

УДК 691

Использование метода флуоресцентной спектроскопии при анализе зольного остатка в целях пожарно-технической экспертизы

Use of the fluorescence spectroscopy method for analyzing the ash residue for fire and technical expertise

Гапоненко М.В.

Ворошилов Р.Ф.

Долгушина Л.В.

канд. хим. наук

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

sib.vrf@mail.ru

Gaponenko M.V.

Voroshilov R.F.

Dolgushina L.V.

Ph.D. of Chemical Sciences

FSBEE HE Siberian Fire and Rescue Academy
EMERCOM of Russia

Аннотация:

В статье представлены основные сведения об используемом в пожарно-технической экспертизе методе флуоресцентной спектроскопии, позволяющем определить наличие инициаторов горения при обработке версии о поджоге.

Авторами проведен анализ зольного остатка используемых в настоящее время отделочных материалов, подвергшихся термическому воздействию как без применения инициаторов горения, так и с их использованием, и установлено, что метод флуоресцентной спектроскопии позволяет предположить использование акселерантов при организации поджога.

Ключевые слова: зольный остаток, флуоресцентная спектроскопия, флуоресценция, легковоспламеняющиеся жидкости, горючие жидкости.

Abstract:

The article presents basic information on the method of fluorescence spectroscopy used in fire-technical expertise, which makes it possible to determine the presence of combustion initiators in the development of a version of arson.

The authors analyzed the ash residue of the currently used finishing materials exposed to thermal exposure both without the use of the combustion initiators and their use and found that the method of fluorescence spectroscopy suggests the use of accelerants in the organization of arson.

Key words: ash residue, fluorescence spectroscopy, fluorescence, flammable liquids, flammable liquids.

На сегодняшний день пожарно-техническая экспертиза насчитывает большое количество методов исследования веществ и материалов различной этиологии [1-4; 6-9], изымаемых при проведении осмотра места пожара и предоставляемых на исследование в испытательные пожарные лаборатории (ИПЛ).

Обращаясь к статистическим данным по пожарам на территории Российской Федерации [10], можно выделить основные причины их возникновения: неосторожное обращение с огнем, нарушение правил устройства и эксплуатации электрооборудования и бытовых электроприборов, неисправность и нарушение правил эксплуатации печного отопления, а также поджоги.

Поджогом является искусственное инициирование пожара, которое в уголовном законодательстве [5] рассматривается как один из способов совершения противоправного деяния, для совершения которого поджигатели, как правило, используют жидкие, твердые горючие вещества и специальные составы и смеси. Определить наличие следов инициаторов горения на месте пожара позволяют органолептические и полевые методы исследования [7]. Далее отбираются пробы, которые направляются в ИПЛ для решения диагностических и идентификационных задач.

Одним из наиболее эффективных методов обнаружения и исследования после пожара выгоревших остатков легковоспламеняющихся и горючих жидкостей является метод флуоресцентной спектроскопии (ФС). Данный метод основан на способности присутствующих в нефтепродуктах и некоторых смесевых растворителях нефтяной природы моноциклических и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей [8].

Сама по себе флуоресценция является разновидностью люминесценции, при которой время существования молекул вещества в возбужденном состоянии и испускание ими люминесцентного излучения ограничивается временем возбуждающего излучения [1].

Одним из основных требований при проведении флуоресцентного исследования является обязательный анализ проб сравнения – чистых, отобранных в стороне от подозрительного участка объектов носителей.

Метод ФС обладает высокой чувствительностью, которая позволяет определять вещества с концентрацией 10^{-10} – 10^{-11} г/г раствора. Также важными достоинствами ФС являются экспрессность (съёмка спектров занимает не более 5 мин.) и простота в использовании (не требуются серьезные навыки). Проводить исследования методом ФС позволяют так называемые спектрофлуориметры.

В работе использовался спектрофлуориметр «Флуорат-02-Панорама», работающий в диапазоне длин волн 270 – 440 нм.

Нами были проведены исследования зольных остатков материалов, подвергшихся термическому воздействию с использованием в качестве инициаторов горения осветительного керосина и одеколona «Шипр». В качестве растворителя использовался н-гексан категории «особо чистый» (ОСЧ), выпускаемый НПК «Криохром» в г. Санкт-Петербурге.

