

Федеральное государственное казенное образовательное учреждение
высшего образования
«Восточно-Сибирский институт
Министерства внутренних дел Российской Федерации»

В. С. Зырянов, А. А. Шеков, Р. Г. Шубкин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕСЧАНЫХ ПОЧВ
НА НАЛИЧИЕ СЛЕДОВ ТРАДИЦИОННЫХ
ИНИЦИАТОРОВ ГОРЕНИЯ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Учебно-методическое пособие

Иркутск
Восточно-Сибирский институт МВД России
2020

УДК 343.98.06
ББК 67.53

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Восточно-Сибирского института МВД России

Рецензенты:

С. И. Соболевская, доц. каф. организации расследования преступлений
и судебных экспертиз Тюменского института повышения квалификации
сотрудников МВД России, канд. юрид. наук, доц.;

А. Ю. Южиков, зам. начальника отдела пожарно-взрывотехнических
экспертиз и экспертиз с применением физических методов
ЭКЦ ГУ МВД России по Иркутской области

Исследование песчаных почв на наличие следов традиционных инициаторов горения методом газовой хроматографии: учебно-методическое пособие / авт.-сост. В. С. Зырянов, А. А. Шеков, Р. Г. Шубкин. — Иркутск: ФГКОУ ВО ВСИ МВД России, 2020 — 32 с.

В настоящем учебно-методическом пособии рассмотрены виды и свойства инициаторов горения, рекомендации по обнаружению, изъятию и судебно-экспертному исследованию методом газовой хроматографии традиционных инициаторов горения.

Предназначено для курсантов и слушателей, обучающихся по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза»

УДК 343.98.06
ББК 67.53

© Восточно-Сибирский институт МВД России, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Инициаторы горения	
1.1. Виды инициаторов горения.....	5
1.2. Обнаружение следов инициаторов горения на месте пожара	6
1.3. Отбор проб инициаторов горения	8
Глава 2. Факторы, влияющие на обнаружение и идентификацию инициаторов горения	
2.1. Продукты термического разложения предметов-носителей	10
2.2. Микробиологическое разложение инициаторов горения	13
2.3. Испарение инициаторов горения.....	13
Глава 3. Исследование почв на наличие следов светлых нефтепродуктов	
3.1. Выделение и концентрирование остатков инициаторов горения	15
3.2. Исследование инициаторов горения методом газовой хроматографии.....	17
3.3. Влияние глубины отбора проб на фракционный состав инициаторов горения на примере песчаных почв	19
Глава 4. Методические рекомендации по проведению учебного занятия	25
Заключение	28
Список рекомендуемой литературы.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ) жидкости в различных объемах и в виде следов на объектах-носителях нередко выступают в качестве вещественных доказательств по уголовным делам, связанным с дорожно-транспортными происшествиями, фальсификацией и кражей нефтепродуктов, а также поджогами [1].

В судебной пожарно-технической экспертизе одним из основных объектов исследования, содержащих следы ЛВЖ и ГЖ, является почва. В практике нередко встречаются случаи проливания легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на грунт под полом, в погреб, подвал во время совершения поджога. Повышенная пористость, проницаемость и способность почвы оставаться холодной и влажной во время пожара значительно замедляет испарение интенсификатора горения, что увеличивает вероятность его обнаружения и идентификации после пожара [2].

Для исследования остатков ЛВЖ и ГЖ специалисты применяют различные инструментальные методы. К данным методам относятся: молекулярная спектроскопия в инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра, газовая, жидкостная и тонкослойная хроматография. В России основными методами исследования являются газовая хроматография с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием и флуоресцентная спектроскопия [2, 3].

При использовании газожидкостной хроматографии можно установить компонентный состав сложных смесей. Данный метод позволяет определить до 1000 веществ в одной пробе. 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 [4].

Флуоресцентная спектроскопия заключается в определении остатков ЛВЖ и ГЖ, содержащих ароматические углеводороды. Метод отличается быстротой проведения, высокой чувствительностью, простотой в использовании [2—5].

Проблемой исследования ЛВЖ и ГЖ является то, что при попадании в почву они претерпевают определенные изменения, обусловленные, прежде всего, физико-химическими свойствами самих жидкостей и почв.

ЛВЖ и ГЖ отличаются в широком диапазоне молекулярной массой и температурой кипения. Чем ниже температура кипения, тем быстрее происходит испарение, тем меньше шансов обнаружить остатки жидкости. Например, ацетон испаряется достаточно быстро, а этиловый спирт, бензол, толуол, наоборот, сохраняются лучше. При поджогах в качестве интенсификаторов горения обычно выступают доступные бензины и дизельные топлива,

являющиеся многокомпонентными системами, сочетающими в себе легкие и тяжелые фракции углеводородов. В процессе испарения данных жидкостей снижается относительное содержание легких и одновременно увеличивается содержание более тяжелых компонентов [6—9]. Данная закономерность характерна для всех ЛВЖ и ГЖ и зависит от условий окружающей среды (температура, наличие или отсутствие ветра, наличие осадков). Например, в жаркую погоду остатки ЛВЖ и ГЖ испаряются быстрее, чем зимой, под снежным покровом.

На сегодняшний день методики исследования жидких интенсификаторов горения учитывают изменение их компонентного состава в результате испарения [2, 10], но зачастую не отражают возможного влияния свойств грунта на результаты исследования. В этой связи нередко возникают разногласия по порядку изъятия и проведения лабораторного анализа проб. Например, в работе [11] для исследования на наличие следов жидких интенсификаторов горения предлагается изымать слой грунта толщиной до 5 см, в то время как в работе [2] — до 15 см.

Почва представляет собой определенную неоднородную систему, которая состоит из твердой, жидкой, газообразной и живой частей. Соотношение данных частей неодинаково не только в разных почвах, но и в различных горизонтах одной и той же почвы. Твердая часть почвы состоит органического вещества, основной частью которого являются гумусовые вещества. Жидкая часть (ее еще называют почвенным раствором) представляет собой активный компонент, который осуществляет перенос веществ внутри почвы. Газообразная часть (почвенный воздух) заполняет поры, которые не заняты водой. Количество и состав почвенного воздуха, в который входят азот, кислород, углекислый газ, летучие органические соединения, непостоянны. Живую часть почвы составляют почвенные микроорганизмы.

Неоднородность почвенной системы влияет на впитываемость и проницаемость ЛВЖ и ГЖ. К сожалению, исследования в этом направлении только начались.

Например, в работе [12] определена пористость и проницаемость различных гранулометрических фракций алевроитовых и глинисто-алевритовых песков в динамическом режиме путем заполнения объема порового пространства дизельным топливом. Было установлено, что во фракциях от 0,14 до 0,57 мм наблюдается критическая область перехода от практически непроницаемых для нефтепродуктов почвенных отложений к состоянию свободного протекания.

Остаются нерешенными вопросы, связанные с влиянием на обнаружение и идентификацию ЛВЖ и ГЖ типа почвы, его влажности и других свойств.

Глава 1. ИНИЦИАТОРЫ ГОРЕНИЯ

1.1. Виды инициаторов горения

Из практического опыта известно, что чаще всего для ускорения процесса горения применяются вещества, обладающие определенными свойствами, способствующими возникновению и быстрому развитию горения. Такие вещества принято называть инициаторами или ускорителями горения. Они выступают как средства поджога, создавая мощный очаг горения. Инициаторы горения могут использоваться как сами по себе (при этом окислителем выступает кислород воздуха), так и в составе горючих смесей с активным окислителем и в технических средствах для поджога.

Существуют различные классификации инициаторов горения, которые содержат информацию о типах, группах видах отдельных представителей анализируемых объектов и их индивидуальных характеристиках. Такие классификации используются для решения разного рода идентификационных и диагностических экспертных задач.

Классификация, предложенная И. Д. Чешко [13, 14], включает две группы инициаторов горения:

1. Традиционные (ЛВЖ и ГЖ).
2. Нетрадиционные (специальные поджигающие составы или спецсоставы).

К традиционным инициаторам горения относятся:

1. Товарные нефтепродукты, включая:
 - моторные топлива: бензины, топлива для ВРД, дизельные топлива;
 - технические жидкости нефтяного ряда: нефрасы, лигроин, керосин осветительный;
 - индивидуальные вещества: бензол, толуол и т. д.
2. ЛВЖ и ГЖ, которые не производятся непосредственно из нефти:
 - технические жидкости ненефтяного ряда: индивидуальные вещества (бензол каменноугольный, дихлорэтан и др.), растворители, разбавители, смывки (смеси спиртов, кетонов, сложных эфиров и ароматических углеводородов);
 - парфюмерно-косметические и пищевые продукты, содержащие в себе этанол, уксусную кислоту, ацетон, этилацетат, амилацетат, глицерин и др.

К нетрадиционным инициаторам горения относятся:

1. Смеси на основе активных окислителей.

Данные инициаторы горения классифицируются по типу разложения и по температуре воспламенения горючих смесей.

1.1. По типу разложения, т. е. в зависимости от соотношения температур плавления и начала разложения, выделяют:

— вещества, которые полностью разлагаются в твердом состоянии без предварительного плавления с образованием только газообразных или газообразных и конденсированных продуктов (перхлораты аммония, нитрония, нитрозилперхлорат, бихромат аммония, перманганат калия и др.);

— вещества, процесс разложения которых возникает только после плавления и протекает полностью в жидкой фазе или после испарения (калиевая селитра, перхлораты лития, гуанидина, гидроксиламмония, хлораты натрия, бария, свинца, хромпик и др.);

— вещества, начало процесса разложения которых происходит ранее или одновременно с процессом плавления (нитраты натрия, стронция, бария, перхлораты натрия, калия, рубидия, цезия, хлорат бария, аммонийная селитра, бертолетова соль, сульфаты кальция, бария, и др.).

