

**МВД России  
Санкт-Петербургский университет**

*На правах рукописи*

**РТС ОД**

**Шарапов  
Сергей Владимирович**

**19 ИЮН 2000**

**ЭКСПЕРТНАЯ ДИАГНОСТИКА ОСТАТКОВ  
ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ И ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ,  
ИЗЫМАЕМЫХ С МЕСТА ПОЖАРА, И КРИТЕРИИ  
ИХ КЛАССИФИКАЦИИ**

**Специальность 05.26.03 –  
пожарная безопасность**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Санкт-Петербург  
2000**

Работа выполнена на кафедре специальных экспертиз и исследований Санкт-Петербургского университета МВД России

**Научный руководитель**  
кандидат геолого-минералогических наук, доцент **М.А. Галишев**

**Официальные оппоненты:**  
доктор технических наук, профессор **А.М. Воронцов**;  
кандидат химических наук, профессор **В.Р. Малинин**

**Ведущая организация**  
Санкт-Петербургский филиал ВНИИПО МВД России

Защита состоится «22» ИЮНЯ 2000 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 052.10.04 по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в Санкт-Петербургском университете МВД России на факультете подготовки сотрудников Государственной противопожарной службы (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского университета МВД России (198075, Санкт-Петербург, ул. Летчика Пилютова, д. 1) и в библиотеке факультета по указанному выше адресу.

Автореферат разослан «22» МАЯ 2000 г.

Отзыв на реферат с заверенной подписью и печатью просим направлять в Санкт-Петербургский университет МВД России по адресу: 196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149.

Ученый секретарь  
диссертационного совета К 052.10.04  
кандидат технических наук, доцент

А.В. Фомин

X 629. 344. 31,0

## I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** выполненной диссертационной работы определяется тем, что проблема расследования поджогов до сегодняшнего дня решена еще далеко не полностью. Одной из главных задач эксперта при решении данной проблемы является обнаружение остатков инициаторов горения в зоне очага пожара и определения их причастности к возникновению горения. Для совершения поджогов наиболее часто применяют в качестве инициаторов горения различные легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (ЛВЖ, ГЖ).

Несмотря на относительно большое число отдельных методических разработок посвященных изучению остатков веществ, которые могут быть использованы в качестве инициаторов горения, до сих пор далеко не все диагностические и идентификационные задачи, возникающие при проведении пожарно-технических экспертиз разрешимы.

Практически вне рамок исследования остаются легкокипящие компоненты моторных топлив и растворителей; плохо выяснено мешающее влияние экстрактивных компонентов объектов носителей на результаты диагностики инициаторов горения; отсутствуют четкие критерии различия между нативными ЛВЖ, ГЖ и их выгоревшими остатками, а так же не решены некоторые другие частные задачи.

**Целью настоящей работы** являлась разработка комплексной методики диагностики легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, изымаемых с места пожара.

**В задачи исследования входило:**

- 1) выбрать и обосновать диагностические критерии исследования ЛВЖ, ГЖ, применяемых в качестве инициаторов горения при поджогах;
- 2) разработать методику обнаружения и отбора паров легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на месте пожара и анализа их в лабораторных условиях;
- 3) установить мешающее влияние органических веществ, входящих в состав экстрактивных компонентов объектов носителей, на результаты диагностики инициаторов горения;
- 4) разработать диагностические критерии, позволяющие различать нативные ЛВЖ, ГЖ и их выгоревшие остатки в объектах послепожарной обстановки;

5) разработать комплексную схему исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей для целей пожарно-технической экспертизы, базирующуюся на оптимальном наборе лабораторных методов их изучения.

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в следующем.

Разработана новая комплексная методика диагностики ЛВЖ, ГЖ для целей пожарно-технической экспертизы, состоящая из двух основных частей:

- комплексной схемы исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей
- системы критериев их диагностики.

Изучен характер спектров возбуждения флуоресценции различных ЛВЖ, ГЖ в исходном состоянии и после термического воздействия, а также жидких экстрактов наиболее распространенных материалов, составляющих пожарную нагрузку.

Теоретически и экспериментально обосновано смещение максимума флуоресценции у выгоревших продуктов в длинноволновую область и появление дополнительного максимума флуоресценции. Данный вывод подтверждается результатами ИК-спектрометрического исследования соответствующих объектов.

В ходе диссертационного исследования разработаны **новые технические решения**.

Сконструирован и изготовлен полевой пробоотборник для обнаружения и отбора паров ЛВЖ, ГЖ на месте пожара.

Сконструирована установка для исследования паров ЛВЖ, ГЖ в объектах носителях, изымаемых с мест пожаров путем анализа равновесной паровой фазы с прямым вводом пробы и совместным газохроматографическим и ИК-спектроскопическим детектированием.

**Практическая значимость работы. Внедрения по результатам работы.**

Внедрение разработанной комплексной методики диагностики остатков ЛВЖ, ГЖ позволит проводить весь спектр работ по их обнаружению, отбору и анализу в пожарно-технических исследованиях. Изучению подлежат все компоненты ЛВЖ, ГЖ начиная с наиболее легкокипящих, обычно теряющихся при проведении жидкостной экстракции. Это расширяет информацию, получаемую при исследовании инициаторов горения и, в конечном итоге,

повышает эффективность и достоверность установления причин пожаров, связанных с поджогами.