В качестве объектов исследования нами были

выбраны наиболее часто встречающиеся строительные и отделочные материалы, такие как деревянный настил пола (сосна), ламинированная доска (производитель «Praktik», коллекция «Avangarde», цвет № 1901 «Дуб Оро») и резиновый линолеум (релин).

На рисунке 1 представлены спектры флуоресценции исходных инициаторов горения. Из полученных данных следует, что керосин (а) и одеколон «Шипр» (б) имеют полосы флуоресценции в области 280-300 нм – полосу характерную для моноароматических углеводородов, и в области 315-345 нм – полосу характерную для бициклических ароматических углеводородов. В спектре одеколona полоса флуоресценции в диапазоне волн 270-280 нм указывает на наличие этилового спирта, входящего в состав.

На основании полученных данных, можно сделать вывод, что осветительный керосин относится к светлым нефтепродуктам, т.к. имеет два интенсивных максимума в области моноароматических углеводородов (275-300 нм) и максимум в области бициклических ароматических углеводородов (300 - 340 нм) (Рис. 1а). Содержание МАУ составляет порядка 20 %.

В ходе эксперимента объекты исследования сжигались с образованием зольного остатка, который в последующем смешивался с гексаном, полученная смесь фильтровалась, а раствор анализировался на флуориметре.

На рисунке 2. представлены спектры флуоресценции образцов зольного остатка деревянного настила пола (сосна) (а) – без использования акселерантов, (б) и (в) с применением инициаторов горения. Как видно из представленных спектров при исследовании деревянного настила пола (сосна) наибольшая степень флуоресценции наблюдается в диапазоне волн от 310 до 420 нм, что указывает на наличие в образце продолжительно горевшей древесины (Рис. 2а-в). В спектрах 2б и 2в в области 270–290 нм обнаруживается полоса флуоресценции, свидетельствующая о наличии в растворителях моноароматических углеводородов (Рис. 2б) и сильно выгоревшего этилового спирта, входящего в состав одеколona (Рис. 2в).

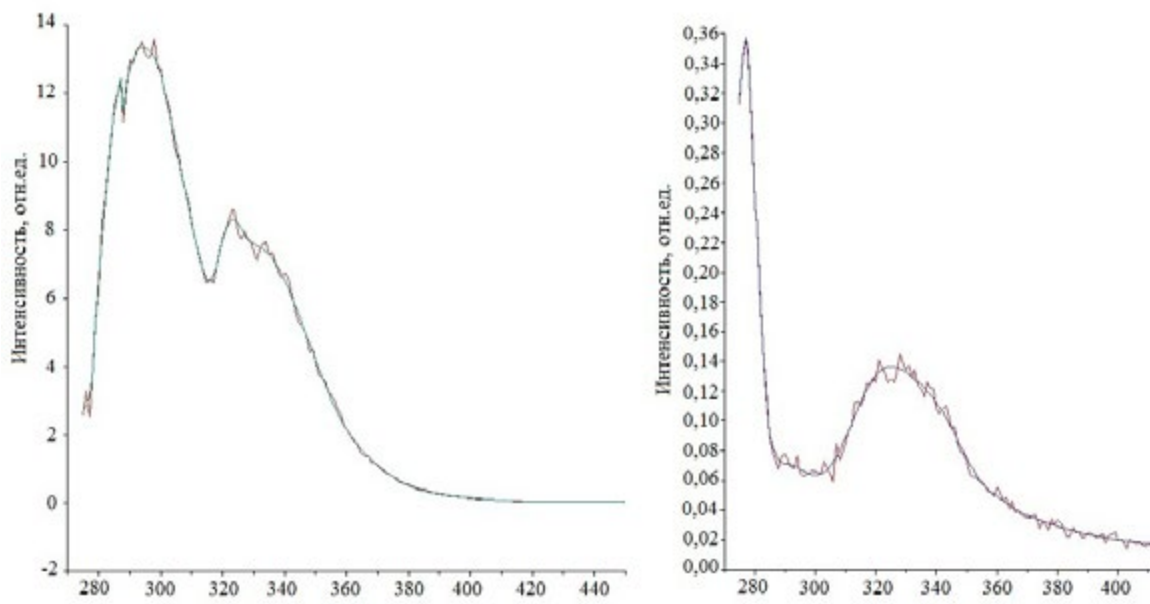


Рис. 1. Спектры флуоресценции чистых веществ (а – керосин марки ТС-1; б – одеколон «Шупр»)