1.2. По температуре воспламенения горючих смесей:

— легко инициируемые окислители, которые обеспечивают воспламенение смеси с дальнейшим устойчивым процессом горения при температуре меньше 500°C . К таким веществам относятся соединения азотной кислоты, соединения хлорноватой кислоты, соединения марганца, соединения хрома; органические окислители; иодаты, переиодаты, броматы;

— трудно инициируемые окислители, температура начала разложения которых выше 500°C (окислы, пероксиды, сульфаты).

2. Пиротехнические составы: осветительные, воспламенительные, фотоосветительные, замедлительные, нагревательные, инициирующие, звуковые смеси.

Основной задачей при отработке версии о поджоге с использованием инициатора горения является обнаружение остатков данного вещества. И даже если эти вещества будут обнаружены в состоянии и количествах, не позволяющих провести дальнейшее исследование, то факт их присутствия уже является важным показателем для следствия.

1.2. Обнаружение следов инициаторов горения на месте пожара

Остатки ЛВЖ и ГЖ могут быть обнаружены в зоне очага пожара или в непосредственной близости от него по визуальным признакам, органолептически (по запаху), с применением экспрессных физико-химических методов анализа.

Характерным внешним признаком выгорания ГЖ является образование на полу, прочих конструкциях и предметах, специфических участков обгорания с резко очерченной конфигурацией, сходной по форме с разлитой лужицей.

При горении жидкостей в углублениях, щелях между половицами образуются более глубокие обгорания на этих участках. Подобные пятна от выгорания ЛВЖ и ГЖ могут обнаруживаться и на мягкой мебели.

Пятна и прогары от выгорания ЛВЖ не следует путать со щелевыми прогарами, которые могут образовываться, например, на стыках досок пола по пути выхода горения из внутренней конструкции пола наружу. Следует также иметь в виду, что на неокрашенных горизонтальных деревянных поверхностях характерные пятна и подпалины остаются лишь при сгорании керосина, дизельного топлива и других относительно высококипящих жидкостей. Бензины и легкие органические растворители (ацетон, гексан, и т. п.) сгорают, практически не оставляя следов на древесине.

Поиск остатков ЛВЖ и ГЖ следует проводить в зонах, куда они могли попасть при совершении поджога и где могли сохраниться в течение всего пожара. В первую очередь остатки инициаторов горения следует искать в местах, подвергавшихся минимальному тепловому воздействию. Такими местами являются внутренние конструкции деревянных полов (шпунт, поверхность чернового пола), трещины, пазы и другие углубления в мебели, деревянных конструкциях, ткани, грунт у основания зданий, автомобилей и пр.

Поиск зоны, в которой следует отбирать пробы объектов с остатками ЛВЖ можно осуществлять органолептически. При вскрытии полов и других относительно закрытых объемов обоняние позволяет обнаружить весьма низкие концентрации паров ЛВЖ и определиться с зоной отбора пробы. Более объективную информацию могут дать газоанализаторы с индикаторными трубками, основанные на линейно-колориметрическом методе определения паров ЛВЖ и ГЖ, газоанализаторы с термохимическим датчиком (на любые горючие газы и пары), с детектором по теплопроводности (на любые газы с теплопроводностью, существенно отличающейся от теплопроводности воздуха), с фотоионизационным детектором (на вещества с потенциалом ионизации менее 10,8 эВ). Последние нашли широкое распространение в практике исследования пожаров (рис. 1.1, 1.2).



Рисунок 1.1. Газоанализатор «Колион-1В»



Рисунок 1.2. Газоанализатор АНТ-3М

Необходимо учитывать, что несрабатывание прибора или наличие показаний на уровне фоновых не является основанием для категорического исключения наличия инициаторов горения и самого факта поджога. В газовой фазе остатки паров ЛВЖ в достаточных для обнаружения количествах могут не сохраниться, в то время как тяжелые компоненты горючих жидкостей сохраняются в сорбированном виде на объектах-носителях и обнаруживаются лабораторными методами [15].

1.3. Отбор проб инициаторов горения

Выделяют три способа отбора проб инициаторов горения на месте пожара:

1. Отбор (сорбция) паров ЛВЖ (ГЖ) из воздуха.

Отбор проб паров ЛВЖ и ГЖ осуществляется путем прокачки их через слой сорбента, в колонке, с последующей десорбцией и исследованием в лабораторных условиях. Данный способ отбора применяется при нераз-

вившихся пожарах, при горении в замкнутых, плохо проветриваемых объемах.

2. Отбор следов ЛВЖ и ГЖ с поверхности предмета-носителя.

Одним из простых способов изъятия следов ЛВЖ или ГЖ является их соскоб с поверхностным слоем предмета-носителя с помощью ножа, стамески или иного острого предмета. В труднодоступных местах остатки инициаторов горения можно извлечь смыванием их органическим растворителем (гексан, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир и др.). Для этого поверхность предмета-носителя протирают ватным тампоном, сначала смоченным растворителем, затем сухим. Полученные образцы упаковывают в герметичную емкость и отправляют на исследование.

Для сбора остатков ЛВЖ и могут использоваться сухие или пропитанные растворителем порошкообразные адсорбенты типа силикагеля, активированного угля и т. п. Порошок насыпается на поверхность предмета-носителя, выдерживается 20—50 мин., затем собирается, упаковывается и направляется на исследование.

3. Отбор следов ЛВЖ и ГЖ с предметом-носителем.

Способы и глубина отбора проб различны для отдельных видов объектов-носителей и связаны с сохранностью остатков ЛВЖ и ГЖ после пожара.

Отбор проб грунта и других сыпучих материалов, на которых предполагается наличие остатков ЛВЖ, производится лопаткой, широким ножом, шпателем. С их помощью аккуратно срезается и изымается верхний слой на глубину около 5 см. Для отбора грунта возможно применение пробоотборных устройств.

Для учета возможного фонового загрязнения и предупреждения возможных ошибок экспертного исследования при отборе проб почвы и других материалов, являющихся потенциальными носителями остатков инициаторов горения, дополнительно необходимо отбирать «нулевые пробы» или «пробы сравнения» в местах, наиболее удаленных от очага пожара.

К упаковке объектов-носителей остатков ЛВЖ и ГЖ предъявляются довольно простые требования: чистота, химическая инертность и герметичность [16].

С точки зрения химической инертности идеальной упаковкой являются стеклянные емкости со стеклянными притертыми пробками. Могут применяться металлические (жестяные) банки с герметически закрывающимися крышками.

Наиболее доступной, дешевой и компактной тарой являются полиэтиленовые пакеты. Очевидные преимущества полиэтилена как упаковочного материала и отсутствие альтернативной тары обуславливают широкое применение полиэтиленовых пакетов, банок и т. п. изделий для упаковки и хранения проб. Мешки, применяемые для упаковки должны быть новыми и целыми. После помещения в него пробы мешок туго завязывают, обеспечивая герметичность упаковки.

Глава 2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЮ ИНИЦИАТОРОВ ГОРЕНИЯ

2.1. Продукты термического разложения предметов-носителей

В работе Ф. А. Дементьева, В. Я. Пророка, А. В. Красильникова [17] установлено, что при выгорании бензинов наблюдается снижение содержания нормальных алканов (н-алканов) и увеличение содержания ароматических соединений. Изменение состава ЛВЖ авторы связывают с термоокислительным разложением н-алканов. Возможно, роль данного процесса в работе преувеличена, а изменение состава бензинов в большей степени связано с испарением легких фракций.

Значительный вклад в компонентный состав экстрактов ЛВЖ неизбежно вносят продукты пиролиза органических предметов-носителей. Они могут включать соединения, идентичные нефтепродуктам. В связи с этим пики, характерные для продуктов термического разложения материалов, могут исказить хроматограмму и мешать идентификации инициаторов горения.

В работе [18] моделировалось выгорание пластикового бампера автомобиля ВАЗ-2106, обработанного бензином Аи-92. При сравнении хроматограмм экстрактов полимерного материала, выгоревшего на 99,9 %; 75 % и 50 %, с хроматограммой бензина Аи-92, выгоревшего на 99,9 %, было установлено, что на хроматограммах проб имеются группы моно- и триалкилбензолов (п-, м-, о- ксилолы, а также 1, 3, 5- и 1, 2, 4-триметилбензолы), являющиеся компонентами светлых нефтепродуктов. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что продукты термического разложения пластикового бампера не оказывают влияния на обнаружение и идентификацию автомобильных бензинов методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

В то же время в работе Д. ДеХаана [19] в результате исследования экстрактов с обугленных остатков напольных покрытий и ковров методом газохроматографического анализа с пламенно-ионизационным детектированием утверждается, что при снижении концентрации инициатора горения до уровня обнаружения продукты термического разложения материалов могут подавить сигнал от нефтепродукта. В результате этого установить наличие или отсутствие в экстракте соединений, характерных для нефтепродуктов, не представляется возможным.

Д. Штауфер [20] отмечает, что продукты пиролиза органических материалов в некоторых случаях не дают правильно идентифицировать нефтепродукты. Чаще всего продуктами пиролиза являются толуол, стирол, нафталин, бензальдегид, этилбензол, инден, фенилэтин, м-, п-ксилолы, 1- и 2-

метилнафталин, ацетофенон, и ряд алкан-алкен-диеновых углеводородов в диапазоне от C_{10} до C_{16} .

Автором в качестве примера приводятся хроматограммы экстрактов, содержащих продукты пиролиза полиэтилена, полипропилена и полистирола [21]. Хроматограмма продуктов пиролиза полиэтилена представляет собой ряд повторяющихся групп алкан-алкен-диенов с интервалом в одну метиленовую группу (рис. 2.1).