Существенным для практического использования является простота, относительная дешевизна и экспрессность физико-химических методов исследования микроколичеств инициаторов горения применяемых в настоящей методике.

Основные положения работы используются в учебном процессе Санкт-Петербургского университета МВД России по курсу: "Расследование и экспертиза пожаров", а также при переподготовке и повышении квалификации пожарно-технических экспертов экспертно-криминалистических подразделений органов внутренних дел России.

Разработанная комплексная методика внедрена в практическую деятельность 2, 7, 9, 21 ОПО УГПС ГУВД Санкт-Петербурга и Ленинградской области.

Автором работы проведено 27 физико-химических экспертиз объектов изъятых с реальных пожаров, на наличие легковоспламеняющихся или горючих жидкостей.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Разработана комплексная методика диагностики ЛВЖ, ГЖ для целей пожарно-технической экспертизы, включающая оптимальный набор физико-химических методов исследования микроколичеств инициаторов горения и систему критериев их диагностики.

2. Разработана методика обнаружения и отбора паровой фазы легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на месте пожара путем сорбции паров ЛВЖ, ГЖ и их прямого безэкстракционного анализа методом газовой хроматографии. Сконструирован полевой пробоотборник.

3. Разработана методика изучения паров ЛВЖ, ГЖ в объектах, изъятых с мест пожаров путем анализа равновесной паровой фазы с совместным газохроматографическим и ИК - спектрометрическим исследованием. Сконструирована установка для анализа равновесной паровой фазы.

4. Изучен характер спектров возбуждения флуоресценции различных ЛВЖ, ГЖ в исходном состоянии и после термического воздействия, а также жидких экстрактов наиболее распространенных материалов, составляющих пожарную нагрузку. Теоретически и экспериментально обосновано смещение максимума флуоресценции у выгоревших продуктов в длинноволновую об-

ласть и появление дополнительного максимума флуоресценции. Данный вывод подтвержден результатами ИК - спектрометрического исследования соответствующих объектов.

#### **Апробация.**

Основные положения работы докладывались на международной научно-практической конференции "Новые информационные технологии в практике работы правоохранительных органов" (Санкт-Петербург 1998 г.), всероссийской научно-практической конференции "Теоретические и прикладные проблемы экспертно-криминалистической деятельности" (Санкт-Петербург 1999 г.), научно-практической конференции "Безопасность и экология Санкт-Петербурга" (Санкт-Петербург 1999 г.).

#### **Публикации.**

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 печатных работах:

**Фактической основой** работы послужили личные исследования автора 79 различных исходных легковоспламеняющихся и горючих жидкостей. Были так же исследованы легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, подвергшиеся термическому преобразованию. Для выявления мешающих влияния органических соединений, входящих в состав объектов носителей, были изучены 28 наиболее распространенных в быту отделочных материалов. Проводились изучения паровой фазы инициаторов горения, которые улавливались на сорбент, после чего проводился прямой их ввод в прибор. Проводилась десорбция паров исследуемых ЛВЖ, ГЖ с объекта носителя в лабораторных условиях, заключающаяся в анализе равновесной паровой фазы.

#### **Объем и структура работы.**

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего выводы по работе и списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 143 страницы. Диссертация содержит 7 таблиц и 58 рисунков, список использованной литературы включает 80 наименований опубликованных работ отечественных и зарубежных авторов.

## II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит общую характеристику работы.

**В главе 1** приводится обзор методов и средств изучения ЛВЖ, ГЖ. При этом основное внимание уделяется исследованию традиционных инициаторов горения при расследовании пожаров.

В первую очередь описываются методы обнаружения паров ЛВЖ, ГЖ на месте пожара. Для этих целей, помимо органолептических способов, могут быть использованы газовые детекторы и газовые хроматографы, а также газоанализаторы с индикаторными трубками.

Среди лабораторных методов обнаружения, диагностики и идентификации инициаторов горения, отдельно рассматриваются методы исследования ЛВЖ, ГЖ, поступающих на экспертизу в больших количествах, отдельно - в следовых количествах. Первые из них достаточно хорошо разработаны, в том числе и применительно к пожарно-технической экспертизе.

Гораздо сложнее решать экспертные задачи в случае, если изучаемые ЛВЖ и ГЖ находятся в виде следов на различных объектах-носителях. Для этих целей должны применяться методы микроанализа. В обзоре рассматриваются преимущества и недостатки таких методов как газожидкостная и тонкослойная хроматография, оптическая спектроскопия в ИК и УФ областях, флуоресцентная спектроскопия, элементный анализ, массспектрометрия, ядерный магнитный резонанс.

Отдельно рассматриваются возможности и пути изучения легколетучих компонентов ЛВЖ, ГЖ в паровой фазе. При описании способов изучения жидких экстрактов рассматривается применение различных методов экстракции и различных растворителей-экстрагентов.

В заключительной части главы рассмотрены комплексные методики изучения ЛВЖ, ГЖ, включающие различный набор частных методов и предназначенные для исследования разных категорий и групп инициаторов горения.

