

МЕТОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ

П.Н. Егорилов;

А.А. Решетов;

М.А. Галишев, доктор технических наук, профессор,

заслуженный работник высшей школы РФ

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Описана общая методическая система изучения нефтепродуктов. В качестве основных методов анализа используются газо-жидкостная хроматография, молекулярная люминесценция, инфракрасная спектроскопия. Рассмотрены особенности применения указанных методов в криминалистике. Предложена последовательность их применения на различных этапах работ. Система может быть использована при проведении различных родов криминалистических экспертиз.

Ключевые слова: нефтепродукты, газожидкостная хроматография, инфракрасная спектроскопия, молекулярная люминесценция, системный анализ

METHODICAL SYSTEM OF CRIMINALISTIC RESEARCH OF OIL PRODUCTS IN THE JUDICIAL TO EXAMINATION

P.N. Egoricov; A.A. Reshetov; M.A. Galishev.

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

Work is devoted to the description of the general methodical system of studying of oil products. As the main methods of the analysis the gaz-liquid chromatography, a molecular luminescence, infrared spectroscopy are used. Features of application of the specified methods in criminalistics are considered. The sequence of their application at various stages of works is offered. The system can be used when carrying out various childbirth of criminalistic examinations

Key words: oil products, gaz-liquid chromatography, infrared spectroscopy, molecular luminescence, system analysis

При проведении различных классов судебных экспертиз может возникнуть необходимость в исследовании объектов, содержащих нефтепродукты. Наибольшие сложности при этом возникают в тех случаях, когда изучаемые нефтепродукты находятся в виде малых количеств или следов на объектах носителях. Так, в экспертизах по делам о дорожно-транспортных происшествиях или угонах автомобилей объектами изучения могут быть следы горюче-смазочных материалов на транспортном средстве, дороге или одежде. В экспертизах по делам о пожарах объектами могут быть изымаемые с мест пожаров вещественные образцы самой различной природы со следами поджигающих жидкостей. В экологической экспертизе изучаются природные объекты в местах выбросов нефтепродуктов.

Особенности физических свойств и химического состава горючих жидкостей, такие как подвижность, изменчивость и невосстанавливаемость состава делают их одними из наиболее сложных объектов экспертных исследований. Указанные объекты могут испытывать различные деградирующие воздействия – испарение с потерей легких фракций, окисление, биодegradация, термическое преобразование с образованием продуктов пиролиза и т.д. Серьезное мешающее воздействие на результаты экспертизы оказывают органические

компоненты, содержащиеся в объектах носителях. Качественно они схожи по составу с занесенными извне горючими жидкостями, а количественно иногда заметно превышают содержание инородных нефтепродуктов. Для корректной интерпретации результатов экспертных исследований необходим обязательный учет всех перечисленных факторов, без чего эти результаты могут быть существенно искажены. Например, все существующие для почв нормируемые параметры содержания вредных и опасных веществ, используемые в почвоведческой экспертизе (например, ПДК), устанавливаются с учетом фонового содержания органических компонентов.

Современный подход к технико-криминалистическому обеспечению изучения следов горючих жидкостей должен включать несколько обязательных компонентов. Основой методологии исследования должно быть рассмотрение совокупности объекта носителя и занесенных извне следов горючей жидкости в качестве системы, то есть множества элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом и образующих определенную целостность. Они образует при этом более широкую познавательную реальность по сравнению с той, которая изучается при исследовании собственно объемов нефтепродуктов.

Рассматриваемые в настоящей работе природные и техногенные системы относятся к динамичным вероятностным (стохастическим), изменяющим свое состояние во времени так, что на основании установленных значений переменных системы могут быть спрогнозированы только вероятности распределения значений этих переменных в прошлом и будущем. Кроме того, данные системы являются открытыми, обменивающимися с внешней средой, как энергией, так и веществом.

Система нефтепродукт – объект носитель в силу своей принципиальной сложности подразумевает множественность описания. Ее адекватное познание требует построения множества различных моделей, каждая из которых описывает лишь определенный аспект системы. Данное обстоятельство предопределяет то, что любой метод в отдельности, даже самый высокоэффективный, не всегда в состоянии дать полную экспертную информацию при исследовании таких сложных систем. Лишь комплексное сочетание или система аналитических методов исследования позволяет успешно решать экспертные задачи.

