

ОБНАРУЖЕНИЕ СЛЕДОВ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА МЕСТЕ ПОЖАРА ПРИ ПОДЖОГАХ

И.В. Клаптюк;

**И.Д. Чешко, доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ.**

Исследовательский центр экспертизы пожаров, Санкт-Петербург

Разработан прибор и методика скрининга места пожара в поисках остатков горючих жидкостей, применяемых при поджогах. Методика заключается в твердофазной экстракции остатков горючих жидкостей с влажных поверхностей в различных точках места пожара и измерения интенсивности люминесценции с помощью полевого флуориметра.

Ключевые слова: сорбент, твердофазная экстракция, пожар, поджог, интенсификатор горения, легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, нефтепродукт

THE DISCOVERY OF TRACES OF LIGHT OIL ON THE FIRE SPOT AT THE CASE OF ARSON

I.V. Klapyuk; I.D. Cheshko.

Investigative centre expertise of fire, Saint-Petersburg

There were developed the device and screening method for searching intended for arson combustible liquids' remnants. The method consists in combustible liquids' remnants solid phase extraction from the humid surfaces at the different points of fire spot and the measurement of luminescence intensity with the field fluorescence meter.

Key words: sorbent, solid phase extraction, fire, arson, combustion accelerator, inflammable and combustible liquids, oil-products

Среди прочих причин пожара особую опасность, в силу их криминального характера, представляют поджоги. В качестве средства поджога, так называемых интенсификаторов горения (ИГ), поджигателями чаще других используются легковоспламеняющиеся и горючие жидкости. Обычно это светлые нефтепродукты (СНП) (моторные топлива, осветительный керосин и др.).

В подавляющем большинстве случаев тушение пожара производится водой, и объекты-носители с остатками СНП поступают на экспертное исследование в лабораторию во влажном виде. В результате, резко снижается эффективность извлечения следовых количеств нефтепродуктов (НП) гидрофобными растворителями, а предварительная сушка исключена по причине возможной потери искомым веществ. Похожие проблемы возникают в случае необходимости извлечения остатков СНП из воды, скопившейся на месте тушения пожара, а также зимой, из-под снега, покрывающего пожарище. При климатических условиях, на большей части территории России, последняя проблема особенно актуальна, до сих пор она существенно ограничивала возможности экспертизы при расследовании поджогов в зимний период времени.

В настоящее время для обнаружения на месте пожара остатков ИГ в России используются различные электронные детекторы (в основном, фотоионизационные), а также химические газоанализаторы с индикаторными трубками [1–3].

По сигналу электронного газоанализатора трудно установить, какое конкретно вещество обнаружено, так как детекторы приборов этого типа реагируют, как правило, на

целую гамму веществ. Детекторы с термохимическим датчиком – на любые горючие газы и пары, фотоионизационные детекторы – на вещества с потенциалом ионизации менее 10,8 Эв, детекторы по теплопроводности – на любые газы с теплопроводностью, существенно отличающиеся от теплопроводности воздуха.

Газоанализаторы с индикаторными трубками работают по линейно-колористическому принципу и представляют собой ручной насос, с помощью которого определенный объем воздуха прокачивается через стеклянную индикаторную трубку. Трубки, используемые в газоанализаторах, рассчитаны, в основном, на количественное определение индивидуальных веществ или смесей, например, бензина, толуола, ацетона, спиртов и т.д.

Общим недостатком газоанализаторов является то, что они способны обнаруживать ИГ лишь в паровой фазе. На пожаре же их остатки лучше сохраняются в сорбированном виде на твердых объектах-носителях, а также в водных средах, образующихся после тушения пожара. Указанные выше обстоятельства определяют актуальность разработки методики и технических средств, которые позволили бы обнаруживать на месте пожара остатки этих веществ в жидкой фазе.

Поскольку в качестве средств поджога злоумышленниками чаще всего используются товарные нефтепродукты, смесевые растворители и другие доступные поджигателю горючие жидкости, в состав которых в тех или иных количествах входят ароматические углеводороды, обнаружение именно этих веществ могло бы быть использовано в качестве теста на наличие остатков ИГ на месте пожара.

