

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИСПАРЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.А. Шеков,

доцент кафедры пожарно-технической экспертизы
ФГКОУ ВПО ВСИ МВД России,
кандидат химических наук

А.А. Корякин,

начальник сектора судебных экспертиз
Федерального государственного бюджетного
судебно-экспертного учреждения
Федеральной противопожарной службы
«Испытательная пожарная лаборатория
по Иркутской области»

Проведено исследование дизельных топлив различной степени испарения методом газовой хроматографии. Установлено, что характер изменения фракционного состава незначительно зависит от вида дизельного топлива и условий испарения. Наличие пиков, соответствующих тяжелым компонентам (C₂₂ и более), характерно для летнего дизельного топлива любой степени испарения и выгорания

Conducted a study of diesel fuels by the method of gas chromatography. It is established that the change of the fractional composition of little depends on the type of diesel fuel and conditions of evaporation. The presence of peaks heavy components (22 and over) is typical for summer diesel fuel.*

По данным официальной статистики в Российской Федерации на фоне снижения общего количества пожаров доля поджогов остается на уровне 8-9 % (таблица 1).

Таблица 1

Статистика поджогов в Российской Федерации [1-5]

Год	2006	2007	2009	2010	2011
Общее число пожаров	218570	211163	187263	179098	168528
Из них поджогов, %	8,1	8,6	9,0	9,3	9,4

* Shekov A., Koryakin A. The influence of the degree of evaporation of diesel fuels on the results of their detection and identification of gas-chromatographic method

Поджог является одним из простых методов психологического воздействия на конкурентов, получения страховых выплат и сокрытия других преступлений. Для создания благоприятных условий возникновения и быстрого развития пожара злоумышленники нередко используют так называемые ускорители (акселеранты) или инициаторы горения. Среди традиционных инициаторов горения наиболее часто применяются доступные светлые нефтепродукты, такие как бензины, дизельные топлива и т.д.

При обработке версии о поджоге с использованием подобных легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ) одной из основных задач является обнаружение их остатков. Если в процессе пожара остатки жидкости сохранились, тогда экспертом может быть установлен их компонентный состав, а при достаточно высокой сохранности остатков – товарная марка продукта [6].

Исследование остатков инициаторов горения проводится с использованием аналитических методов анализа, таких как флуоресцентная и инфракрасная спектроскопия, газовая, жидкостная и тонкослойная хроматография. При этом характерные особенности состава различных ЛВЖ и ГЖ, выявляемые методом газовой хроматографии, настолько индивидуальны, что позволяют диагностировать и идентифицировать инициаторы горения даже без проб сравнения.

Анализ литературных данных показывает, что большинство работ посвящено исследованию нативных светлых нефтепродуктов, в то время как в процессе пожара происходит значительное изменение их качественного и количественного состава.

В данной работе рассмотрено влияние степени выгорания и испарения в естественных условиях летнего (ДТ-Л) и зимнего (ДТ-З) дизельных топлив на результаты их обнаружения и идентификации методом газовой хроматографии. Исследование дизельных топлив производства ОАО «Ангарский НПЗ» проводили на хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях:

- колонка кварцевая капиллярная НР-1 длиной 25 м, диаметром 0,32 мм (толщина пленки фазы 0,25 мкм);
- температура испарителя 280 °С;
- температура детектора 290 °С;
- режим нагрева 50 °С (1 мин), 10 град/мин до 280 °С;
- газ-носитель азот.

Объем пробы нативных, испаренных и выгоревших на 50 % нефтепродуктов составлял 0,2 мкл, подвергнутых максимальной степени испарения и выгорания – 2 мкл.

Известно, что в состав дизельного топлива входят соединения разных классов – парафиновые, ароматические, нафтеновые, непредельные и др. Но его основу составляют n-парафиновые и ароматические углеводороды. Локализованные пики n-парафинов и распределенные пики ароматических

соединений определяют особый общий вид хроматограммы дизельного топлива.

Число пиков на хроматограмме в зависимости от образца топлива и используемого метода интегрирования колеблется от 700 до 900. Четко видимую гребенку пиков образуют *n*-парафины $C_5 - C_{28}$ [7].

При сравнении хроматограмм исследованных дизельных топлив производства ОАО «Ангарский НПЗ» (рис. 1, 2) установлено, что в ДТ-3 в отличие от ДТ-Л присутствуют углеводороды керосиновой фракции $C_7 - C_{10}$ и нет углеводородов с C_{22} .