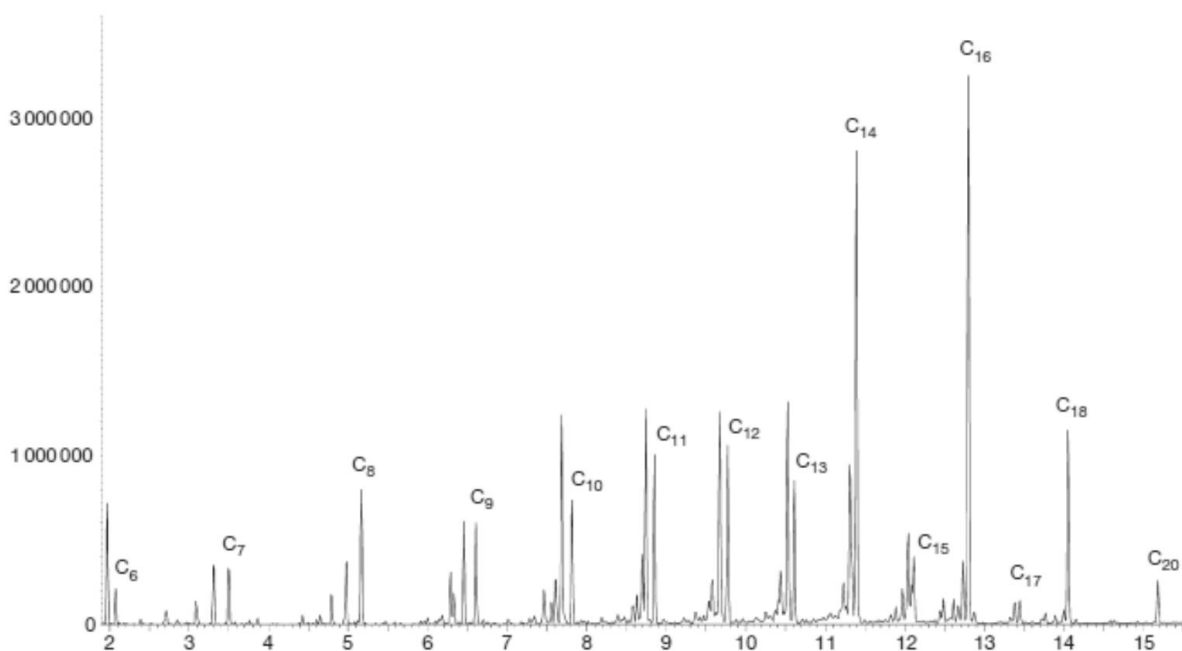


Рисунок 2.1. Хроматограмма продуктов термического разложения полиэтилена

При увеличении времени удерживания веществ в данных группах наблюдается увеличение количества неидентифицированных компонентов. Автор отмечает, что широкий диапазон времен удерживания пиков на хроматограмме не характерен для большинства ГЖ, за исключением тяжелых нефтепродуктов, например, дизельного топлива (рис. 2.2).

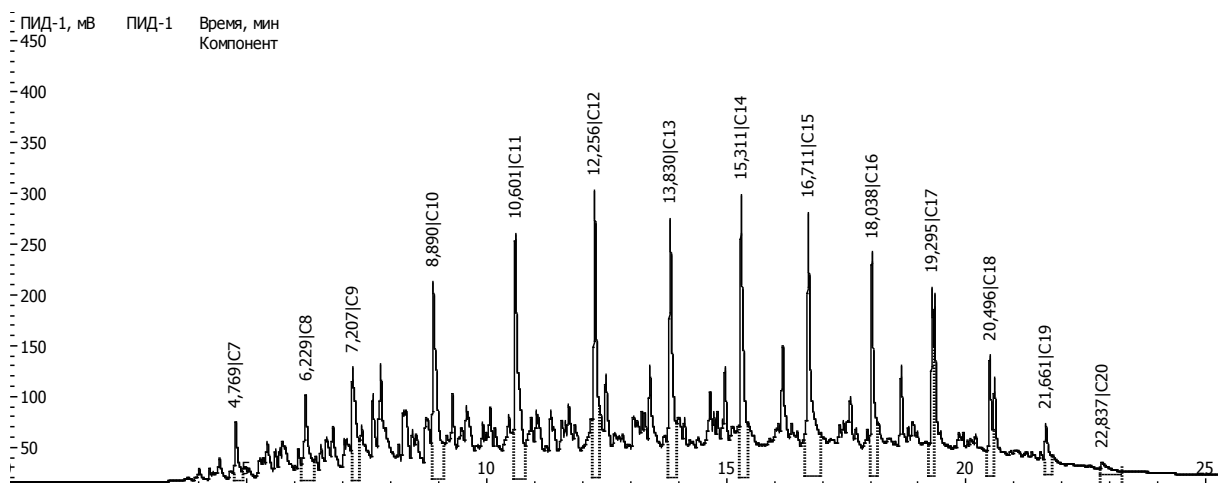


Рисунок 2.2. Хроматограмма дизельного топлива зимнего

В отличие от полиэтилена хроматограмма продуктов термического разложения полипропилена не имеет четкой повторяющейся структуры. Тем не менее формирующиеся группы углеводородов отличаются на три атома углерода, т. е. на размер мономера (рис. 2.3).

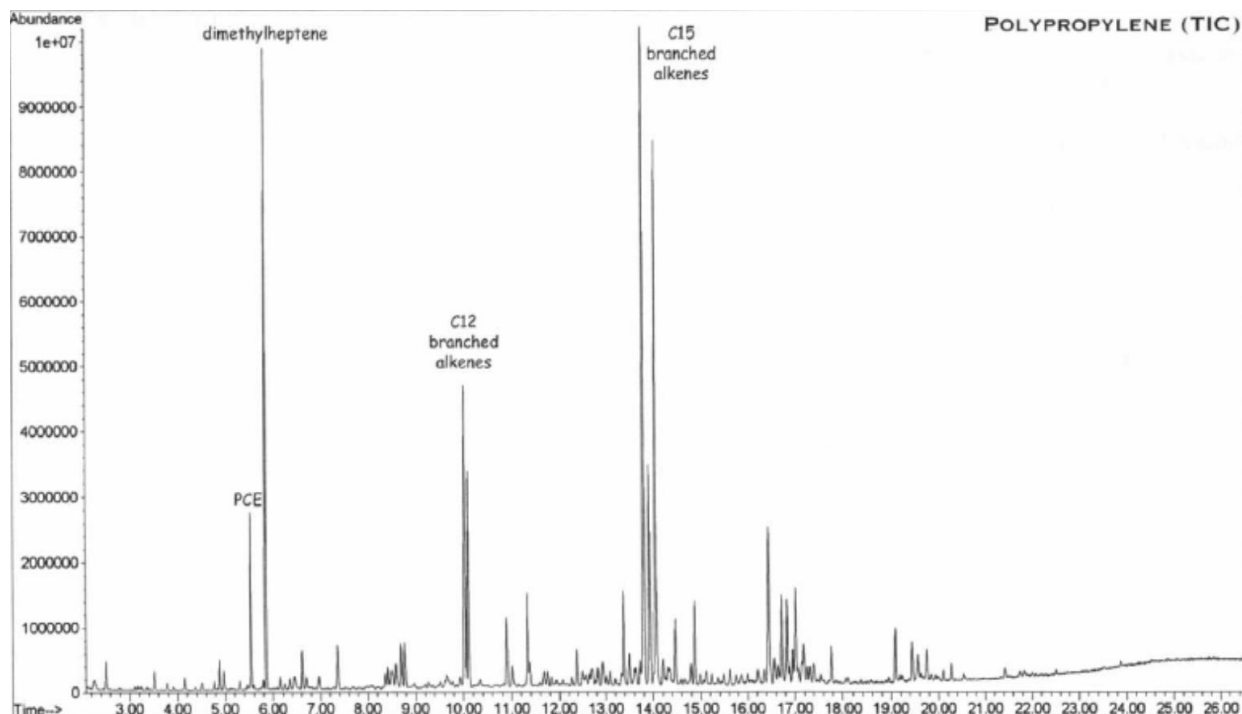


Рисунок 2.3. Хроматограмма продуктов термического разложения полипропилена

При пиролизе полистирола основным продуктом разложения является стирол, также образуется незначительное количество иных ароматических соединений.

Таким образом, продукты разложения полимерных материалов могут осложнить идентификацию нефтепродуктов, но информация о химическом составе предмета-носителя может помочь объяснить наличие на хроматограмме отдельных пиков. Если предмет-носитель состоит из смеси полимеров, то предсказать, какие именно продукты пиролиза будут присутствовать в пробе газохроматографического анализа с пламенно-ионизационным детектированием, практически невозможно.

В таких случаях, для проведения идентификации компонентов ЛВЖ и ГЖ на фоне значительного количества соэкстрактивных веществ с термически поврежденного предмета-носителя целесообразно применение газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Установление ионов с определенным отношением массы к заряду (m/z) позволяет идентифицировать соответствующие классы химических соединений, в том числе характерные для измененного нефтепродукта.

2.2. Микробиологическое разложение инициаторов горения

В ряде работ [22—25] отмечается влияние микробиологического разложения остатков ЛВЖ, обнаруженных в почвах. Разложение углеводородов (н-алканов и однозамещенных ароматических соединений) в результате жизнедеятельности бактерий может привести к селективному удалению соединений, необходимых для идентификации ЛВЖ, в течение нескольких дней. Данная проблема решается путем сокращения сроков хранения образцов почвы со следами инициаторов горения до проведения судебно-экспертного исследования, их охлаждением или заморозкой [26], добавлением антибактериальных средств, например, триклозана [27], поглотителя кислорода [28]. На сегодняшний день у следствия зачастую отсутствует необходимое материально-техническое обеспечение, в связи с этим судебному эксперту необходимо учитывать возможность изменения фракционного состава остатков ЛВЖ в пробах почв в результате жизнедеятельности микроорганизмов с учетом сроков и условий хранения объектов.