Флуоресцентная спектроскопия (ФС) является, как известно, одним из наиболее чувствительных и эффективных методов обнаружения ароматических углеводородов. Метод основан на способности моноароматических (МАУ) и полиароматических углеводородов (ПАУ) люминесцировать под воздействием света видимого и ультрафиолетового диапазона. С 80-х гг. прошлого века метод флуоресцентной спектроскопии применяется в пожарно-технической экспертизе при проведении лабораторных исследований по делам о поджогах [4, 5].

Необходимо отметить, что обнаружение на месте пожара остатков нефтепродуктов по их люминесценции известно достаточно давно. В 50–60-х гг. прошлого века для этих целей достаточно широко использовались УФ-осветители (ртутные лампы). Однако из-за феномена гашения люминесценции многими объектами-носителями, невозможности измерить интенсивность люминесценции и, часто, неоднозначности получаемых результатов, метод постепенно был исключен из экспертной практики [1]. Переносные (полевые) приборы, позволяющие количественно оценивать интенсивность люминесценции в пожарно-технической практике, до настоящего времени отсутствовали.

Современные возможности науки и техники позволили вернуться к этому методу на качественно новом уровне. В Исследовательском центре экспертизы пожаров СПб филиала ФГБУ ВНИИПО МЧС России совместно с ЗАО «Спектроскопия, Оптика и Лазеры – Авангардные разработки» (ЗАО «СОЛАР», г. Минск) были разработаны прибор и методика для обнаружения ИГ на месте пожара.

Сущность методики обнаружения заключается в твердофазной экстракции остатков интенсификаторов горения, содержащихся после тушения пожара на поверхности воды, влажных конструкций, изделий и их обгоревших остатков, на полимерный сорбент, с последующим измерением интенсивности флуоресценции с поверхности данного сорбента с помощью портативного флуориметра.

Портативный флуориметр (флуориметрический индикатор нефтепродуктов ИНПФ-01 ЭП), созданный в ЗАО «СОЛАР» (рис. 1), позволяет в полевых условиях (непосредственно на месте пожара) обнаруживать остатки указанных веществ. Источником возбуждения флуоресценции в портативном флуориметре служит светодиод с максимумом длины волны излучения 270 нм, так как при возбуждении светом именно этой длины волны большинства нефтепродуктов дают наиболее выраженную люминесценцию. Спектральный интервал регистрации флуоресценции составляет от 300 до 420 нм, в этом интервале регистрируется флуоресценция большинства НП.

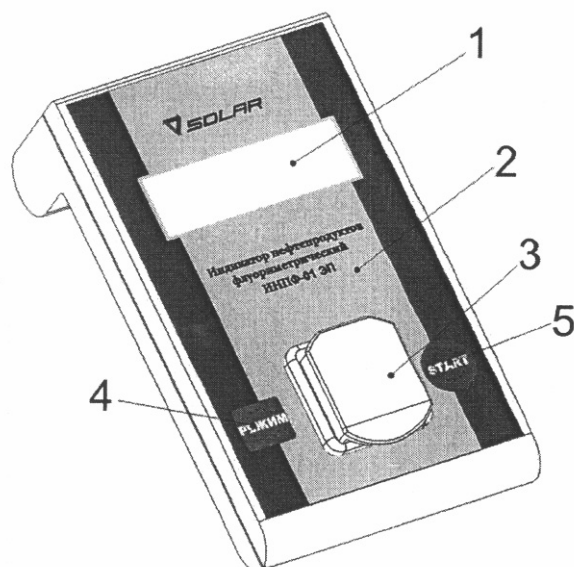


Рис. 1. Индикатор нефтепродуктов флуориметрический:

1 – дисплей; 2 – корпус прибора; 3 – отделение для установки образца; 4 – кнопка выбора режима работы; 5 – кнопка управления измерением

Для практического использования прибора в экспертных целях необходимо было решить следующие задачи:

- подобрать специализированный сорбент для извлечения ИГ с влажных объектов и водных сред, образующихся после тушения пожара водой;
- проверить работоспособность прибора и методики при исследовании водных эмульсий СНП, а также при обнаружении выгоревших остатков СНП;
- провести оценку воспроизводимости результатов, эргономических качеств прибора и др.