В результате испарения 50% объема ДТ-Л в условиях комнатной температуры (рис. 3) исчезают пики, соответствующие углеводороду C_{11} и углеводородам, элюирующим до C_{12} . Максимальный пик приходится на C_{14} , C_{15} . При наложении хроматограмм друг на друга (рис. 1, 3) видно, что высота пиков соответствующих углеводородам $C_{12} - C_{14}$ уменьшается, а высота пиков соответствующих углеводородам с C_{16} по C_{25} увеличивается. При испарении 99% объема ДТ-Л (рис. 4) остаются фракции $C_{21} - C_{25}$. Максимальный пик приходится на C_{23} .

Выгорание 50% объема ДТ-Л (рис. 5) приводит к исчезновению пиков, характерных для углеводородов C_{11} и C_{12} , при этом максимальный пик приходится на C_{19} . Наложение хроматограмм (рис. 1, 5) позволяет установить, что интенсивность пиков уменьшается с C_{12} , а с C_{17} она увеличивается. При максимальной степени выгорания топлива (рис. 6) остаются $C_{20} - C_{25}$, при этом максимальный пик приходится на C_{22} .

При исследовании дизельного топлива марки «ДТ-3» появляются углеводороды, соответствующие керосиновой фракции $C_7 - C_{10}$, но нет пиков C_{21} , C_{22} .

Характер испарения и выгорания ДТ-3 мало отличен от ДТ-Л. Процесс сопровождается обеднением жидкостей легколетучими фракциями и наращиванием доли более тяжелых компонентов.

При испарении 50% ДТ-3 (рис. 7) уходят все углеводороды до C_{12} , максимальный пик приходится на C_{15} . При испарении 99 % горючего (рис. 8) остаются углеводороды $C_{18} - C_{21}$ с максимумом на C_{19} . Условия испарения нефтепродуктов (естественные, в процессе выгорания) оказывают незначительное влияние на их фракционный состав жидкой фазы (рис. 9, 10). Это связано с тем, что увеличение интенсивности теплового воздействия приводит к более быстрому прогреву поверхностного слоя жидкости и интенсификации процесса её испарения.

Таким образом, установлено, что изменение состава дизельных топлив незначительно зависит от их марки и условий испарения. В условиях пожара при значительных степенях выгорания дизельных топлив на хроматограммах ДТ-Л наблюдается характерный максимум в области углеводородов C_{23} , для ДТ-3 – в области C_{19} . При этом ДТ-Л не зависимо от степени выгорания можно идентифицировать по наличию фракций $C_{22} - C_{25}$.