В настоящее время наиболее оптимальной и детально разработанной считается схема комплексного исследования легковоспламеняющихся нефтепродуктов, разработанная во ВНИИ судебных экспертиз под руководством И.А. Золотаревской.

К недостаткам данной схемы следует отнести ее узкую направленность на изучение только одной, хотя и самой распро-

страненной группы ЛВЖ, ГЖ (светлых нефтепродуктов), а также возможность установления только наличия или отсутствия легколетучих компонентов нефтепродуктов, без детального их изучения.

И.Д. Чешко с соавторами предлагает более универсальную схему обнаружения и диагностики нефтепродуктов и других разновидностей горючих жидкостей, а также их выгоревших остатков. В этой схеме впервые предлагается использовать для исследования инициаторов горения метод флуоресцентной спектроскопии. В ней также остается не доработанной стадия анализа паровой фазы ЛВЖ, ГЖ применительно к пожарно-технической экспертизе.

В указанных комплексных схемах изучения традиционных инициаторов горения на местах пожаров недостаточное внимание уделено изучению мешающего влияния органических компонентов, входящих в состав объектов-носителей на результаты экспертного исследования.

**Глава 2** посвящена выбору параметров классификации ЛВЖ, ГЖ для целей пожарно-технической экспертизы.

Для решения всего комплекса диагностических и идентификационных экспертных задач необходимо иметь четкое представление о типах, группах, видах, отдельных представителях анализируемых объектов и их индивидуальных характеристиках. Не менее важно иметь сведения о возможном составе и свойствах мешающих определению инициаторов горения случайных веществ.

Имеющиеся в настоящее время классификации ЛВЖ, ГЖ не удовлетворяют некоторым специфическим требованиям, выдвигаемым пожарно-технической экспертизой.

Особенностью экспертизы ЛВЖ и ГЖ с места пожара является то, что они имеются, чаще всего, в малых и следовых количествах. Из этого условия вытекает требование создания классификации, базирующейся на использовании индивидуальных характеристик исследуемых объектов, получаемых методами микроанализа.

Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, использующиеся в качестве инициаторов поджогов, претерпевают существенные изменения под воздействием тепла пожара. Поэтому в применяемой классификации должны использоваться такие их параметры, которые в наименьшей степени подвержены этому воз-



действию, или параметры, поддающиеся реконструкции в ходе обработки экспериментальных данных.

Характеристики исследуемых объектов экспертного исследования, лежащие в основе вводимой классификации, должны быть индивидуальны настолько, чтобы позволить диагностировать их на фоне мешающего влияния случайных компонентов сходной структуры.

Наконец, независимо от решения частных задач, любой метод анализа, в том числе и методы, используемые для установления параметров данной классификации, должен соответствовать требованию получения необходимой информации в возможно более короткий срок с возможно меньшими затратами.

В данной работе используется классификация, которая включает в себя отдельные элементы других распространенных классификаций и построена так, чтобы наиболее полно отражать всю разнообразную гамму легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, применяемых при поджогах.

Все легковоспламеняющиеся и горючие жидкости разбиты на три основные группы: товарные нефтепродукты, технические жидкости не нефтяного ряда и парфюмерно-косметические и пищевые продукты. В свою очередь эти основные группы разбиваются на подгруппы. Товарные нефтепродукты делятся на моторные топлива, (включают в себя – моторные бензины, топлива для ВРД, дизельные топлива, мазуты и котельные топлива), технические жидкости нефтяного ряда (включают в себя – бензины растворители, керосин осветительный, лигроин приборный и индивидуальные вещества) и смазочные материалы. Технические жидкости не нефтяного ряда подразделяются на растворители, разбавители, смывки, олифы и индивидуальные вещества. Парфюмерно-косметические и пищевые продукты включают в себя лосьоны, одеколоны, духи, а также другие косметические жидкости, уксус, пищевые спиртосодержащие жидкости, пищевые эссенции.

Основным принципом, по которому построена данная классификация, являются особенности химического состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

Например, моторные топлива являются смесями алифатических и ароматических углеводородов различного фракционного состава, подвергшимся вторичной переработке, а также содержат различные присадки. В составе этих смесей содержится свыше

100 компонентов. Существенным признаком высокооктановых бензинов является повышенное содержание в них ароматических и изоалкановых углеводородов.

Технические жидкости нефтяного ряда – это смеси алифатических и ароматических углеводородов в основном прямогонных фракций, в составе которых содержится свыше 100 компонентов.

Технические жидкости не нефтяного ряда представляют из себя искусственно составленные смеси, чаще всего не более 10 компонентов (в основном спирты, кетоны, сложные эфиры, ароматические углеводороды) или индивидуальные вещества (бензол каменноугольный, дихлорэтан, диметиламин, сероуглерод и т.д.).

Парфюмерно-косметические и пищевые продукты содержат ограниченный набор горючих компонентов: этанол, уксусная кислота, ацетон, некоторые сложные эфиры (этилацетат, амилацетат).

**Глава 3** посвящена разработке новых и усовершенствованию существующих экспертных методик исследования ЛВЖ, ГЖ. Отдельно обсуждаются вопросы, касающиеся изучения паровой и жидкой фаз инициаторов горения.