Для экспериментов были выбраны СНП, наиболее часто встречающиеся при исследовании пожаров, связанных с поджогами – автомобильный бензин и дизельное топливо. По своему составу они относятся к разным фракциям нефти. Исследовались как неизмененные, так и выгоревшие ИГ. Испытания проводились в лабораторных условиях на эмульсиях нефтепродукт/вода и в полевых условиях – при моделировании ситуации, максимально приближенной к условиям пожара.

В качестве возможного сорбента для твердофазной экстракции были опробованы полимерные материалы различного молекулярного строения, а также толщины и пористости. Основные характеристики, которыми должен был обладать сорбент – это гидрофобность, хорошая сорбционная емкость по отношению к нефтепродуктам и отсутствие флуоресценции в заданной области спектра.

Как известно, количественную оценку содержания люминесцирующих компонентов по интенсивности люминесценции можно давать только при малых концентрациях исследуемого вещества в матрице. При концентрации люминесцирующего вещества выше некоторого предела нередко наблюдается уменьшение относительного выхода люминесценции так называемое концентрационное тушение [6, 7].

Выбранный материал сорбционной пластины для твердофазной экстракции позволяет избежать эффекта концентрационного тушения в случае повышенных содержаний искомого вещества. Он представляет собой пористый полимер (микропористый полиэтилен), величина общей пористости составляет 40 %, толщина самой пластины 20–30 мкм. За счет этого материал обладает довольно большой сорбционной емкостью по отношению к нефтепродуктам и также легко испаряет их с поверхности, что позволяет проследить изменение значений люминесценции в зависимости от концентрации нефтепродукта в матрице. Экстремально

большое значение люминесценции (до спада уровня флуоресценции) и является величиной, которая объективно отражает содержание искомого вещества в данном месте отбора пробы [8]. Экспериментально установлено, что предел обнаружения этим способом ароматических углеводородов в воде составляет (по бензину) $2 \cdot 10^{-3}$ г/л, что приближено к уровню ПДК.

Для наглядности приведем результаты эксперимента на примере эмульсий бензин/вода и дизельное топливо/вода. Концентрация данных СНП в воде составляла 0,72 г/л. Твердофазную экстракцию проводили в течение одной минуты. Результаты измерений значения флуоресценции ИГ на сорбенте через каждые 10–15 сек. приведены на рис. 2.

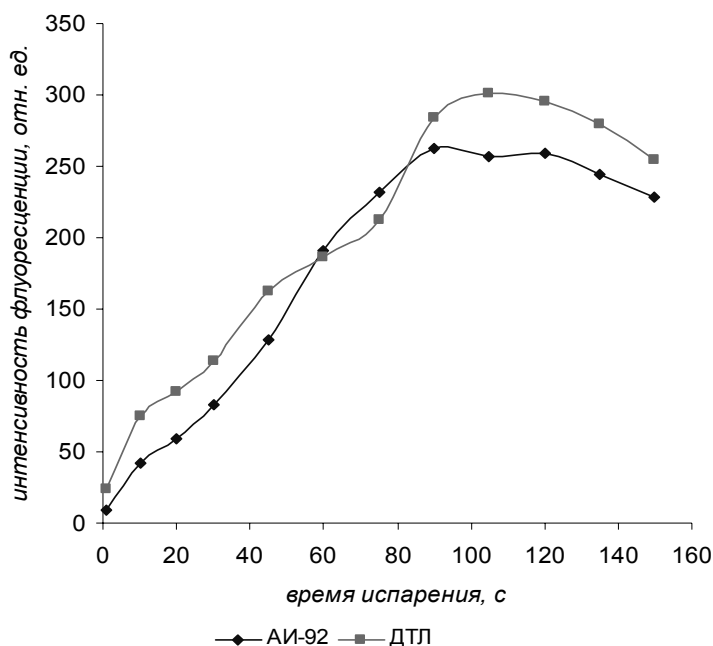


Рис. 2. Динамика изменения интенсивности флуоресценции СНП, адсорбированных на полимерной пластине, от времени испарения СНП (адсорбция производилась из системы СНП/вода)