Большое значение имеет также принцип экономической целесообразности, в силу которого разработка новых методов должна быть ориентирована не только на увеличение чувствительности и селективности, но и на повышение экспрессности и доступности, в особенности, если это касается и объектов окружающей среды, где изучению обычно подлежат большие массивы образцов. В фоновом мониторинге сложные и дорогостоящие методы используются зачастую впустую. Справиться с этой проблемой помогает методология скрининга. Эта методология предполагает предварительную разбраковку проб с целью отбора для детального анализа только тех из них, которые дают положительный результат на тестовое определение. Такое предварительное тестовое определение должно быть по возможности дешевым, простым, а главное массовым. Последнее условие вовсе не должно восприниматься, как требование отказа от современных достижений аналитической техники. Сочетание массовости с воспроизводимостью могут обеспечить только компьютерно-аналитические комплексы, базирующиеся на использовании ПЭВМ со специально разработанным программным обеспечением, стоимость которых составляет, как правило, менее 10 % стоимости аналитических приборов. Одновременно с этим возрастают метрологические требования ко всем подготовительным и промежуточным процедурам, поскольку ошибки, вносимые на этих стадиях анализа, обычно превышают ошибки современной высокоточной аналитической техники.

Массовые анализы позволяют подсчитывать общую массу веществ, загрязняющих природную среду и оценивать ущерб, нанесенный той или иной территории. Для детализации очагов загрязнения малые серии образцов исследуются уточняющими специфическими методами. Для установления конкретного виновника загрязнения необходимо не только выявить на месте чрезвычайной ситуации присутствие занесенных

извне горючих жидкостей, но и определить их индивидуальную принадлежность, что требует использования результатов уникальных анализов.

Согласно инструкции по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома [1] в настоящее время используется три метода контроля: визуальный, инструментальный (комплекс физико-химических методов анализа), биологический (метод биоиндикации). Предварительные (визуальные) методы диагностики заключаются в осмотре и регистрации места загрязнения земель. Для этого к ровной лицевой стенке разреза плотно прикладывают лист фильтровальной бумаги. В местах, где почва загрязнена нефтью и нефтепродуктами, на листе бумаги выступают масляные пятна. Для предварительной диагностики нефтепродуктов используют также метод капельного анализа по В.Н. Флоровской. Комочки почвы просматривают в ультрафиолетовых лучах. Наличие битуминозных компонентов дает о себе знать голубовато-белым свечением участка в месте нанесения капли растворителя. По характеру свечения можно приблизительно определить степень загрязнения

Инструментальные методы контроля ведутся на эпизодических и режимных пунктах наблюдения службой по охране окружающей среды и включают весовой метод определения нефтепродуктов в почве и определение фракционного состава нефтепродуктов. Для весового метода пробу почвы (фракция менее 1 мм) экстрагируют хлороформом и после отгонки растворителя взвешивают битуминозные вещества. Определение фракционного состава проводят методом тонкослойной хроматографии. В инструкции Миннефтегазпрома рекомендовано также проводить инфракрасное (ИК)-спектрометрическое определение нефтепродуктов, основанное на экстракции нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеродом, очисткой элюатов на колонке с окисью алюминия и измерении интенсивности С-Н связей метильных и метиленовых групп в области $2700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. При этом чувствительность ИКС метода составляет $0,02\text{ г/кг}$ почвы.

Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью [2] помимо метода ИК-спектроскопии включает метод газоидкостной хроматографии (ГЖХ) в различных вариантах его проведения. Схема идентификации состоит из последовательных ступеней, каждая из которых исключает из анализа неидентичные пробы. Схема состоит из двух этапов. На первом этапе используется метод ИКС и ГЖХ низкого разрешения с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Второй этап предусматривает ГЖХ с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Критериями идентификации являются качественное и количественное сравнение спектров и хроматограмм. Сопоставление проводят по числу, положению и форме (контурам) соответствующих полос или пиков. Идентичными признаются пробы нефти, у которых критерий идентификации различается не более чем на 10 % в соответствии с работами [3–5].

Метод ИКС дает информацию об интегральном составе вещества и используется на первой ступени первого этапа идентификации [4]. Метод ГЖХ низкого разрешения с ПИД дает информацию об алкановых углеводородах нефтей [3]. Для тяжелых нефтей следует использовать метод ГЖХ с ПФД, селективным по отношению к серосодержащим органическим соединениям [5].

Современный уровень развития аналитической техники и компьютерной обработки результатов позволяет существенно модернизировать общую методическую схему исследования нефтяного загрязнения в различных природных средах. В частности, в настоящее время нельзя считать удовлетворительным визуальное исследование нефтяных пятен с помощью фильтровальной бумаги. Следует исключить также достаточно простые, но малоэффективные методы капельной люминесценции и тонкослойной хроматографии. Первый способен давать лишь визуально фиксируемую качественную информацию, второй достоверно определяет только смолисто-асфальтеновые компоненты, высокое содержание которых в природных матрицах может существенно повлиять на результат определения.