Исследование паровой фазы начинается с обнаружения паров ЛВЖ, ГЖ на месте пожара и локализации места отбора, вещественных образцов для дальнейшего исследования. Проведенные специальные испытания позволили положительно оценить пригодность для поиска остатков ЛВЖ и ГЖ на месте пожара газоанализатора АНТ-2М.

Была также проведена проверка чувствительности газового детектора АНТ-2М по эталонной смеси углеводородов – составных компонентов бензинов (смесь н-гексана, изооктана и толуола).

Исследования показали, что существование нескольких диапазонов чувствительности позволяет использовать прибор как для обнаружения паров ЛВЖ в общем объеме помещений, где она была применена, так и для локализации места отбора проб с остатками жидкости с точностью до нескольких квадратных сантиметров.

Все последующие этапы диагностики инициаторов горения начинаются с их сбора и перевода в форму, пригодную для анализа. Для этого, чаще всего, используют различные методы извлечения (экстракции или сорбции), отличающиеся как способом из-

влечения, так и экстрагирующими или сорбирующими веществами.

Разработан способ отбора газовой фазы ЛВЖ на месте пожара и последующий анализ ее путем прямого ввода паров ЛВЖ, ГЖ в колонку газового хроматографа. Предлагается сорбция паров ЛВЖ, ГЖ на сорбент с применением, сконструированного и изготовленного в ходе работы, полевого пробоотборника.

В холодное время года, когда низкая температура превращает разлитую воду, выпавший снег и пожарный мусор в плотную смерзшуюся массу, отбор пробы обычными способами затрудняется. Для решения этой задачи в разработанном пробоотборнике предусмотрен нагрев поверхности объекта, который осуществляется за счет теплопередачи от нагревательного элемента пробоотборника, заключенного в трубку из кварцевого стекла. Эксперименты показали, что оптимальная температура нагрева поверхности составляет 100 °С. Целесообразно проводить отбор проб с поверхности в течение трех минут, предварительно определив наличие (после нагрева) летучих органических компонентов прибором АНТ-2М. Для его подключения в приборе предусмотрен боковой вспомогательный штуцер.

На основной газовой линии прибора установлен блок отбора проб, представляющий собой металлический цилиндр с отверстиями, в которые помещаются капсулы с сорбентом. Цилиндр снабжен поворотным механизмом для смены капсул, позволяющий не разбирая прибор отбирать пробы с 6 точек отбора в разные капсулы.

При испытаниях прибора наилучшие результаты были получены при использовании силикагеля АСК. Этот сорбент позволяет не только эффективно производить отбор паров ЛВЖ, но и, что самое главное, проводить в достаточно «мягких» условиях газовую термодесорбцию исследуемых компонентов.

Выбранный способ газовой десорбции паров ЛВЖ, ГЖ с непосредственным вводом пробы в паровой фазе в аналитическую колонку газового хроматографа предотвращает потерю легких фракций изучаемых объектов, неизбежную при жидкостной экстракции с отгонкой растворителя. Капсулы с сорбентом выполнены с таким учетом, чтобы они могли непосредственно устанавливаться в испарительную камеру хроматографа.

Анализ легких фракций осуществляется на стальной насадочной колонке с внутренним диаметром 3 мм, длиной 3,5 м, запол-

енной жидкой фазой «Сквалан» (15% на Хезасорбе AW, фракция 0,200-0,350 мм).

При испытаниях прибора исследовалась возможность изъятия паров различных инициаторов горения с объектов носителей. Имитировались различные способы тушения пожара, а также неблагоприятные климатические условия, в частности, объекты подвергались замораживанию.

В качестве инициаторов горения в этих исследованиях использовались: бензин автомобильный А-92, осветительный керосин, дизельное топливо «Л», растворитель Р-646. Из объектов носителей были выбраны наиболее распространенные: хлопчатобумажная ткань, грунт, древесина (сосна).

Относительное распределение компонентов бензина при исследовании различных объектов носителей, в общем, схожее. В парах бензина наблюдается несколько более высокое содержание легких компонентов (н-гексан, бензол, н-гептан) и относительно понижено содержание более тяжелых (толуол, ксилол, н-нонан) по сравнению с бензинами в жидкой фазе. В опытах по извлечению керосиновых фракций увеличение концентрации составных компонентов нарастает, с максимумом в районе толуола и н-октана. Относительное содержание более тяжелых компонентов понижено. Последним извлекается н-нонан. Более тяжело кипящие индивидуальные компоненты керосинов в выбранных условиях эксперимента не извлекаются с объекта носителя. Распределение компонентов дизельного топлива начинается с н-октана. Относительное содержание компонентов достигает максимума у н-нонана и н-декана, после чего начинает снижаться. Последним из элюируемых компонентов является н-додекан, что обусловлено, как и в случае с керосином условиями анализа.

В экспериментах с применением термического воздействия на исследуемые образцы и различных типов тушения не наблюдалось существенного различия в относительном распределении компонентов изучаемых ЛВЖ, ГЖ, по сравнению с образцами, не подвергавшимися этим воздействиям.