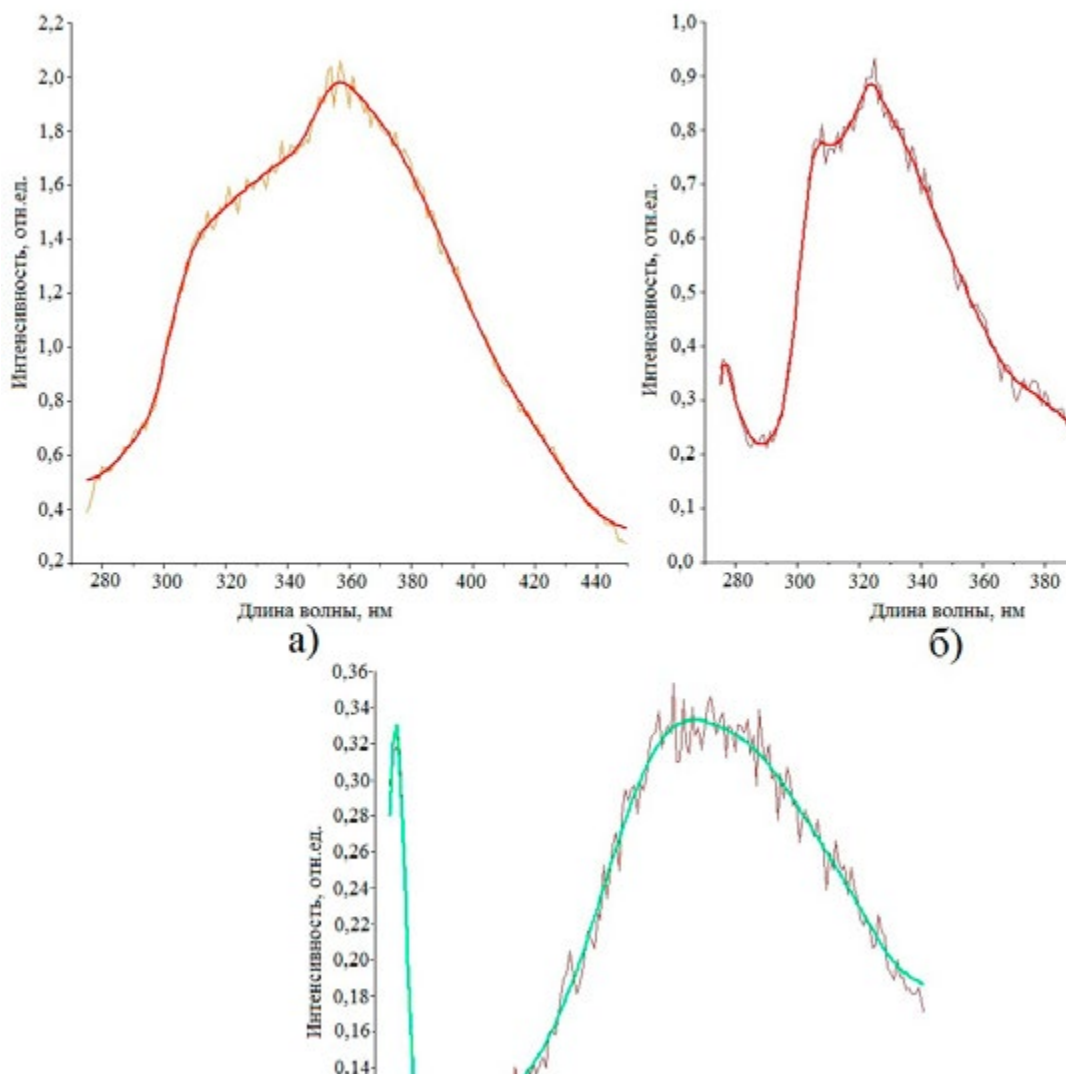


Рис. 2. Спектры флуоресценции образцов зольного остатка деревянного настила пола (сосна) (а – чистая древесина; б – с керосином марки ТС-1; в – с одеколоном «Шупр»)

На рисунке 3. представлены спектры флуоресценции образцов зольного остатка ламината (а) – без использования акселерантов, (б) и (в) с применением инициаторов горения. Как видно из представленных спектров, наибольшая степень флуоресценции наблюдается в диапазоне волн от 300 до 330 нм, что указывает на наличие в образце продолжительно горевших смол, входящих в состав ламинированной доски, в области 270-300 нм имеется полоса характерная для моноароматических углеводородов. Кроме того, на рисунке 3в в области 340-380 нм наблюдается полоса, характерная для бициклических ароматических углеводородов.