Для первичного опробования территорий могут быть использованы методы газовой съемки с использованием интеллектуальных сенсоров с цифровой индикацией. Наибольшим

удобством и надежностью отличаются три типа сенсоров: электрохимические, каталитические, оптические (инфракрасные). Широкое применение при анализе углеводородов получили газовые анализаторы с фотоионизационными детекторами. Возможности газовой съемки ограничены временем и эффективны только при исследовании территорий, испытывающих длительное техногенное воздействие инородных нефтепродуктов. В этих случаях в нестационарных условиях окружающей среды происходит постоянное поступление легколетучих компонентов в приземный слой атмосферы. Помимо фиксации газового фона легколетучих углеводородов может быть осуществлен также качественный и количественный анализ паровой фазы горючих жидкостей. Для этой цели может быть проведен отбор паровой фазы из воздуха непосредственно на месте контроля с концентрированием на пористых сорбентах или дегазация объектов носителей, отобранных на местах контроля, в лабораторной установке анализа равновесного пара. Анализ равновесной паровой фазы (АРП) представляет собой косвенный метод определения летучих компонентов жидких или твердых материалов, находящихся в термодинамическом равновесии с анализируемой пробой в замкнутой системе. Для этой цели разработана оригинальная лабораторная установка циркуляционного типа, позволяющая анализировать летучие компоненты нефтепродуктов совместно газохроматографическим и ИК-спектрометрическими методами. Извлечение паров ЛВЖ с пористого сорбента для ГЖХ анализа эффективнее всего осуществлять с помощью пиролитической десорбции [6]. Методика АРП может быть усовершенствована путем использования приема поэтапной дегазации, позволяющего на каждом последующем этапе анализа вовлекать в изучение более высококипящие компоненты.

Для первичного опробования образцов по скрининговой технологии рекомендуется использовать метод люминесцентной спектроскопии, как простой, экспрессный, универсальный для нефтепродуктов метод анализа. Часто уже по результатам спектролюминесценции, без анализа индивидуального и функционального составов исследуемых смесей можно делать достаточно убедительные экспертные выводы. Значительно расширяют диагностические возможности метода использование приемов параллельного сканирования в каналах возбуждения и регистрации люминесценции, а также съемка трехмерных спектров. Важным преимуществом люминесцентного метода является его чрезвычайно низкий предел обнаружения, по крайней мере, на порядок ниже ИК-спектроскопического метода [6]. В настоящее время разработан и успешно применяется полевой спектролюминесцентный способ обнаружения нефтяного загрязнения с помощью флуориметрического индикатора [7].

Флуоресценция свойственна сравнительно небольшому числу соединений. Из составных компонентов нефтепродуктов способностью флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей обладает лишь часть углеводородов (ароматические УВ и в первую очередь – ПАУ). Полициклические (полиядерные) ароматические углеводороды (ПАУ) пользуются повышенным вниманием многих исследователей. В первую очередь это связано с их высокой канцерогенной активностью и соответственно очень жесткими санитарно-гигиеническими требованиями к их содержанию в природной среде. В то же время содержания отдельных представителей ПАУ в различных компонентах природной среды и их взаимные соотношения не обоснованно считают индикаторами геохимической обстановки, и используют в качестве своеобразных метчиков при идентификации различных типов органического вещества.

Флуоресцентный метод измерения суммарного содержания полициклических ароматических углеводородов применяется при экологическом мониторинге окружающей среды. Стандартные измерения проводят при длине волны флуоресценции 360 нм с калибровкой по хризену. Метод часто используют для определения суммы ПАУ. Установлено, однако, что один из самых известных канцерогенных представителей ПАУ – 3, 4-бензпирен имеет чрезвычайно высокую интенсивность флуоресценции, превышающую в 15–30 раз интенсивность флуоресценции 1, 2-бензантрацена и антрацена; примерно в 200 раз

интенсивность флуоресценции 1, 2–5, 6-дибензантрацена и в 2000–6000 раз – хризена, 3, 4-бензфенантрена и пирена [8]. Ясно, что калибровать суммарное содержание ПАУ по компоненту, обладающему далеко не самой высокой интенсивностью флуоресценции некорректно. Наиболее удобным индикатором канцерогенных ПАУ мог бы быть 3, 4-бензпирен, даже если он и не отвечает за всю или большую часть их канцерогенной активности. Еще более перспективной является разработка экспрессного флуоресцентного метода отдельной диагностики наиболее распространенных ПАУ. А поскольку флуоресцентный метод имеет довольно ограниченный набор информационных параметров, то достоверность такой диагностики можно повышать лишь с помощью увеличения числа информационных признаков, применяя более эффективные приемы съемки спектров, а также используя системный подход.