2.3. Испарение инициаторов горения

В процессе выгорания ЛВЖ на хроматограмме наблюдается постепенное снижение интенсивности и исчезновение пиков, характерных для компонентов с низкой температурой кипения, при этом пики тяжелых компонентов ЛВЖ сохраняются [7].

Например, для идентификации бензинов методом газовой хроматографии в качестве базовых используют пики, связанные с термически стабильными п-, м-, о-ксилолами и триалкилбензолами, для видов дизельного топлива — «парные» пики, соответствующие углеводородам C_{16} , C_{17} и C_{18} [2] (рис. 2.4, 2.5).

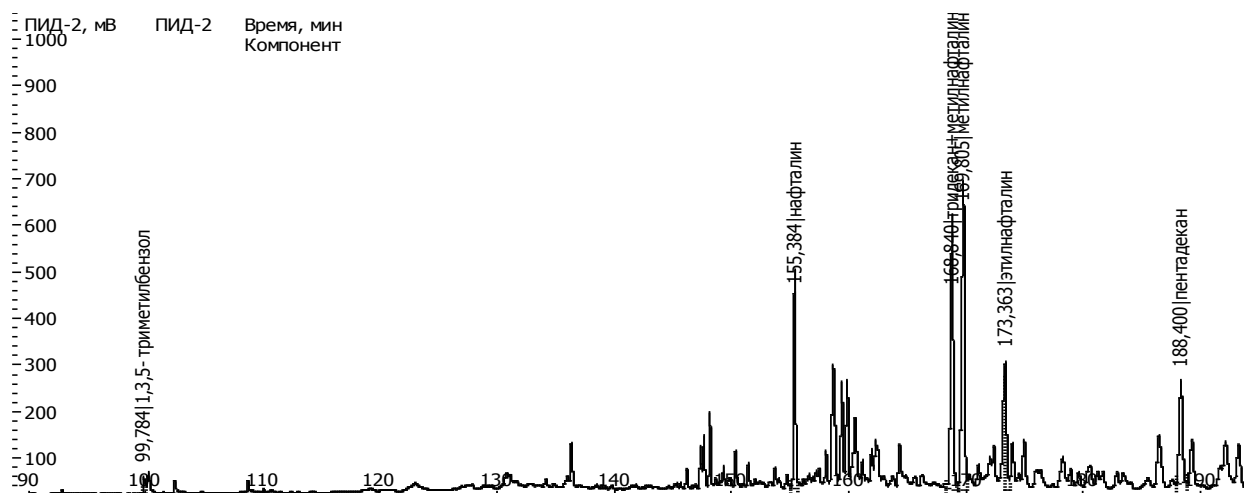


Рисунок 2.4. Хроматограмма испарённого бензина АИ-95 со степенью испарения 99 %



Рисунок 2.5. Хроматограмма испарённого дизельного топлива

Таким образом, исследование испарённых товарных нефтепродуктов, как правило, затруднений не вызывает.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. На результаты определения и идентификации интенсификаторов горения оказывают влияние изменение фракционного состава, термоокислительная деструкция, микробиологическое разложение объекта исследования и продукты разложения объекта-носителя.

2. Для получения объективных, достоверных, научно обоснованных результатов анализа, необходимо учитывать влияние мешающих факторов с целью обеспечения всесторонности и полноты исследования с применением современных методов анализа.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВ НА НАЛИЧИЕ СЛЕДОВ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Выделение и концентрирование остатков инициаторов горения

Как правило, следы инициаторов горения поступают на исследование в виде следов на различных объектах-носителях. Поэтому для проведения судебно-экспертного исследования необходимо предварительное выделение следов.

Выделение остатков интенсификаторов горения проводится в основном методом экстракции, т. е. растворением остатков ЛВЖ в подходящем для этой цели органическом растворителе. При этом применяемый органический растворитель должен обладать рядом определенных свойств, а именно: высокой растворяющей способностью; достаточной селективностью; минимальной растворяющей способностью компонентов объекта-носителя и продуктов его термической деструкции; легколетучестью.

Растворяющую способность различных экстрагентов можно оценивать по «миксотропному ряду» [14]:

1. Вода.
2. Молочная кислота.
3. Муравьиная кислота.
4. Уксусная кислота и ее гомологи.
5. Метанол.
6. Этанол и гомологи.
7. Фенол.
8. Анилин.
9. Ацетон.
10. 1,4-диоксан.
11. Тетрагидрофуран.
12. Пиридин и гомологи.
13. Этилацетат и гомологи.
14. Метилэтилкетон.
15. Диэтиловый эфир и гомологи.
16. Тетрахлорэтан.
17. Хлороформ.
18. 1,2-дихлорэтан.
19. Бензол.
20. Толуол.
21. Четыреххлористый углерод.
22. Циклопентан.

23. Циклогексан.
24. Гептан.
25. Гексан.
26. Парафиновое масло.

Чем ближе друг к другу в этом ряду находятся две жидкости, тем лучше они растворяют друг друга и эффективнее применение одной для извлечения другой.

Проанализировав таблицу, следует заметить, что практически невозможно подобрать универсальный растворитель, который бы эффективно растворял все или хотя бы большинство потенциальных интенсификаторов горения. И если природа жидкости известна, то растворитель следует подбирать из миксотропного ряда, а если же природа жидкости неизвестна (как бывает в большинстве случаев), то целесообразно применять экстрагенты, которые эффективно извлекают светлые нефтепродукты. Перед использованием экстрагентов их очищают от стабилизаторов, механических и других примесей методом перегонки. Перегонку проводят на установке для отгонки или же с использованием роторного испарителя.

Экстракцию объекта-носителя можно проводить методом встряхивания, но данный метод малоэффективен. Чаще всего экстракцию проводят традиционным химическим методом непрерывной экстракции, с использованием экстрактора Сокслета или же в аппарате для экстрагирования небольших количеств веществ. У данного метода также есть недостатки — это его длительность (проведение может затянуться до 24 часов), а также использование большого количества экстрагента, что может привести к потерям искомого вещества при отгонке. Также использование в аппарате Сокслета горячего экстрагента может привести к извлечению, наряду с исходным веществом, экстрактивных веществ самого объекта-носителя. Это в значительной степени мешает дальнейшему анализу.

Еще одним простым и эффективным методом экстракции является метод фронтального элюирования. Сущность метода заключается в том, что измельченный образец исследуемого вещества загружается в пустотелую цилиндрическую стеклянную колонку с оттянутым нижним концом. Сама колонка может быть произвольного размера, следует только выдерживать соотношение слоя образца с диаметром колонки. Он должен быть 10:1. Данный метод является очень простым и быстрым, время его проведения не превышает 20 минут. Также достоинством метода фронтального элюирования является малое время контакта экстрагента с объектом-носителем и комнатная температура при извлечении. Это позволяет из объекта-носителя извлекать минимальное количество побочных экстрактивных веществ, которые мешают определению ЛВЖ (ГЖ). Также стоит заметить, что присутствие в пробе воды не снижает эффективности извлечения. И это является еще одним достоинством данного метода, т. к. чаще всего объекты с места пожара поступают во влажном состоянии, а дополнительная сушка может привести к потере искомого веществ.

Также для экстракции могут использоваться методы извлечения остатков интенсификаторов горения перегретым водяным паром и метод экстракции в сильных ультразвуковых полях.

Концентрирование экстрактов является одной из самых ответственных и сложных операций при подготовке пробы к дальнейшему исследованию. При неправильном проведении данной операции легколетучие компоненты ЛВЖ (ГЖ) испаряются вместе с органическим растворителем, что приводит к потере извлеченных остатков жидкости. Особенно опасно это при работе с микроколичествами. При работе с ними малоприменимы такие методы, как свободное испарение из открытого сосуда при комнатной температуре или при подогреве сосуда на водяной бане, отдувка растворителя воздухом с помощью вентилятора или инертным газом. Наиболее эффективным является применение лабораторных ректификационных колонок.

Измененные нефтепродукты, загрязненные различными сопутствующими веществами (продукты пиролиза и др.), могут быть очищены методом возгонки при пониженном давлении.

При поступлении на исследование образца измененного нефтепродукта его помещают в грушевидную колбу, снабженную отводом. Предварительно в отвод помещают ватный тампон. После герметизации систему подключают к водоструйному насосу и вакууммируют ее на водяной бане при температуре около 50 °С. После двухчасовой выдержки убирают водяную баню, разгерметизируют систему и извлекают ватный тампон из отвода. Затем ватный тампон обмывают хлороформом, и полученный смыв исследуют методом газовой хроматографии. При исследовании следовых количеств в конструкцию отвода вводится криоловушка, охлаждаемая жидким азотом, которая обеспечивает конденсацию измененных нефтепродуктов на поверхности тампона. При невозможности нагрева объекта газовую экстракцию можно проводить при комнатной температуре в течение нескольких часов.

3.2. Исследование инициаторов горения методом газовой хроматографии

При качественной и количественной оценке результатов газохроматографического анализа решаются в основном два вопроса. Во-первых, необходимо определить, какие компоненты и в каком соотношении входят в состав исследуемого образца. Во-вторых, на основании полученных данных и общих закономерностей процесса испарения следует установить исходный, первоначальный вид нефтепродукта.