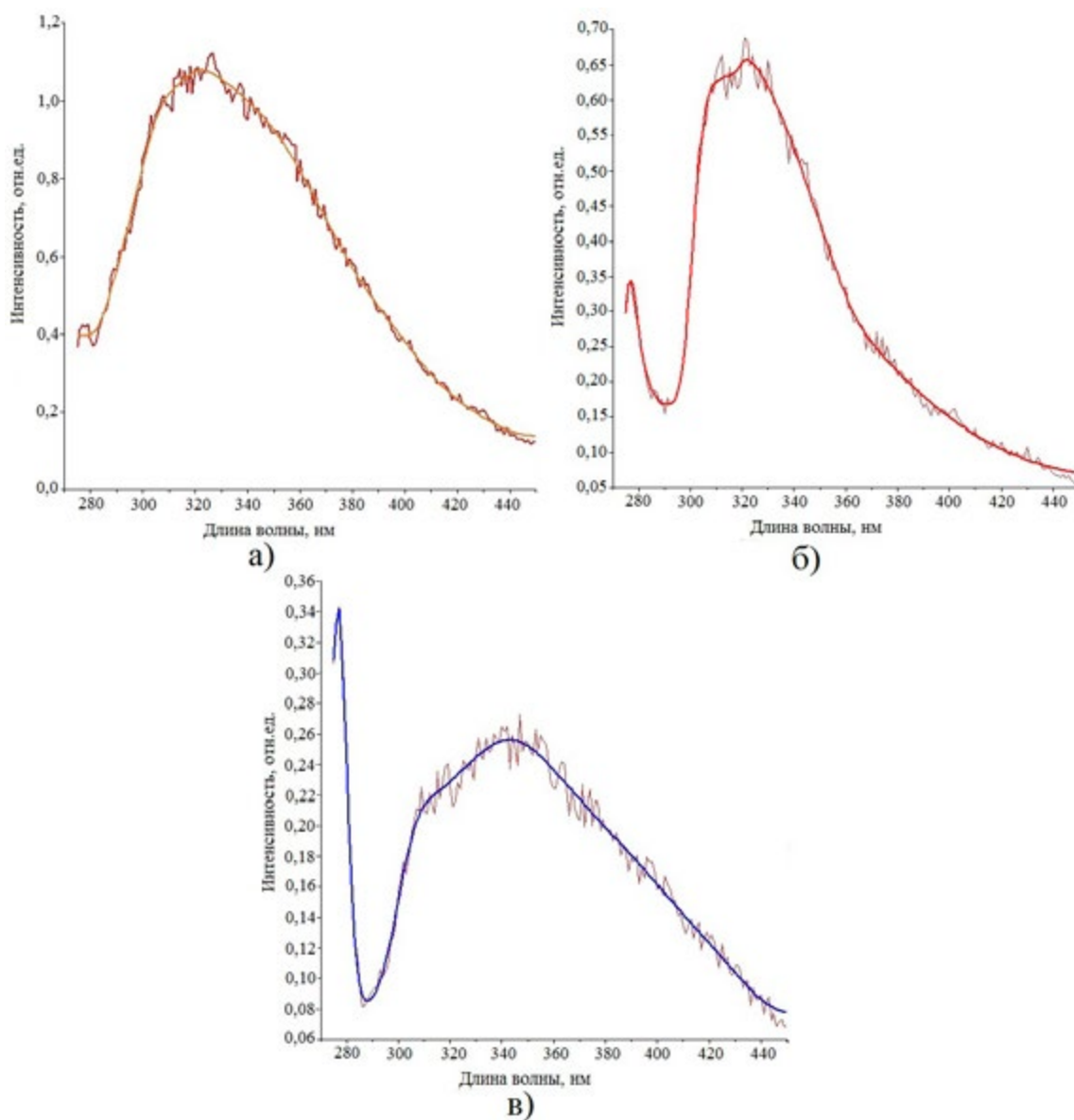


Рис 3. Спектры флуоресценции образцов ламинированной доски (а – чистая доска; б – с керосином марки ТС-1; в – с одеколоном «Шипр»)

На рисунке 4. представлены спектры флуоресценции образцов зольного остатка резинового линолеума (релин). Как следует из представленных спектров, наибольшая степень флуоресценции наблюдается в диапазоне волн от 340 до 380 нм, что указывает на наличие в образце продолжительно горевших тяжелых фракций нефти, входящих в состав подложки линолеума (Рис. 4а).