Системный подход к изучению неизвестных органических смесей позволяет на основании довольно ограниченной информации получать достоверные результаты. Он обычно сводится к нескольким стадиям. На первой стадии по некоторым идентифицируемым соединениям определяется набор параметров, имеющих определенные связи между собой. Эти связи могут быть обусловлены общим строением или постоянным совместным присутствием в анализируемых объектах. Например: гомологические ряды, наборы изомеров, общие структурные группировки. Для ПАУ это может быть количество линейно аннелированных ароматических колец. По результатам проведенного анализа создается некий первоначальный образ нефтепродукта. Количество параметров образа нефтепродукта должно быть достаточно ограничено. При использовании газохроматографического анализа – это может быть общий вид хроматограмм, соотношения между некоторыми индивидуальными компонентами, то есть своеобразные «отпечатки пальцев» (finger print). Самая важная задача – выбрать оптимальное количество используемых параметров, превышение которого практически не сказывается на достоверности результатов анализа, а снижение – существенно ее снижает. При этом все используемые параметры при диагностике нефтепродуктов почти никогда не совпадают. На последующих стадиях осуществляется целенаправленный поиск остальных компонентов этих систем [9].

Во всех спектрах полициклических ароматических углеводородов имеются интенсивные максимумы флуоресценции в диапазоне 370–380 нм, совпадающем с основным максимумом флуоресценции автомобильных бензинов. Это позволяет обоснованно связывать наличие флуоресценции моторных топлив с наличием в их составе ПАУ, заносимых при технологических процессах производства бензинов. Сами спектры индивидуальных ПАУ характеристичны, однако, в них недостаточно фингерпринтных параметров, по которым было бы возможно индивидуализировать данные компоненты.

Более ценную информацию могут дать объемные (трехмерные) спектры флуоресценции нефтепродуктов и индивидуальных ПАУ. Имеющиеся на плоском спектре характеристические максимумы, при двумерном сканировании разворачиваются по оси длин волн регистрации. Соответственно возрастает количество фингерпринтных параметров идентификации. Таким образом, выявлены хорошие возможности диагностики полиядерных ароматических углеводородов и на их основе диагностики высокооктановых автомобильных бензинов по трехмерным спектрам флуоресценции [10].

Метод ИК-спектроскопии в последнее время незаслуженно, на наш взгляд, часто исключается из экспертных методик диагностики горючих жидкостей. Этим методом, как правило, устанавливают лишь количество нефтепродуктов в исследуемых образцах [11]. Анализ инфракрасных спектров поглощения позволяет выявить функциональный состав веществ в исследуемой пробе. Анализ с помощью ИКС требует малого количества вещества. Съемку спектров ЛВЖ проводят в растворах, что исключает необходимость отгонки растворителя. Принадлежность частот поглощения к тем или иным группам атомов или связей легко устанавливается с помощью таблиц характеристических частот.

Важнейшая информация, получаемая методом ИК-спектроскопии – это установление

наличия соединений с функциональными группами, например составных растворителей, содержащих кислородсодержащие соединения. Наличие горючих жидкостей этой группы не может быть однозначно установлено методами люминесцентной спектроскопии и газожидкостной хроматографии.

Для установления типа, марки, а иногда и конкретной принадлежности сложных органических смесей нефтяного типа используют метод газожидкостной хроматографии. Характерные особенности состава различных нефтепродуктов, выявляемые данным методом, настолько индивидуальны, что позволяют четко диагностировать, а иногда и идентифицировать исследуемые следы органических жидкостей даже без применения проб сравнения. В то же время по пределу обнаружения газо-жидкостная хроматография уступает методу люминесцентной спектроскопии, особенно при исследовании деградированных остатков светлых нефтепродуктов.