Анализ полученных хроматограмм позволяет получать весьма значительный объем информации об индивидуальном составе нефтепродуктов. Рекомендуется наряду с распределением n-парафинов учитывать относительное содержание некоторых ароматических углеводородов, соотношение пло-

шадей пиков нормальных углеводородов и суммы площадей пиков компонентов, элюирующихся между пиками нормальных парафинов. При оценке результатов анализа необходимо учитывать следующее:

- в хроматограмме бензина (рис. 3.1) присутствует набор пиков алифатических и ароматических углеводородов, характеристическими являются пики, относящиеся к ароматическим углеводородам: толуол, диметилбензолам (о-, м-, п-ксилол), триметилбензолам;

- в хроматограмме керосина (рис. 3.2) преимущественно присутствуют пики нормальных алканов в виде «гребенки» от C8 до C13;

- в хроматограмме дизельного топлива (рис. 3.3, 3.4) преимущественно присутствуют пики нормальных алканов в виде «гребенки» от C8 до C24 — C27, а также парные пики в области C14 — C20, характерные для изо-алканов, в том числе для изопреноидов — пристана (2, 6, 10, 14-тетраметил пентадекан, около C17) и фитана (2, 6, 10, 14-тетраметил гексадекан, около C18).

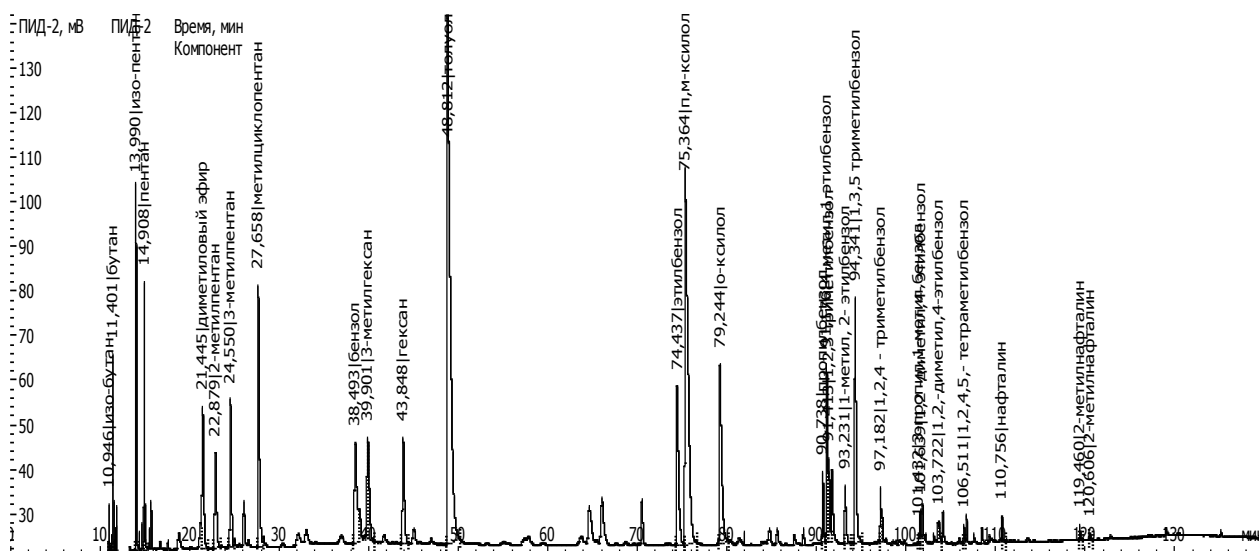


Рисунок 3.1. Хроматограмма бензина АИ-95

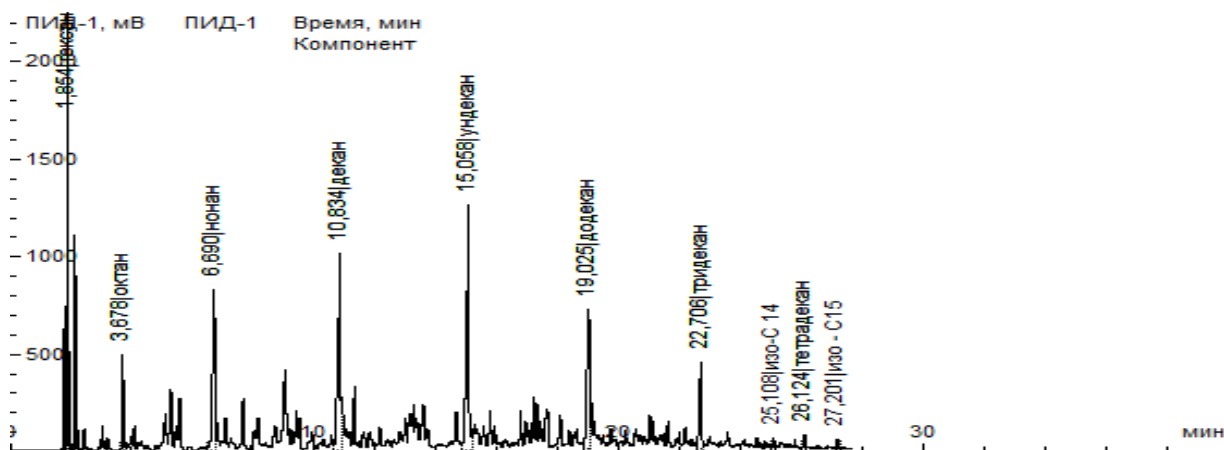


Рисунок 3.2. Хроматограмма керосина

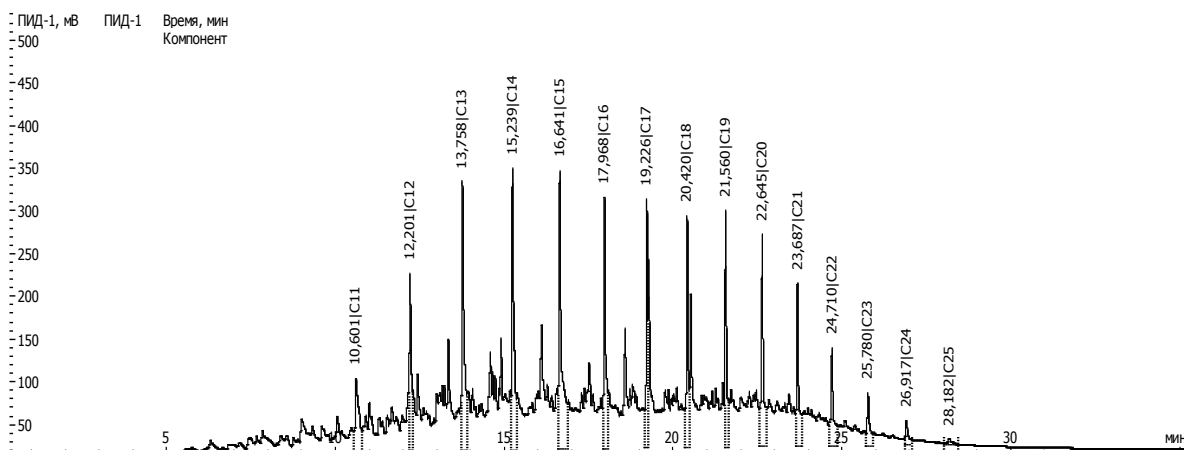


Рисунок 3.3. Хроматограмма дизельного топлива летнего

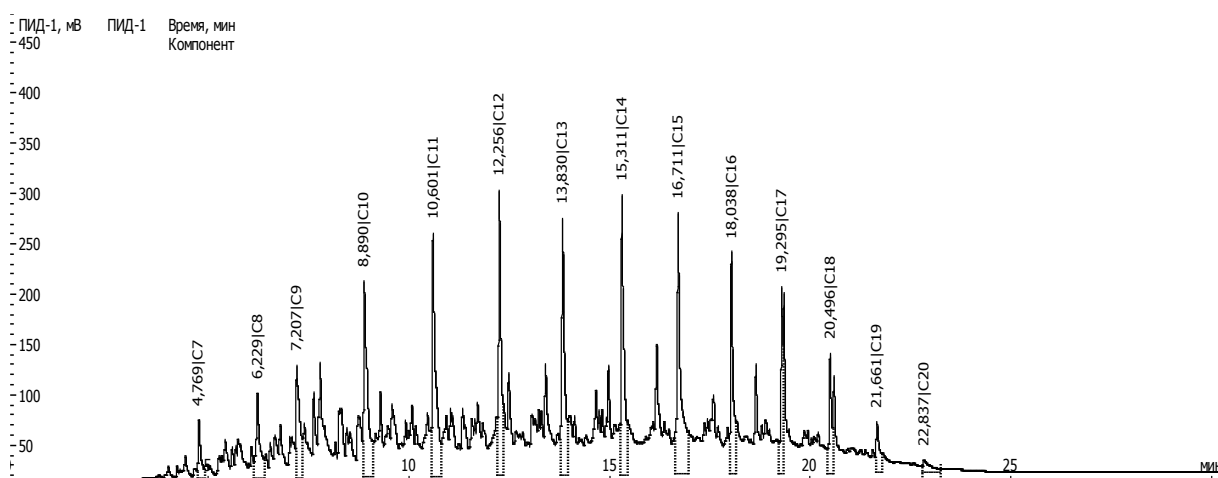


Рисунок 3.4. Хроматограмма дизельного топлива зимнего

При анализе хроматограмм остатков инициаторов горения, изъятых на месте пожара, необходимо учитывать влияние факторов, рассмотренных в главе 2, а также возможность изменения фракционного состава ЛВЖ (ГЖ) в результате распределения компонентов при движении в слое грунта.

3.3. Влияние глубины отбора проб на фракционный состав инициаторов горения на примере песчаных почв

Для проведения исследования использовался песок с удельной плотностью 1300 кг/м^3 . Песок засыпался в вертикально стоящую на подложке трубу диаметром 30 мм. Объем каждого образца составлял 100 см^3 . С использованием медицинского шприца сверху в объем песка добавляли 15 см^3 дизельно-

го топлива и бензина АИ-95 и выдерживали от одного часа до нескольких суток. Пробы извлекались слоями по 20 см³.

Пробы песка со следами светлых нефтепродуктов экстрагировались гексаном в объеме 10 см³. Полученные экстракты исследовали на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.2» при следующих условиях:

- колонка — капиллярная ZEBRON ZB-50 длиной 30 м;
- начальная температура колонок — 70 °С;
- конечная температура колонок — 260 °С;
- температура испарителя — 220 °С;
- температура детектора — 260 °С;
- газ-носитель — гелий;
- детектор — пламенно-ионизационный.