При использовании керосина в качестве акселеранта в спектре флуоресценции (Рис. 4б) наблюдается bathochromic shift полосы, характерной для моноароматических углеводородов в область 300-340 нм, тогда как в случае применения одеколона «Шипр» в качестве инициатора поджога (Рис. 4в) полоса, характерная

для моноароматических углеводородов обнаруживается в области 270-300 нм. В тоже время на спектрах 4б и 4в в области 360-420 нм наблюдается батохромный сдвиг полосы, характерной для чистого линолеума, который, по-видимому, объясняется наличием в его составе как натурального, так и синтетического каучука, которые в ходе горения без доступа воздуха могут подвергаться ароматизации с образованием полиароматических углеводородов.

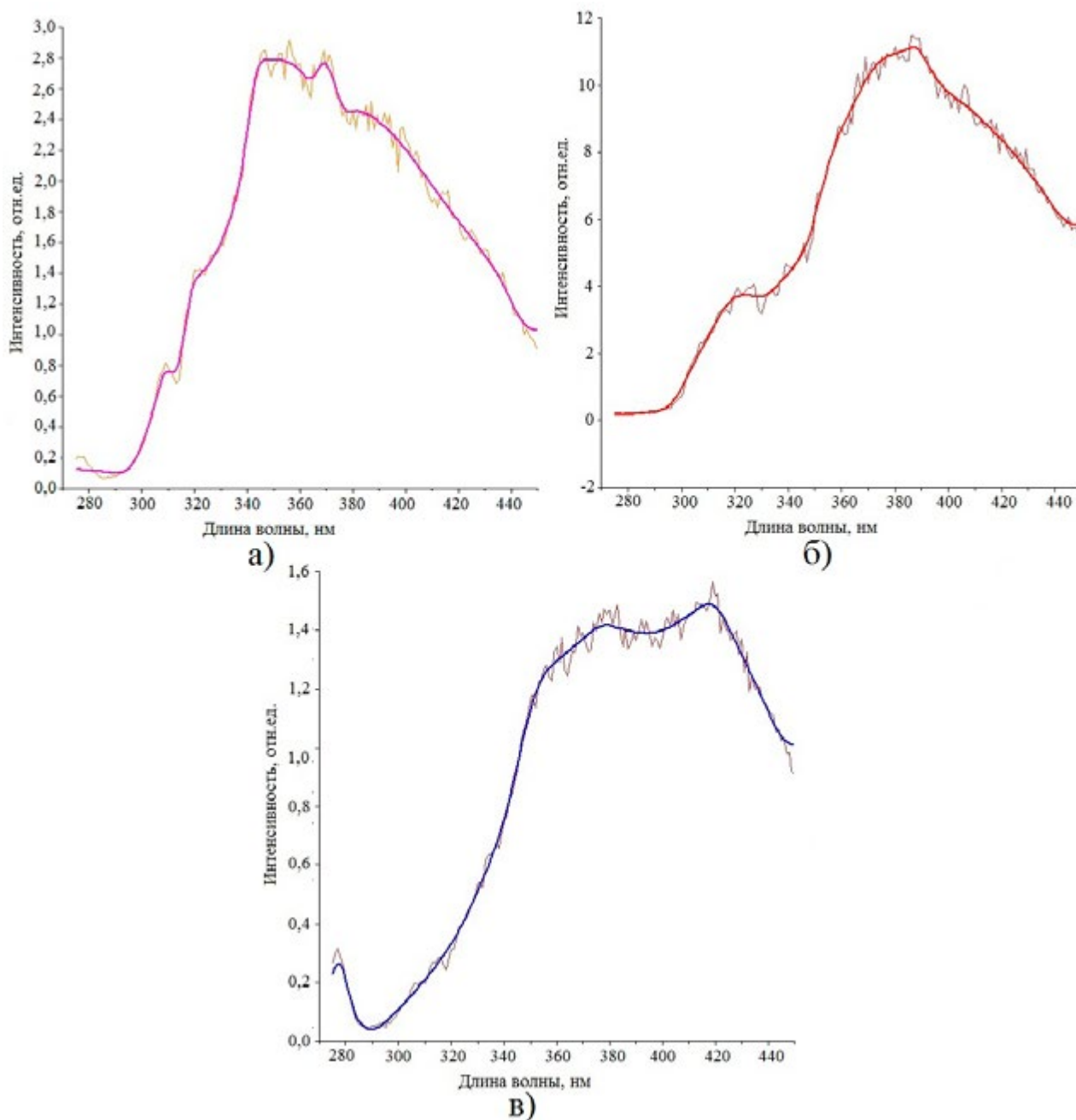


Рис. 4. Спектры флуоресценции образцов резинового линолеума (релин) (а – чистый линолеум; б – с керосином марки ТС-1; в – с одеколоном «Шипр»)

Так же во всех случаях использования одеколona (ис. 2в, 3в, 4в) имеется зона флуоресценции в диапазоне волн 280 нм, что указывает на наличие сильно выгоревшего этилового спирта, входящего в состав одеколona.

Таким образом, проведя анализы экстрактов зольного остатков, полученных после горения индивидуальных веществ без акселерантов и с инициаторами горения методом флуоресцентной спектроскопии, можно сказать, что полученные спектры флуоресценции экстрактов зольного остатка, собранных при горении одних и тех же объектов-носителей в разных условиях, схожи.

По результатам проведенного методом флуоресцентной спектроскопии исследования можно констатировать, что в исследованных образцах обнаружены продукты, свойственные для акселерантов.

Методом флуоресцентной спектроскопии можно предположить использование акселерантов при организации поджога по наличию пиков в области моноароматических углеводородов, а также этилового спирта. Однако, для установления конкретного инициатора поджога, необходимо проведение дополнительного анализа, например, газовой хроматографии или инфракрасной спектроскопии.