Наибольшие возможности дает метод ГЖХ при анализе светлых нефтепродуктов, представляющих собой смеси углеводородов. Для них можно однозначно установить фракционный состав смеси по температурам кипения начального и конечного компонента в гомологическом ряду нормальных алканов, а по распределению других углеводородов можно устанавливать тип, марку, групповую принадлежность горючей жидкости. Другим важнейшим направлением применения газовой хроматографии является изучение органического вещества природной среды, которое с успехом может быть использовано в экологической и почвоведческой экспертизах. В этом случае изучаются, так называемые «унаследованные структуры» или «хемофоссилии», ведущие свою историю от живого вещества. Распределение этих структур очень специфично для различных типов природного органического вещества. Метод газожидкостной хроматографии рационально применять в тех случаях, когда другие, более экспрессные и простые методы анализа не могут дать однозначной диагностики изучаемых объектов.

Общая аналитическая схема исследования представлена на рисунке.

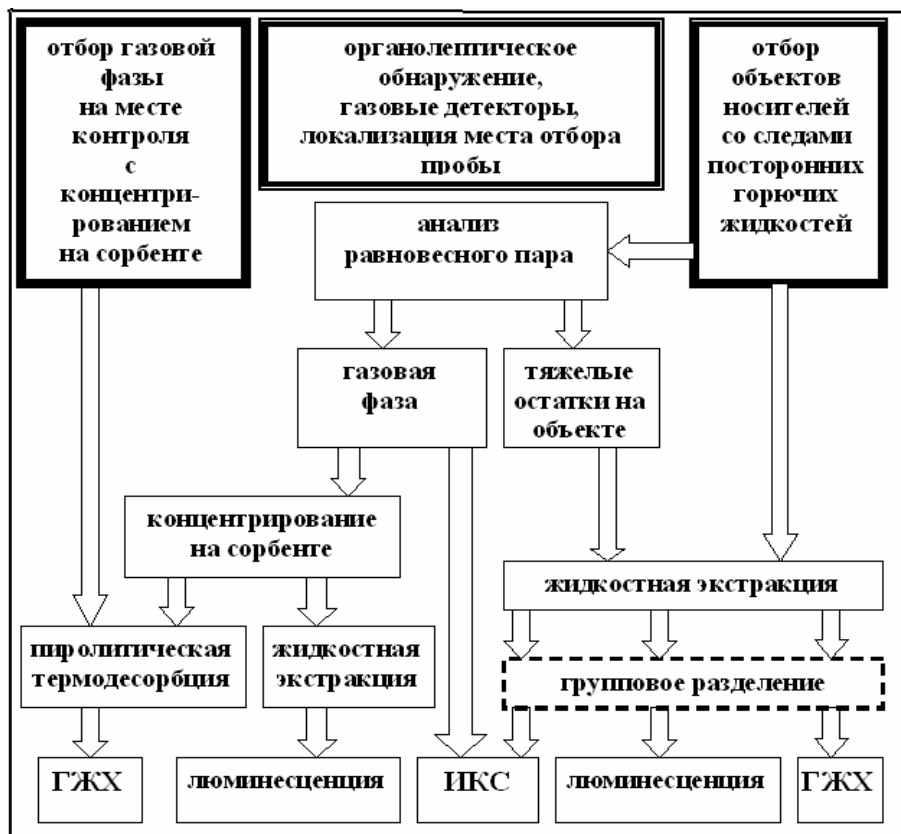


Рис. Система экспертно-криминалистического исследования следов нефтепродуктов, используемая при проведении различных классов судебных экспертиз

Литература

1. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома. М., 1989.
2. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. № 241 от 2 авг. 1994 г. Москва, 1994. 77 с.
3. ASTM D3328 – 78. Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography. Annual Book of ASTM Standards.
4. Lynch P.F., Brown Ch.W. Identifying Source of Petroleum by Infrared Spectroscopy. Environ Sci. Technol., 1973. V. 7. № 13. P. 1123–1127.
5. Юркевич И.А., Разумова Е.Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М.: Наука, 1981.
6. Галишев М.А., Шарапов С.В., Тарасов С.В. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инициаторов горения в автотранспортных средствах и объектах городской среды // Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 4.
7. Способ обнаружения на месте пожара остатков ароматических углеводородов, входящих в состав интенсификаторов горения: заявка на изобретение № 2011131161 от 27 июля 2011 г. / И.Д. Чешко, И.В. Клаптюк [и др.].
8. Клар Э. Полициклические углеводороды: пер. с англ. Т. 1. М., 1971. 240 с.
9. Зенкевич И.Г. Некоторые особенности представления аналитической информации для газохроматографического определения загрязняющих компонентов в окружающей среде. // Экологическая химия. 2001. Т.10, вып. 4. С. 275–282.
10. Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения // Проблемы управления риском в техносфере. 2011. № 4(20).
11. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.62-96.