При исследовании хроматограмм экстрактов дизельного топлива, изъятых с песчаной почвы, пропитанной в течение двух часов (рис. 3.5—3.9), установлено наличие характерных для дизельного топлива пиков в виде гребенки n-парафинов с числом атомов углерода от C12 до C25 и углеводородов изостроения пристана (изо-C19) и фитана (изо-C20) (пики возле C17 и C18 соответственно). В зависимости от глубины наблюдается общее снижение интенсивности всех компонентов, входящих в состав смеси. В верхних слоях песчаной почвы отмечается наличие наиболее интенсивного пика C13 (730 мВ). В зависимости от глубины проникновения дизельного топлива прослеживается снижение интенсивности данного пика до 8 мВ и смещение максимума в сторону C17 (9,7 мВ). Данный факт свидетельствует о невозможности равномерного пропитывания песчаной почвы на всю высоту в течение двух часов.

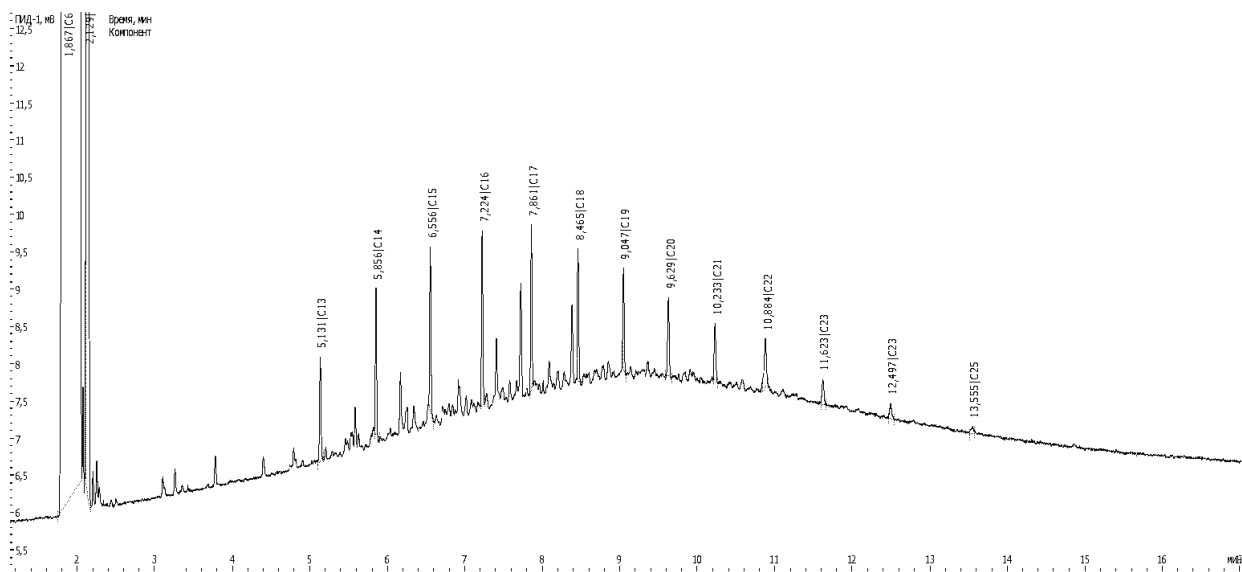


Рисунок 3.5. Хроматограмма экстракта дизельного топлива с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 20—25 см

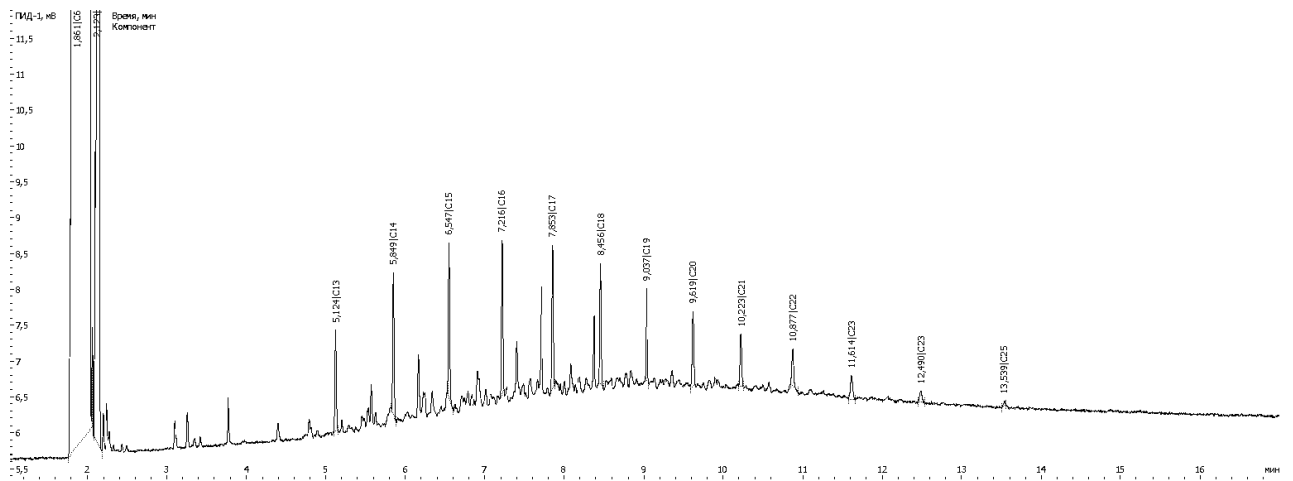


Рисунок 3.6. Хроматограмма экстракта дизельного топлива с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 15—20 см

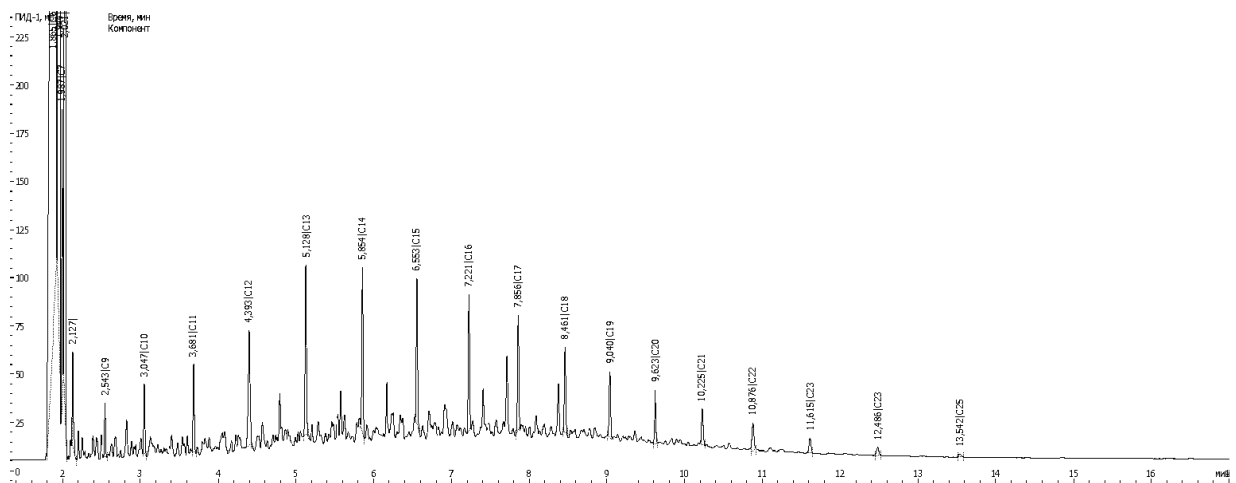


Рисунок 3.7. Хроматограмма экстракта дизельного топлива с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 10—15 см

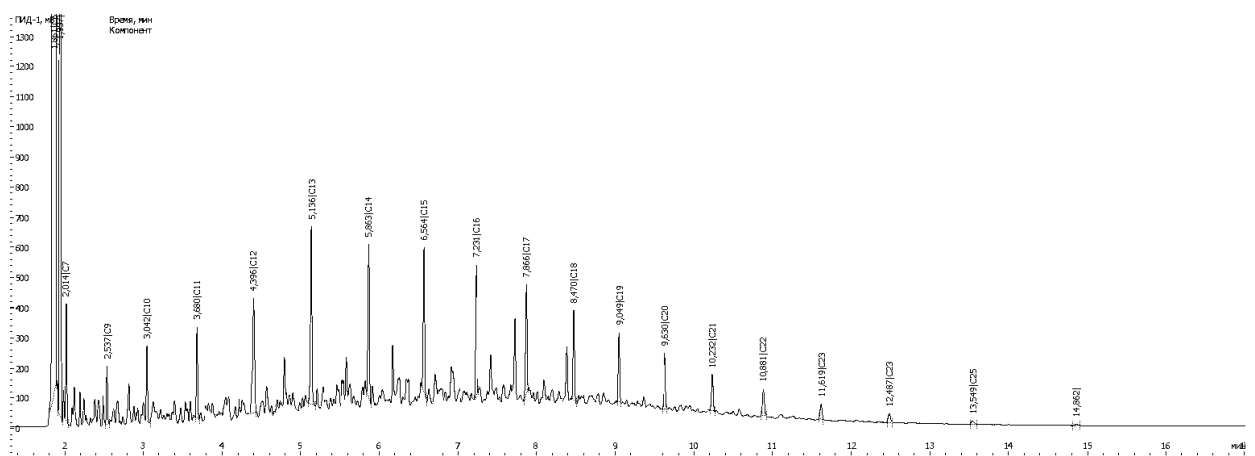


Рисунок 3.8. Хроматограмма экстракта дизельного топлива с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 5—10 см

При исследовании хроматограмм экстрактов с песчаной почвы, пропитанной бензином в течение одного часа (рис. 3.11—3.15), установлено присутствие пиков н-углеводородов с числом атомов углерода от C5 до C12, а также пиков высокой интенсивности, характерных для толуола (2,51), этилбензола (2,99), п, м-ксилолов (3,02), о-ксилола (3,24) и иных производных бензола (3,53—3,89). Максимальная интенсивность пика толуола (4500 мВ) и иных ароматических углеводородов наблюдается в слое почвы глубиной от 5 до 10 см. В верхнем слое грунта до 5 см интенсивность пика толуола составляет 3400 мВ. При увеличении глубины отбора грунта от 10 до 25 см наблюдается снижение интенсивности пика толуола до 2500—3000 мВ.