Вторым важным направлением исследования была разработка способа исследования паровой фазы ЛВЖ, ГЖ, включающего отбор на месте пожара объектов носителей со следами инициаторов горения и их газовую экстракцию в лабораторных условиях. В данном способе предусмотрен совместный анализ паровой фазы газохроматографическим и ИК-спектрометрическим методами.

Отбор на месте пожара объектов носителей со следами ЛВЖ, ГЖ, осуществляется обычными методами, хорошо разработанными и описанными в литературе. Однако, при проведении общепринятой жидкостной экстракции часть легколетучих компонентов, по составу которых можно получить важную информацию, как известно, теряются. Поэтому в настоящей работе первоначальные исследования ЛВЖ и ГЖ находящихся на объектах носителях проводились с помощью газовой экстракции.

Экспериментальная установка для анализа равновесной паровой фазы (АРП) летучих компонентов ЛВЖ, ГЖ представляет собой замкнутую цепь последовательно соединенных узлов. Основными элементами в установке являются: металлическая емкость, в которой осуществляется дегазация, хроматограф и инфракрасный спектрометр. Для увеличения скорости испарения и концентрации паров, дегазационная емкость нагревается в специальном термостате. Перемещение летучих компонентов по замкнутой системе установки осуществляется компрессором. Пуск паров анализируемых ЛВЖ и ГЖ в хроматографическую колонку осуществляется с помощью крана-дозатора.

Для выбора оптимальных режимов работы главных узлов установки были проведены эксперименты с индивидуальными веществами и искусственными смесями.

Минимальное количество помещаемых в дегазационную емкость индивидуальных компонентов составляло 0,05 мл. При этом удавалось определить почти все анализируемые компоненты как газохроматографическим, так и ИК-спектрометрическими методами. Исключение составил *n*-пентан, который удавалось определить при количестве наносимого вещества 0,1 мл и выше.

У *n*-пентана наблюдался непрерывный рост концентраций паров с увеличением количества наносимой жидкости. Это согласуется с тем, что пары этих компонентов не достигают насыщения в изученном диапазоне концентраций. У *n*-гексана при количестве наносимой жидкости выше 1 мл, а у *n*-гептана и изооктана выше 0,5 мл концентрация паров устанавливалась практически на одном уровне, в связи с достижением концентрации насыщенных паров. У *n*-октана, толуола, *n*-нонана концентрации паров практически постоянны во всех опытах, т.е. пары этих компонентов достигают насыщения уже при самых малых количествах наносимой жидкости. Эти данные согласуются с соответствующими расчетами.

Концентрация паров индивидуальных компонентов, находящихся в состоянии насыщения последовательно снижается с увеличением температуры кипения компонента, а у н-нонана концентрация паров составляет самые низкие величины. Более тяжелые компоненты, вероятно, будут иметь крайне ограниченную способность к переходу в паровую фазу при этих условиях. Как показали расчеты, для достижения в установке концентрации насыщенных паров н-ундекана при 20 °С потребуется всего  $3 \cdot 10^{-3}$  мл этого индивидуального компонента.

Из расчетов следует, также, что для создания сколько-нибудь ощутимой концентрации паров таких компонентов, как н-ундекан и н-додекан необходимо устанавливать температуру дегазации 100 °С.

Дальнейшая отработка методики проводилась на эталонных смесях.

Для создания эталонной смеси углеводородов использовали десять компонентов: н-гексан, бензол, циклогексан, изооктан, н-гептан, толуол, н-октан, ортоксилол, н-нонан, н-декан. Дегазацию проводили при 20 °С, 50 °С и 100 °С. Контроль состава паровой фазы эталонной смеси производился путем сравнения его с составом жидкой фазы, проанализированной путем пуска в хроматограф и спектрометр обычным способом.

Относительная концентрация легких компонентов эталонной смеси (н-гексан, бензол, циклогексан, изооктан, н-гептан), определенная газохроматографическим методом в паровой фазе всегда выше, чем в жидкой фазе. У толуола и н-октана концентрация в паровой фазе всегда ниже концентрации в жидкой фазе. Более тяжелые компоненты смеси (ортоксилол, н-нонан, н-декан) в паровой фазе анализируются лишь в следовых концентрациях.

Были проведены также эксперименты с использованием бензина марки А-76 и растворителя № 646, которые наносились на разные объекты. Выбранные вещества исследовались как в исходном состоянии, так и после термического воздействия. Проводились дополнительные исследования по изъятию паров с объектов-носителей по прошествии одних-двух суток.

В качестве объектов носителей использовалась ткань, поролон, древесина, грунт.

Результаты экспериментов сравнивались с результатами анализов бензина А-76 и растворителя, выполненных из жидкой фазы.

Относительные концентрации легких компонентов бензинов (до изооктана включительно) в паровой фазе выше, чем в жидкой фазе. У более тяжелокипящих компонентов относительная концентрация в жидкой фазе выше, чем в паровой. Концентрация компонентов тяжелее *n*-октана в паровой фазе очень низка, что подтверждает ранее сделанные выводы.

