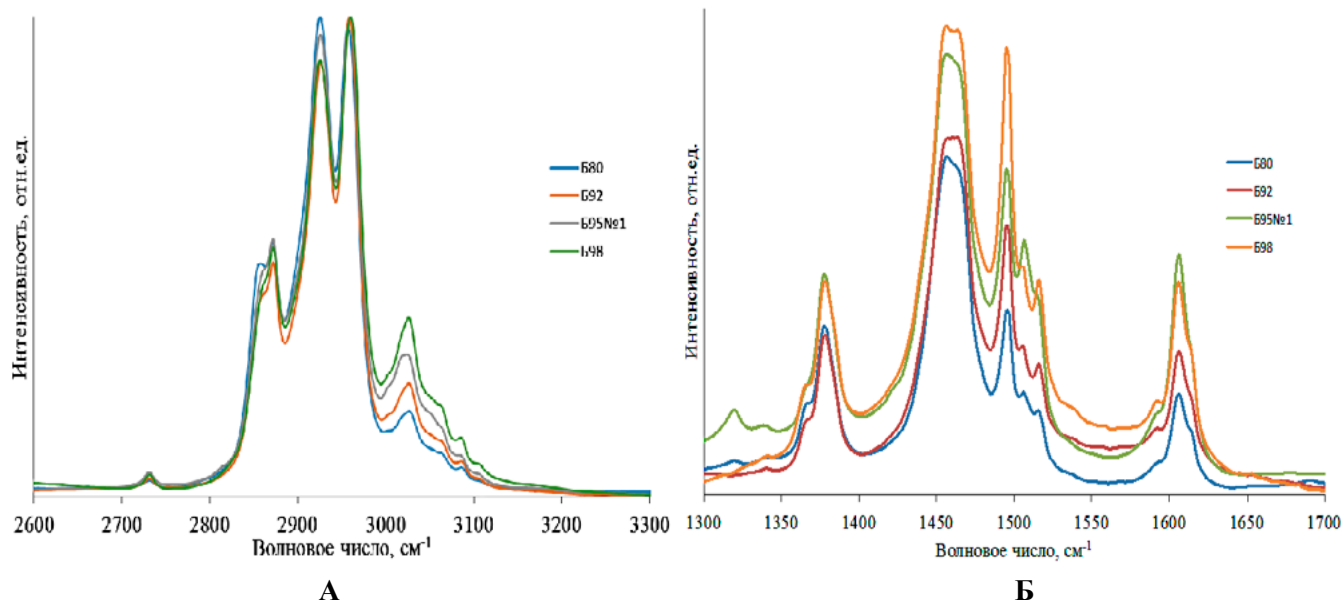


Рис. 5. Сопоставление ИК-спектров поглощения бензинов разной марки в диапазонах 2600 – 3300 см-1(А) и 1300 – 1700 см-1(Б)

Из сопоставления ИК-спектров некоторых нефтепродуктов предложен формальный алгоритм определения типа нефтепродукта (Рис. 6) [6]. Однако подобный алгоритм можно рассматривать только как приближенный и весьма формальный порядок действий для идентификации неизвестного нефтепродукта, который может приводить к ошибочному отнесению. Кроме этого этот алгоритм неприменим для рассмотрения многокомпонентных составов.