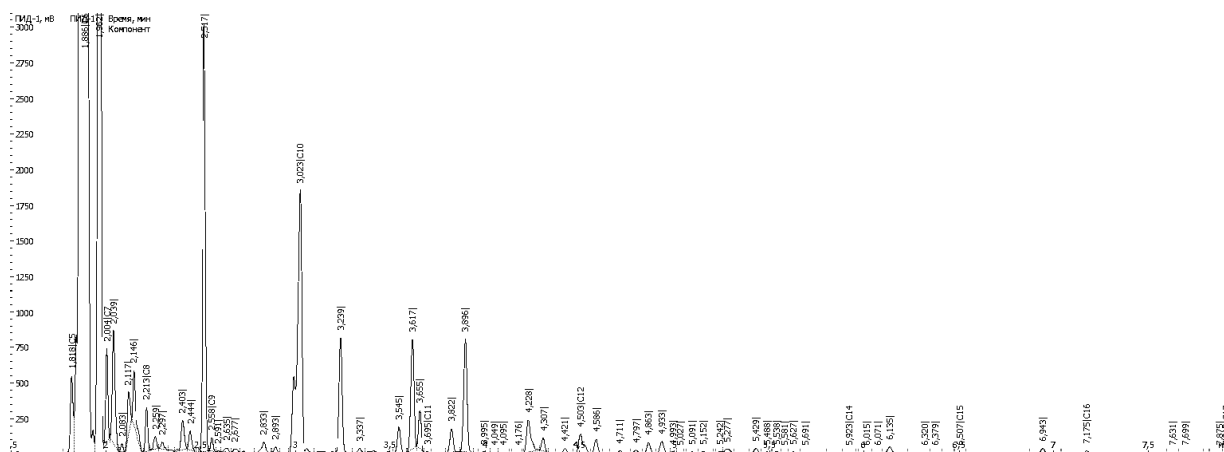


Рисунок 3.11. Хроматограмма экстракта бензина с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 20—25 см

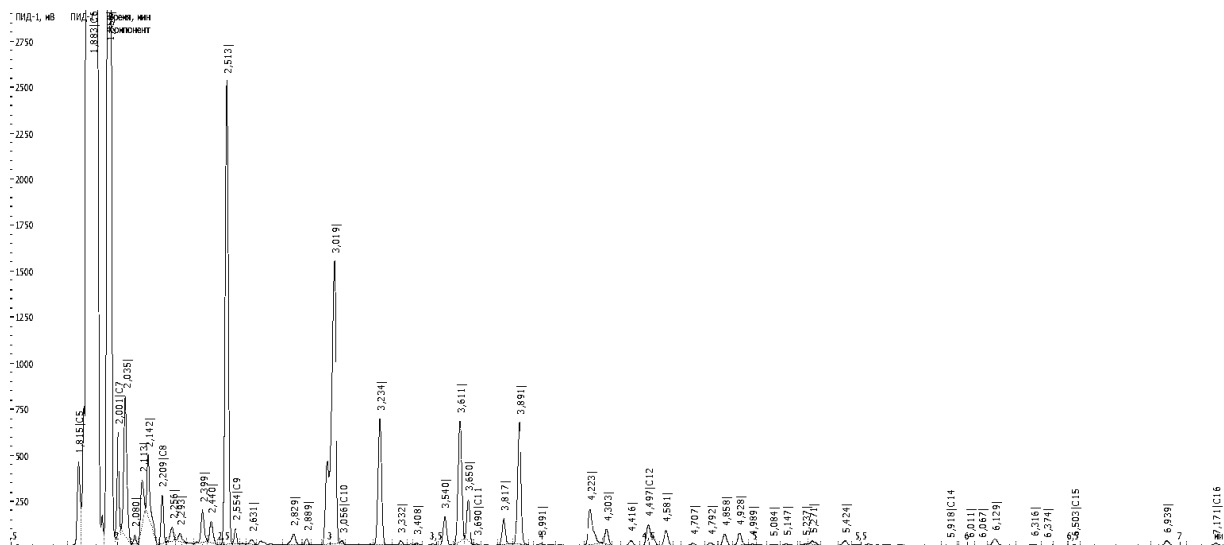


Рисунок 3.12. Хроматограмма экстракта бензина с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 15—20 см

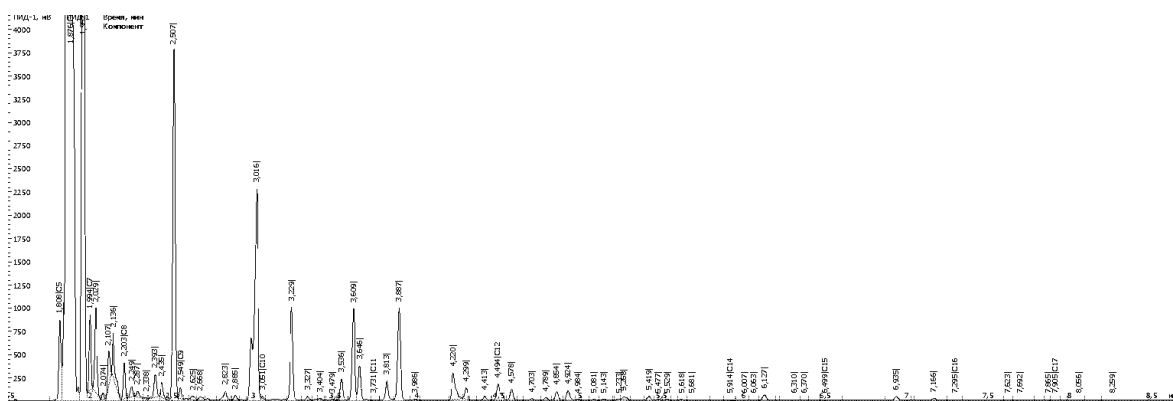


Рисунок 3.13. Хроматограмма экстракта бензина с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 10—15 см



Рисунок 3.14. Хроматограмма экстракта бензина с образца песчаной почвы, отобранного на глубине 5—10 см

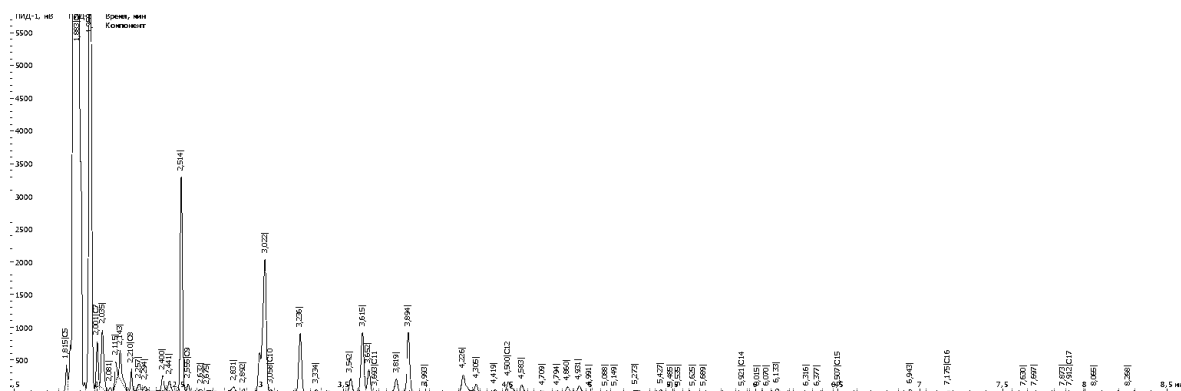


Рисунок 3.15. Хроматограмма экстракта бензина с образца песчаной почвы, отобранного на глубине до 5 см

Таким образом, бензин в течение одного часа пропитывает песчаную почву на глубину более 25 см. При этом максимальная концентрация ЛВЖ достигается на глубине 5—10 см.

В результате проведения исследования было установлено, что независимо от продолжительности нахождения бензина в песчаной почве происходит проникновение на глубину 25 см и более.

В случае длительного периода времени между проливом бензина на поверхность песчаной почвы и отбором проб для исследования глубина отбора проб грунта должна составлять от 5 до 15 см.

Глава 4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ УЧЕБНОГО ЗАНЯТИЯ

Цель работы: качественное определение остатков традиционных инициаторов горения методом газовой хроматографии; привитие навыков работы с газовым хроматографом.

Приборы и оборудование

1. Лабораторная посуда (воронки, колбы, пробирки, мерные цилиндры).
2. Растворители (гексан, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир или др.).
3. Фильтровальная бумага.
4. Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2».
5. Образцы для исследования.

Ход выполнения работы

1. Изучить теоретический материал.
2. Ознакомиться с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».
3. Подготовить газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» к работе.
4. Получить у преподавателя образцы грунта или иного материала с остатками инициатора горения.
5. Выбрать способ для извлечения остатков инициатора горения с объекта.
6. Провести извлечение остатков инициатора горения с объекта.
7. Провести исследование полученных экстрактов методом газовой хроматографии при заданных условиях.
8. Провести анализ хроматограммы экстракта. Установить вид инициатора горения.
9. Результаты записать в тетради. Оформить выводы по результатам выполнения работы.