Из графика видно, что по мере испарения (уменьшения содержания СНП в матрице) происходит рост интенсивности люминесценции, что указывает на снижение эффекта концентрационного тушения за счет слишком высокого содержания в тестируемой среде ароматических углеводородов. Максимальное значение люминесценции можно наблюдать при снижении концентрации ИГ в матрице до определенного порогового значения, после которого дальнейшее уменьшение концентрации ведет к снижению интенсивности люминесценции. Это максимальное значение и является значением интенсивности люминесценции ИГ в данной точке отбора, объективно отражающим содержание искомого вещества.

В работах Научно-исследовательского центра экологической безопасности описан способ обнаружения нефтепродуктов в экосистемах по люминесценции ароматических углеводородов, входящих в состав загрязнений [9, 10]. Для твердофазной экстракции в данном случае используются пластины из пористого фторопласта Ф-4, активированного по специальной технологии. Такой метод позволяет обнаружить в основном нефтепродукты среднестиллятной фракции (дизельное топливо и др.). Однако он мало эффективен при обнаружении остатков нефтепродуктов, содержащих легкокипящие ароматические углеводороды, которые, в свою очередь, входят в состав большинства интенсификаторов горения (бензины, керосины, нефтяные растворители, сольвенты) используемых при поджогах, так как в описываемом методе идентификации нефтепродуктов используется диапазон регистрации люминесценции 420–490 нм. В то время как при поджогах

используются в основном нефтепродукты, наиболее выраженная область люминесценции которых находится в области от 270 до 400 нм.

Кроме того, на применяемом для твердофазной экстракции в данном случае пористом фторопласте Ф-4, как показал эксперимент, происходит коалесценция нефтепродукта на поверхности подложки, что при достаточном содержании нефтепродукта в исследуемом объекте может привести к гашению люминесценции. Как следствие этого, результаты люминесцентных измерений могут быть искажены.

Данный факт был учтен при разработке методики проведения измерений с помощью портативного флуориметрического индикатора. Измерения уровня флуоресценции каждой пробы повторяется несколько раз с интервалом 10–15 сек. Фиксируется максимальное (пороговое) показание флуориметра, после которого интенсивность люминесценции начинает снижаться (или остается примерно постоянной).

В натуральных экспериментах по отработке методики в качестве объекта-носителя был использован предмет одежды, на который наносили автомобильный бензин (около 0,3 л) и поджигали. Показания люминесценции снимали по описанной выше методике сразу после тушения и спустя сутки. В результате максимальные показания прибора ИНПФ-01 ЭП при исследовании сорбента после контакта с обгоревшей поверхностью влажного объекта составили 336 отн. ед. и 112 отн. ед. соответственно. При измерении люминесценции сорбента после контакта с поверхностью воды, скопившейся после тушения – 290 отн. ед. и 88 отн. ед. Эти значения люминесценции многократно превышали фоновое значение (0–2 отн. ед.), что позволяло уверенно констатировать наличие остатков ИГ как на самом обгоревшем объекте, так и на поверхности воды, оставшейся после его тушения.

Из представленных данных следует, что предлагаемая методика позволяет осуществлять скрининговые исследования места пожара – определять, где присутствуют остатки нефтепродукта и содержится их больше, а на основании этого выбирать место отбора проб для дальнейших лабораторных исследований.

Апробация разработанной методики с использованием портативного флуориметра на реальных пожарах подтвердила ее эффективность.

Пожар произошел в квартире на первом этаже жилого дома. В одной из комнат было разрушено окно, частично выгорела рама, обгорела отделка прилегающих к оконному проему стен комнаты и мебель, находящаяся в непосредственной близости от очага пожара. Под оконным проемом на полу была найдена обгоревшая ветошь.