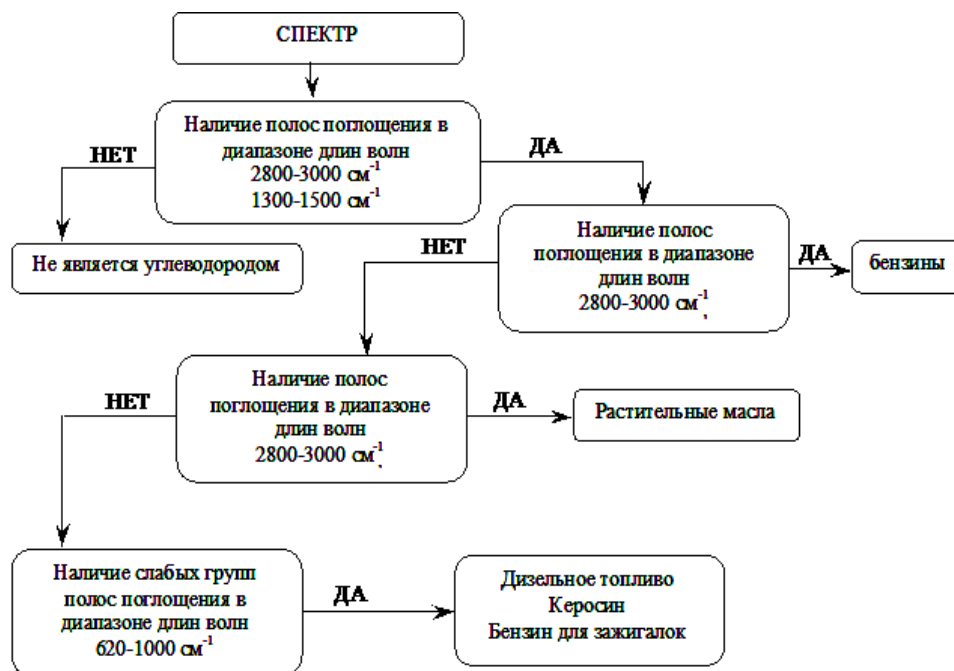


Рис. 6. Алгоритм идентификации образца по ИК-спектру [6]

Для анализа большого объема спектральных данных разрабатываются методы, которые являются предметом такой науки как хемометрика [8]. Под хемометрикой понимается – «химическая дисциплина, применяющая математические, статистические и другие методы, основанные на формальной логике, для построения или отбора оптимальных методов измерения и планов эксперимента, а также для извлечения наиболее важной информации при анализе экспериментальных данных» [9]. К основным реализуемым подходам можно условно отнести: методы нейронных сетей с обучением и метод главных компонент.

Методы нейронных сетей с обучением основаны на имитации деятельности человеческого мозга при анализе информации. Процесс осуществляется через формирование сети связанных синапсов и их обучение с помощью обучающей выборки. Использование такой методики для создания классификационной системы является трудоемким и требующим большого объема обучающей выборки процессом.

Метод главных компонент (МГК) позволяет работать с малыми и большими объемами информации и формировать эффективную классификационную систему. Примеры использования этого подхода, для идентификации веществ используя ИК-спектроскопические данные, весьма разнообразны [10, 11]. Представляется возможным применение этого подхода для формирования методики отнесения изучаемого образца ЛВЖ/ГЖ, в рамках пожарно-технической экспертизы, к определенному классу соединений. При этом методика будет реализовывать определение индивидуальных и многокомпонентных веществ, в том числе с установлением их марки. Для проведения количественного анализа многокомпонентных составов требуется предварительная многокомпонентная калибровка, которая также реализуется с применением аппарата МГК.

Таким образом, нами рассмотрен метод ИК-спектроскопии, как один из наиболее применяемых в пожарно-технической экспертизе при определении компонентов ЛВЖ и ГЖ, обнаруженных при осмотре места пожара.

#### Литература:

1. Галишев М.А., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. и др. Пожарно-техническая экспертиза: учебное пособие// Под общей ред. О.М. Латышева. - СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2013. – 108с.
2. Долгушина, Л.В. О возможности пожарно-технической экспертизы при анализе строительных материалов / Долгушина Л.В., Лагунов А.Н., Ефремов И.Г., Гапоненко М.В. // Научно-аналитический журнал «Сибирский пожарно-спасательный вестник», 2017, №2.-С.9-13.- Режим доступа: [http://vestnik.sibpsa.ru/wp-content/uploads/2017/v2/N5\\_9-13.pdf](http://vestnik.sibpsa.ru/wp-content/uploads/2017/v2/N5_9-13.pdf), свободный. – Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.
3. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. - Москва: МГУ. - 2012. – 54 с.
4. Пожары и пожарная безопасность в 2016 году: Статистический сборник. Под общей редакцией Д.М. Гордиенко. - М.: ВНИИПО, 2017, - 124 с.: ил. 40.
5. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных// М.Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438с.
6. Смирнов В.Д. Определение следов производных нефтепродуктов в тканевом материале после термического воздействия, методом ИК-спектроскопии. ВКР. Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Железнодорожск, 2015 г.
7. Чешко И.Д. Обнаружение и исследование зажигательных составов применяемых при поджогах: методическое пособие. М.:ВНИИПО, 2012. 90 с.
8. Электронный ресурс: <http://chemometrics.ru>. (дата доступа январь 2016г)
9. D.L. Massart, B. G. Vandeginste, S. N. Deming and all. Chemometrics: a textbook// Elsevier Science Publishers, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo 1988. 488 p.
10. M. Palma, C.G. Barroso Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks// Talanta. 2002, V.58, pp.265–271.
11. K. Javidnia, M. Parish, S. Karimi, B. Hemmateenejad Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013, V.104, pp.175–181.