Вопросы для контроля знаний

1. Виды традиционных инициаторов горения.
2. Виды традиционных инициаторов горения (специальных составов).
3. Внешние признаки выгорания ЛВЖ (ГЖ).
4. Методы обнаружения инициаторов горения.
5. Методы отбора паров ЛВЖ (ГЖ) из воздуха.
6. Методы отбора следов ЛВЖ и ГЖ с поверхности предмета-носителя.
7. Отбор следов ЛВЖ и ГЖ с предметом-носителем.
8. Требования к упаковке объектов-носителей остатков ЛВЖ и ГЖ.

9. Влияние продуктов термического разложения предметов-носителей на обнаружение и идентификацию инициаторов горения.
10. Влияние микробиологического разложения на обнаружение и идентификацию инициаторов горения.
11. Влияние испарения инициаторов горения на их обнаружение и идентификацию.
12. Методы выделения и концентрирования инициаторов горения с объектов-носителей.
13. Методы концентрирования инициаторов горения.
14. Методы исследования традиционных инициаторов горения. Их достоинства и недостатки.
15. Устройство газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.2».
16. Порядок подготовки газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.2» к работе.
17. Исследование инициаторов горения с применением газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.2».
18. Характеристика хроматограммы бензина.
19. Характеристика хроматограммы керосина.
20. Характеристика хроматограммы дизельного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До момента обнаружения и изъятия грунта со следами ЛВЖ и ГЖ может происходить значительное изменение их фракционного состава в результате выгорания и испарения низкокипящих компонентов, микробиологического разложения отдельных соединений, загрязнения продуктами термического разложения материалов, особенно изготовленных из полимеров. Данные изменения могут отличаться в зависимости от глубины отбора грунта, в связи с чем технико-криминалистическое обеспечение расследования пожаров требует совершенствования.

В учебно-методическом пособии обобщены и адаптированы для курсантов, обучающихся по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза», теоретические положения и рекомендации по обнаружению, изъятию и судебно-экспертному исследованию методом газовой хроматографии ЛВЖ и ГЖ, применяемых в качестве инициаторов горения при поджогах.

Представлены результаты, полученные при проведении научно-исследовательской работы, которые отражают рекомендации по глубине отбора проб песчаного грунта для определения следов бензина и дизельного топлива, применяемых в качестве инициаторов горения.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарапов С. В. Многоцелевая технология получения и обработки экспертной информации при идентификации нефтяного загрязнения в сложных природных и техногенных системах: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / С. В. Шарапов. — Санкт-Петербург: СПбУ ГПС МВЧ России, 2010. — 48 с. — Текст: непосредственный.

2. Чешко И. Д., Плотников В. Г. Анализ экспертных версий возникновения пожара: монография: в 2 кн. / И. Д. Чешко, В. Г. Плотников — Санкт-Петербург: ООО Тип. «Береста», 2012. — Кн. 2. — 364 с. — Текст: непосредственный.

3. Шеков А. А., Зырянов В. С., Кузнецов К. Л. Исследование нативных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии / А. А. Шеков, В. С. Зырянов, К. Л. Кузнецов. — Текст: непосредственный // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. — 2014. — № 1 (68). — С. 59—68.

4. Галишев М. А., Павлова А. С. Система подготовки аналитической информации для экспертно-криминалистического исследования нефтепродуктов в пожарно-технической экспертизе / М. А. Галишев, А. С. Павлова. — Текст: непосредственный // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. — 2016. — № 4 (21). — С. 95—97.

5. Шеков А. А., Корякин А. А., Зырянов В. С. Исследование бензинов методом флуоресцентного анализа / А. А. Шеков, А. А. Корякин, В. С. Зырянов. — Текст: непосредственный // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. — 2010. — № 1 (52). — С. 71—75.

6. Удилов Т. В., Кузнецов К. Л., Туршатова Е. В. Влияние степени выгорания жидкостей для розжига на результаты газовой хроматографии / Т. В. Удилов, К. Л. Кузнецов, Е. В. Туршатова. — Текст: непосредственный // Вестник стипендиатов ДААД. — 2013. — Т. 1. — № 1—1 (10). — С. 42—47.

7. Шеков А. А., Корякин А. А. Влияние степени испарения дизельных топлив на результаты их обнаружения и идентификации методом газовой хроматографии / А. А. Шеков, А. А. Корякин. — Текст: непосредственный // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. — 2012. — № 4 (63). — С. 65—72.

8. Шеков А. А., Зырянов В. С., Кузнецов К. Л. Исследование испаренных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии / А. А. Шеков, В. С. Зырянов, К. Л. Кузнецов. — Текст: непосредственный // Вестник Восточно-Сибирского института Министерства внутренних дел России. — 2014. — № 3 (70). — С. 39—46.

9. Дементьев Ф. А., Пророк В. Я., Красильников А. В. Изучение изменений компонентного состава бензинов от степени выгорания / Ф. А. Дементьев, В. Я. Пророк, А. В. Красильников. — Текст: непосредственный // Вест-

ник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. — 2015. — № 2. — С. 49—56.

10. Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. 2 / Под ред. А. Ю. Семенова; под общ. ред. В. В. Мартынова. — Москва: ЭКЦ МВД России, 2012. — 800 с. — Текст: непосредственный.

11. Чешко И. Д., Юн Н. В., Плотников В. Г. и др. Осмотр места пожара: методическое пособие / И. Д. Чешко, Н. В. Юн, В. Г. Плотников. — Москва: ВНИИПО, 2004. — 503 с. — Текст: непосредственный.

12. Рубилов С. Н., Галишев М. А., Моторыгин Ю. Д. Системное описание нефтяного загрязнения почвенных отложений с использованием перколяционных моделей / С. Н. Рубилов, М. А. Галишев, Ю. Д. Моторыгин. — Текст: непосредственный // Технологи техносферной безопасности. — 2013. — № 6. — С. 170—177.

13. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учебно-методическое пособие / И. Д. Чешко, М. А. Галишев, С. В. Шарапов, Н. Н. Кривых. — Москва: ВНИИПО, 2002. — 120 с. — Текст: непосредственный.

14. Чешко И. Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) / И. Д. Чешко. — Санкт-Петербург: СПбИПБ МВД России, 1997. — 562 с. — Текст: непосредственный.

15. Чешко И. Д. Возможности использования газоанализаторов при расследовании пожаров / И. Д. Чешко. — Текст: непосредственный // Расследование пожаров: сб. ст. — Москва: ВНИИПО, 2005. — С. 118—129.

16. Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий: учебник / В. Н. Хрусталева, Г. К. Лобачева, Д. В. Кайргалиев, Д. В. Васильев. — Москва: Сириус, 2019. — 444 с. — Текст: непосредственный.

17. Дементьев Ф. А., Пророк В. Я., Красильников А. В. Изучение изменений компонентного состава бензинов от степени выгорания / Ф. А. Дементьев, В. Я. Пророк, А. В. Красильников. — Текст: непосредственный // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. — 2015. — № 2. — С. 49—56.

18. Миронович Л. М., Бабкина Э. С., Болук А. В. Исследование обгоревших остатков полимерных материалов методом газожидкостной хроматографии / Л. М. Миронович, Э. С. Бабкина, А. В. Болук. — Текст: непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер.: Техника и технологии. — 2015. — № 4. — С. 70—73.

19. DeHaan D. Pyrolysis products of structure fires // Journal of the Forensic Science Society. — 1988. — V. 28. — P. 299—309. — Text: direct.

20. Stauffer E., NicDaéid N. Interpretation of Fire Debris Analysis // Encyclopedia of Forensic Sciences. — 2013. — P. 183—194. — Text: direct.

21. Stauffer E., Dolan J. A., Newman R. Fire Debris Analysis: Handbook. Elsevier Inc., 2008. — 672 p. — Text: direct.

22. Mann D., Gresham W. Microbial degradation of gasoline in soil // J. Forensic Sci. — 1990. — № 4 (35). — P. 913—923. — Text: direct.
23. Kirkbride K., Andrews S., Pigou P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: implications for arson residue analysis. — Text: direct // J. Forensic Sci. — 1992. — № 6 (37). — P. 1585—1599.
24. Turner D. A., Goodpaster J. V. The effect of microbial degradation on the chromatographic profiles of tiki torch fuel, lamp oil, and turpentine. — Text: direct // J. Forensic Sci. — 2011. — № 4 (56). — P. 984—987.
25. Turner D. A., Goodpaster J. V. Comparing the Effects of Weathering and Microbial Degradation on Gasoline Using Principal Components Analysis. — Text: direct // J. Forensic Sci. — 2012. — № 1 (57). — P. 64—69.
26. Baerncof J., Hutches K. A review of modern challenges in fire debris analysis. — Text: direct // Forensic Science International. — 2014. — V. 244. — P. e12—e20.
27. Turner D. A., Goodpaster J. V. Preserving ignitable liquid residues on soil using Triclosan as an anti-microbial agent. — Text: direct // Forensic Science International. — 2014. — V. 239. — P. 86—91.
28. Hutches K., Hoult J. Practical methods for mitigating microbial degradation of ignitable liquids in soil samples. — Text: direct // Forensic Chemistry. — 2018. — V. 8. — P. 95—103.

Учебное издание

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕСЧАНЫХ ПОЧВ
НА НАЛИЧИЕ СЛЕДОВ ТРАДИЦИОННЫХ
ИНИЦИАТОРОВ ГОРЕНИЯ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Авторы-составители:
Зырянов Вадим Семёнович,
Шеков Анатолий Александрович,
Шубкин Роман Геннадьевич

Редактор
А. В. Андреев

Подписано в печать **XX.XX.**2020

Усл. печ. л. 2,0

Тираж 50 экз.

Формат 60 x 84/16

Заказ №

Восточно-Сибирский институт МВД России, ул. Лермонтова, 110