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, свободный. – Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.
3. Антонов А.В. Обнаружение вещественных доказательств при отработке версии о поджоге, совершенным нетрадиционным способом – отчет о НИР / Антонов А.В., Ворошилов Р.Ф., Чичерин К.И. Номер государственной регистрации: 02201363681 - Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=28299180>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
4. Ворошилов, Р.Ф. Исследование фрагментов стекла на электронном инвертированном микроскопе МЕТАМ ЛВ в целях пожарно-технической экспертизы / Ворошилов Р.Ф., Антонов А.В., Якимов В.А., Татаркин И.Н. // Научно-аналитический журнал «Сибирский пожарно-спасательный вестник», 2017, №1.-С.13-16.- Режим доступа: http://vestnik.sibpsa.ru/wp-content/uploads/2017/v1/N4_9-12.pdf, свободный. – Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.
5. «Уголовный кодекс Российской Федерации» от 13.06.1996 № 96-ФЗ. (ред. от 19.02.2018)
6. Чешко И.Д. Обнаружение и исследование зажигательных составов, применяемых при поджогах: методическое пособие. М.:ВНИИПО, 2012. 90 с.
7. Чешко И.Д. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учебно-методическое пособие. – М.: ВНИИПО, 2002. 130 с.
8. Шеков А.А. Исследование нативных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии / Шеков А.А., Зырянов В.С., Кузнецов К.Л. // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. 2014. № 1 (68). С. 59-68.
9. Шубин, А.А. Методы газовой хроматографии и ИК-спектроскопии как инструменты пожарно-технической экспертизы / Шубин А.А., Лагунов А.Н., Богданов А.А., Гапоненко М.В. // Научно-аналитический журнал «Сибирский пожарно-спасательный вестник», 2017, №3.-С.22-27.- Режим доступа: <http://vestnik.sibpsa.ru/wp-content/uploads/2017/v>
10. 6/N6_22-27.pdf, свободный. – Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.
11. Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (МЧС России): [Электронный ресурс] // Официальный портал. URL: <http://www.mchs.gov.ru> (Дата обращения: 20.03.2018).