Анализ паровой фазы методом ИК-спектроскопии позволяет установить качественный состав смеси. При анализе углеводородной смеси и бензинов получались идентичные спектры, состоящие только из полос поглощения углеводородных структур. При анализе растворителя № 646 в спектре фиксировались полосы поглощения углеводородных связей алифатического и ароматического характера и полосы поглощения карбонильных соединений. С увеличением количества исследуемого вещества и повышением температуры дегазации глубины полос поглощения увеличиваются.

Извлечение паров исследуемых веществ с различных объектов-носителей происходит практически одинаково.

Спектры объектов-носителей с нанесенными на них инициаторами горения, подверженным термическому воздействию и тушению, так же имеют полосы поглощения, по которым можно определить наличие ЛВЖ, ГЖ.

В образцах, выдержанных двое суток после нанесения ЛВЖ, ГЖ, удавалось определить наличие паров исследуемых компонентов только при температуре дегазации выше 50 °С.

Для анализа среднестиллятных фракций ЛВЖ, ГЖ необходимо проводить жидкостную экстракцию объектов носителей. В настоящей работе проведены эксперименты по использованию для экстракции фреона 114В2. Он относительно доступен, имеет низкую температуру кипения ( $T_{\text{кип}}=48$  °С), не флуоресцирует и имеет поглощение только в диапазоне 820-720  $\text{см}^{-1}$ , то есть удовлетворяет требованиям всех используемых аналитических методов.

В качестве базовых в настоящей работе приняты три метода: газохроматографический, ИК-спектроскопический и спектрофлуоресцентный. Методы ИК-спектроскопии и газовой хроматографии достаточно хорошо известны и на их базе проведено большое количество работ, в том числе и в пожарно-технической экспертизе. Метод флуоресцентной спектроскопии еще не достаточно широко применяется для анализа инициаторов горения, изымаемых

с мест пожаров. Во многом это объясняется отсутствием до последнего времени простого и надежного аналитического оборудования.

В данной работе для этих целей был опробован компьютерно-аналитический комплекс «Флюорат-02-Панорама», выпускаемом НПФ «ЛЮМЕКС».

Проведенные эксперименты показали, что наилучшую информацию можно получить при съемке спектров возбуждения.

Были исследованы различные инициаторы горения и экстракты разнообразных образцов конструкционных и отделочных материалов в исходном виде.

При проведении исследований исходных инициаторов горения было выявлено, что у моторных топлив (бензины, дизельные топлива) максимум возбуждения флуоресценции наблюдается при 360-380 нм, причем у бензинов этот максимум несколько более «размыт». Анализ разнообразных бензинов, различающихся октановыми числами и фирмой-производителем, показал, что интенсивность флуоресценции растет с повышением октанового числа и с увеличением содержания специальных присадок.

Авиационные керосины не флуоресцируют. Осветительные керосины имеют незначительный максимум возбуждения флуоресценции в диапазоне 350-380 нм. Это объясняется, вероятно, более низким качеством очистки керосинов для осветительных и иных бытовых нужд.

Растворители не нефтяного ряда не флуоресцируют.

При анализе выгоревших инициаторов горения отмечено появление максимумов возбуждения флуоресценции при 420-430 нм, а также смещение максимума при 360-380 нм в длинноволновую область (380-400 нм). Причем, чем больше степень выгорания исследуемого продукта, тем интенсивнее флуоресценция при 420-430 нм.

Выявленные изменения характера флуоресценции у выгоревших нефтепродуктов связаны с накоплением в их составе продуктов термоокисления. Образующиеся при этом смолы имеют кислый характер. По своему строению они не совпадают со смолистыми веществами, присутствующими в сырых нефтях.

Для уточнения типов структур, обуславливающих флуоресценцию в диапазоне 400-440 нм, нами были проведены ИК-спектрометрические исследования соответствующих проб. Выявлено, что в спектрах экстрактов выгоревших остатков автомо-



бильных бензинов и дизельных топлив появляется характеристическая полоса поглощения карбонильной группы с волновым числом  $1720-1750 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая у исходных моторных топлив, т.е. подтверждено наличие в этих продуктах кислых компонентов.

В свою очередь, смолистые и асфальтеновые компоненты сырых нефтей, являются сложными структурными сооружениями, построенными из полициклических ароматических или нафтеноароматических ядер с боковыми цепями и гетероатомами. Наличие таких компонентов, свойственных сырым нефтям обуславливает флуоресценцию в диапазоне  $460-490 \text{ нм}$  и в более длинноволновой области.

Полосы поглощения различных функциональных групп наблюдаются и в ИК-спектрах растворителей не нефтяного ряда, но здесь они обусловлены наличием в их составе соответствующих легкокипящих индивидуальных компонентов, обнаруживаемых в паровой фазе.

Органические вещества, содержащиеся в изучаемом экстракте могут быть компонентами, присутствующими в объекте-носителе. Их наличие при проведении исследований по поиску ЛВЖ, ГЖ в объектах изымаемых с места пожара может исказить результаты анализа. Поэтому была поставлена задача изучить жидкостные экстракты применяемых в быту материалов. Изучались материалы в исходном состоянии, после термического воздействия, а также подвергшиеся термическому воздействию после нанесения на них различных ЛВЖ и ГЖ.