Наблюдаемая на месте пожара картина давала основания подозревать поджог, поэтому для обнаружения возможных остатков интенсификаторов горения произвели измерение интенсивности флуоресценции скопившейся на полу, под окном, на подоконнике и мебели жидкости, а также с поверхности обнаруженной на полу, влажной ветоши. Твердофазную экстракцию осуществляли на сорбционную пластину в течение 1–2 мин. Интенсивность флуоресценции измеряли при помощи портативного флуориметра ИНПФ-01 ЭП. Измерения интенсивности люминесценции каждой сорбционной пластины производили с интервалом 10–15 сек. Фиксировали максимальное значение данного параметра до спада уровня флуоресценции. Максимальная интенсивность флуоресценции в луже жидкости, скопившейся на полу составила 101 отн. ед., на подоконнике – 114 отн. ед., на стуле рядом с окном – 55 отн. ед., на поверхности ветоши – 62 отн. ед. Вне очаговой зоны уровень люминесценции проб, не превышал 0–4 отн. ед. Поскольку значение уровня люминесценции в исследуемых пробах превысило фоновое значение в несколько раз, было констатировано наличие на поверхности ветоши и в воде ароматических углеводородов, вероятнее всего компонентов ИГ. После чего в двух зонах наиболее интенсивной люминесценции были отобраны пробы для дальнейшего лабораторного анализа. Результаты лабораторного анализа подтвердили наличие в исследуемых пробах выгоревших остатков автомобильного бензина.

Описанный способ обнаружения на месте пожара ароматических углеводородов, входящих в состав интенсификаторов горения облегчает решение проблемы обнаружения остатков ИГ на влажных конструкциях, предметах и их обгоревших остатках, в лужах воды

после тушения пожара, под снегом и т.д. Он позволяет не только установить наличие остатков нефтепродуктов в конкретной точке отбора проб, но и выполнять скрининг места пожара – исследование территории на предмет выявления зоны с максимальной концентрацией остатков интенсификаторов горения с целью отбора пробы для дальнейших лабораторных исследований.

Очевидно, что разработанный прибор и методика могут быть использованы при скрининге места происшествия не только при поджогах, но и при аварийных разливах СНП и других чрезвычайных ситуациях, в том числе наносящих ущерб окружающей среде.

Литература

1. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) / под ред. Н.А. Андреева. СПб.: СПбИПБ МВД России, 1997. 560 с.

2. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учеб.-метод. пособ. / И.Д. Чешко, М.А. Галишев, С.В. Шарапов [и др.]. М., 2002. 118 с.

3. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Яценко Л.А. Обнаружение и установление состава ЛВЖ и ГЖ при поджогах: метод. пособ. М.: ВНИИПО, 2010. 90 с.

4. Кутуев Р.Х., Чешко И.Д., Голяев В.Г. Обнаружение и исследование следов легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в вещественных доказательствах, изымаемых с места пожара. М.: ВНИИПО МВД СССР. 1985. 49 с.

5. Принцева М.Ю., Клаптюк И.В., Чешко И.Д. Применение метода флуоресцентной спектроскопии для обнаружения и установления состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, используемых при поджогах // Пожарная безопасность. 2010. № 2. С. 94–99.

6. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Изд-во «Гидрометеиздат», 1981. 216 с.

7. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: учеб. пособ. для вузов. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. 226 с.

8. Чешко И.Д., Клаптюк И.В. Способ обнаружения на месте пожара остатков ароматических углеводородов, входящих в состав интенсификаторов горения: заявка на изобретение № 2011131161 от 27 июля 2011 г.

9. Павлова Ю.В. Хроматографическая идентификация при экспертном исследовании нефтепродуктов в объектах окружающей среды: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2007. 156 с.

10. Воронцов А.М., Павлова Ю.В., Никанорова М.Н. Лабораторный комплект для экспресс-идентификации нефтепродуктов и определения источника загрязнения: тезисы докладов II Всерос. конф. «Аналитические приборы». СПб., 2005. С 58–59.