При изучении древесных материалов (береза, бук, дуб, липа, сосна, ель, ДСП, ДВП, ель пропитанная антипиренами) установлено, что экстракты древесины в исходном состоянии флуоресцируют незначительно, имея максимум при  $300 \text{ нм}$ , наиболее ярко он выражен у липы. Эксперименты по сжиганию перечисленных материалов проводилось в нескольких температурных режимах. Исследованные жидкостные экстракты имеют максимумы флуоресценции при  $320-340 \text{ нм}$ . Следовательно, экстрактивные вещества древесины и древесных композиционных материалов не мешают обнаружению ЛВЖ, ГЖ.

Спектры флуоресценции жидкостных экстрактов древесных материалов с нанесенными на них различными ЛВЖ, ГЖ подтверждают сделанный вывод. В этих случаях четко выявляются только максимумы флуоресценции, характерные для ЛВЖ и ГЖ,

а максимумы флуоресценции древесины оказываются подавленными.

Проведенные исследования тканей (хлопчатобумажной, полшерстяной, синтетической, нейлона) и коврового покрытия в исходном и выгоревшем состояниях показали незначительную интенсивность флуоресценции, которая также не оказывает влияния на обнаружение и идентификацию ЛВЖ и ГЖ при проведении экспертных исследований.

Анализ спектров жидких экстрактов полимерных материалов в исходном виде показал, что экстракты линолеума, резины применяемой в медицинских целях, пенополиуретана, полиэтилентерефталата не флуоресцируют. С другой стороны, экстракт резины применяемой в обувной промышленности флуоресцирует с максимумом в диапазоне длин волн, соответствующих флуоресценции товарных нефтепродуктов, что может существенно затруднять их диагностику.

При исследовании спектров флуоресценции экстрактов обгоревшего линолеума с нанесенными на него нефтепродуктами было обнаружено, что в этих спектрах доминируют максимумы при 360 нм и 425 нм, т.е. проявляется флуоресценция, свойственная выгоревшим нефтепродуктам.

Экстракты обувной резины, испытывавшей термическое воздействие имеют максимумы флуоресценции при 370–390 нм и 405–435 нм, т.е. и в этом случае имеется большое сходство с характером флуоресценции выгоревших нефтепродуктов.

Установленный характер флуоресценции резиновых изделий объясняется присутствием в составе этих материалов смягчителей, пластификаторов, антистарителей, в качестве которых могут использоваться продукты переработки нефти (например: нефтяной битум «рубракс», масляный гудрон и др.).

**В главе 4** представлена разработанная нами для целей пожарно-технической экспертизы комплексная методика диагностики легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

Методика включает стадию работ на месте пожара, а также исследование изъятых с пожара проб в лаборатории и состоит из последовательно выполняемых отдельных аналитических направлений.

Первое направление включает обнаружение паров ЛВЖ, ГЖ на месте пожара и локализацию места отбора вещественного образца для дальнейшего исследования. Наиболее эффективно эта

процедура осуществляется с помощью специальных газовых детекторов. В настоящей работе для этого применялся анализатор АНТ-2М.

Второе направление включает отбор газовой фазы ЛВЖ с места пожара на сорбент с применением специально сконструированного в ходе работы полевого пробоотборника и последующий анализ ее путем прямого ввода паров ЛВЖ, ГЖ с сорбента в колонку газового хроматографа.

Третье аналитическое направление включает отбор на месте пожара объектов носителей со следами ЛВЖ, ГЖ, их газовую экстракцию на установке для АРП и совместный анализ паровой фазы газохроматографическим и ИК-спектрометрическим методами.

Наконец четвертое направление включает отбор на месте пожара объектов носителей со следами ЛВЖ, ГЖ, их жидкостную экстракцию, с последующим отдельным изучением экстрактов спектрофлуоресцентным, газохроматографическим и ИК-спектрометрическим методами.

Аналитическую информацию, получаемую при комплексном использовании указанных методов можно использовать для диагностики ЛВЖ, ГЖ, применяемых в качестве инициаторов горения при поджогах. Совместное применение критериев, на основании которых производится диагностика, позволяет достаточно уверенно выявлять тип, марку различных ЛВЖ, ГЖ (табл. 1).

Помимо диагностики нативных ЛВЖ, ГЖ в настоящем исследовании разработаны критерии диагностики выгоревших инициаторов горения. Основными характерными признаками выгоревших продуктов являются смещение основного максимума возбуждения флуоресценции в длинноволновую область и наличие второго максимума флуоресценции при 420-430 нм, а также появление в ИК-спектрах указанных продуктов полосы поглощения при  $1740 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

**Диагностические критерии изучения ЛВЖ, ГЖ,  
применяемых в качестве инициаторов горения при поджогах**

Объекты исследования	Методы исследования					
	ГЖХ			ИКС	Флуоресцентная спектроскопия	
	диапазон индексов удерживания	условное октановое число	ароматические УВ/алифатические УВ	частоты колебаний, характерные для структурных группировок и связей	диапазон длин волн максимума спектра возбуждения, нм	интенсивность флуоресценции
<b>I. Моторные топлива</b>						
1. Моторные бензины						
а. Автомобильные низкооктановые	500-1000	70-80	около 1,0	С-Н (ароматические), СН <sub>3</sub> -группы,	310-380	слабая
б. Автомобильные высокооктановые	500-1000	85-95	более 3,0	С-Н (алифатические), ароматические структуры бензольного ряда	340-380	сильная
в. Авиационные	500-1000	85-95	более 3,0		310-380	слабая
2. Топлива для ВРД	800-1400	не определяется			отсутствует	
3. Дизельные топлива	800-2500	не определяется			360-390	сильная
<b>II. Технические жидкости нефтяного ряда</b>						
1. Растворители (нефрасы)						
а. Бензиновые	500-900	30-50	около 0,1	С-Н (ароматические), СН <sub>3</sub> -группы,	отсутствует	
б. Керосиновые	900-1400	не определяется		С-Н (алифатические),	отсутствует	
2. Лигроин приборный	800-1200	не определяется		ароматические структуры бензольного ряда	отсутствует	
3. Керосин осветительный	800-1400	не определяется			330-380	слабая

4. Индивидуальные вещества	единичные компоненты		отсутствует
III. Технические жидкости не нефтяного ряда			
1. Растворители	набор отдельных компонентов	C-H (ароматические), CH <sub>3</sub> - группы, C-H (алифатические), ароматические	отсутствует
2. Индивидуальные вещества	единичные компоненты	структуры бензольного ряда, =C=O группы, OH - группы	отсутствует
IV. Парфюмерно-косметические и пищевые жидкости			
	единичные компоненты или их набор	индивидуально, в соответствии со структурой вещества	отсутствует

### Основные выводы по диссертации.

1. Разработана комплексная система критериев диагностики ЛВЖ, ГЖ, применяемых в качестве инициаторов горения при поджогах, базирующаяся на использовании современных инструментальных методов анализа.

2. Обоснован оптимальный набор лабораторных методов исследования следовых количеств ЛВЖ, ГЖ в качестве базовых приняты методы газожидкостной хроматографии, флуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии.

3. Разработана методика обнаружения и отбора паровой фазы легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на месте пожара путем сорбции паров ЛВЖ, ГЖ. Для этих целей сконструирован полевой пробоотборник. Выбран оптимальный сорбент. Разработана методика газохроматографического анализа отбираемых паров.

4. Разработана методика изучения паров ЛВЖ, ГЖ в объектах, изъятых с мест пожаров путем анализа равновесной паровой фазы с совместным газохроматографическим и ИК-

спектрометрическим исследованием. Сконструирована установка для анализа равновесной паровой фазы.

5. Предложен растворитель для жидкостной экстракции ЛВЖ, ГЖ с объектов носителей, оптимально удовлетворяющий требованиям всех трех базовых методов анализа.

6. Изучен характер спектров флуоресценции жидких экстрактов различных ЛВЖ, ГЖ в исходном состоянии.

7. Изучен характер спектров флуоресценции жидких экстрактов различных объектов носителей, как в исходном состоянии, так и подвергнутых термическому воздействию. Оценено возможное мешающее влияние органических компонентов объектов носителей на диагностику инициаторов горения.

8. Изучен характер спектров флуоресценции жидких экстрактов различных ЛВЖ, ГЖ, находящихся на объектах носителях и подвергнутых термическому воздействию.

9. Теоретически и экспериментально обосновано смещение максимума флуоресценции у выгоревших продуктов в длинноволновую область и появление дополнительного максимума флуоресценции. Данный вывод подтверждается результатами ИК-спектрометрического исследования соответствующих объектов.

10. Разработана комплексная методика исследования ЛВЖ, ГЖ для целей пожарно-технической экспертизы.

11. Комплексная методика опробована при изучении объектов, изъятых с реальных пожаров.

#### **Список работ по теме диссертации.**

1. Галишев М.А., Чешко И.Д., Шарапов С.В. Адаптация компьютерно - аналитического комплекса «Флюорат-02-Панорама» для расследования поджогов // Новые информационные технологии в практике работы правоохранительных органов": Материалы международной научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 20 ноября 1998. Часть 4. СПб.: СПбУ МВД России, 1998. 0,1 п.л.

2 Галишев М.А., Шарапов С.В. Комплексная методика исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в объектах изымаемых с мест пожаров // Безопасность и экология Санкт-Петербурга: Тезисы докладов научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 11-13 марта 1999. Часть .2 СПб.: СПб ГТУ, 1999. 0,1 п.л.

3. Галишев М.А., Шарапов С.В. Комплексная методика исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при производстве различных видов судебных экспертиз // Теоретические и прикладные проблемы экспертно-криминалистической деятельности: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 7-8 апреля 1999. Часть 1. СПб.: СПбУ МВД России, 1999. 0,1 п.л.

4. Галишев М.А., Чешко И.Д., Шарапов С.В. Опыт исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при проведении специальных судебных экспертиз // Информационный бюллетень СПбУ МВД России. СПб.: СПбУ МВД России, 2000. Вып.4. 1,0 п.л.

---

Подписано в печать и в свет 19.05.2000. Формат 60X84 1/16  
Печать офсетная. Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в Санкт-Петербургском университете МВД России  
198075, Санкт-Петербург, ул. Летчика Пилютова, д. 1.