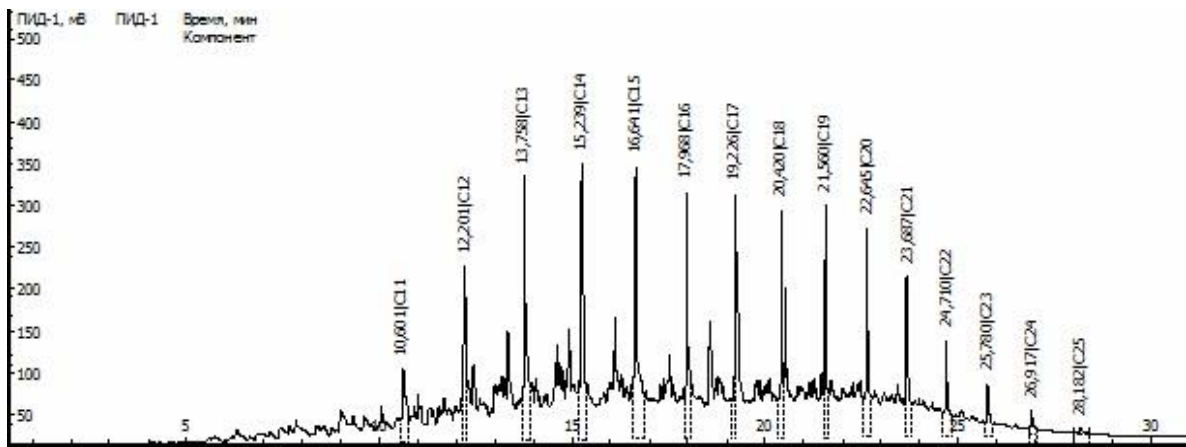


Рис. 1. Хроматограмма нативного ДТ-Л

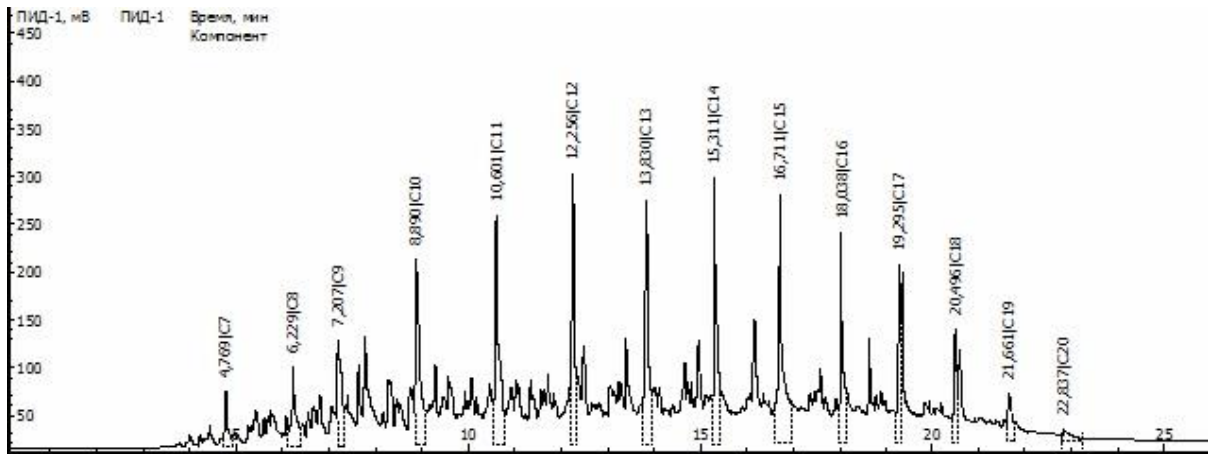


Рис. 2. Хроматограмма нативного ДТ-3

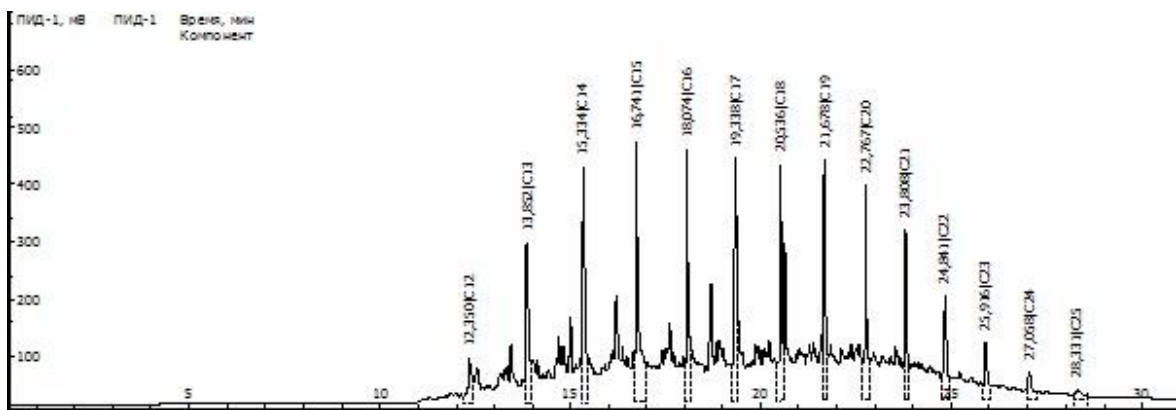


Рис. 3. Хроматограмма испаренного на 50 % ДТ-Л

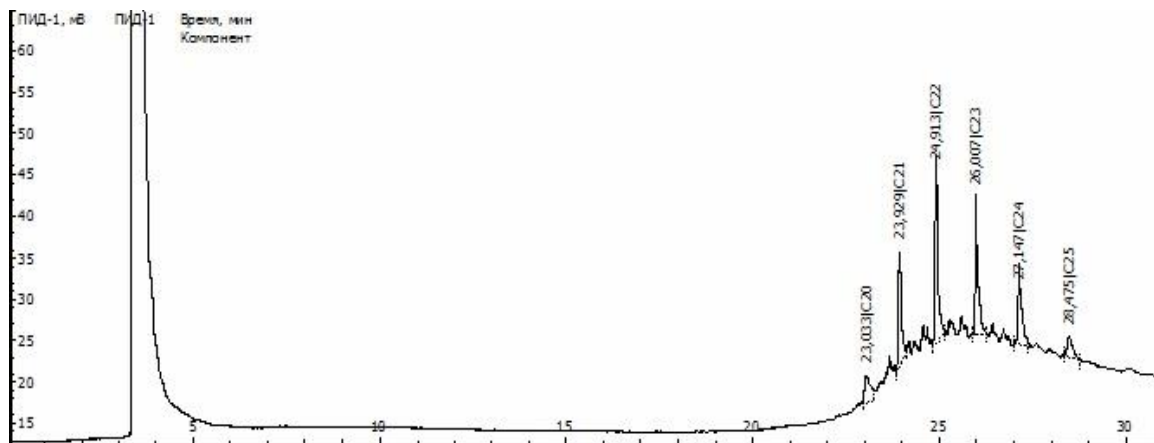


Рис. 4. Хроматограмма испаренного на 99 % ДТ-Л

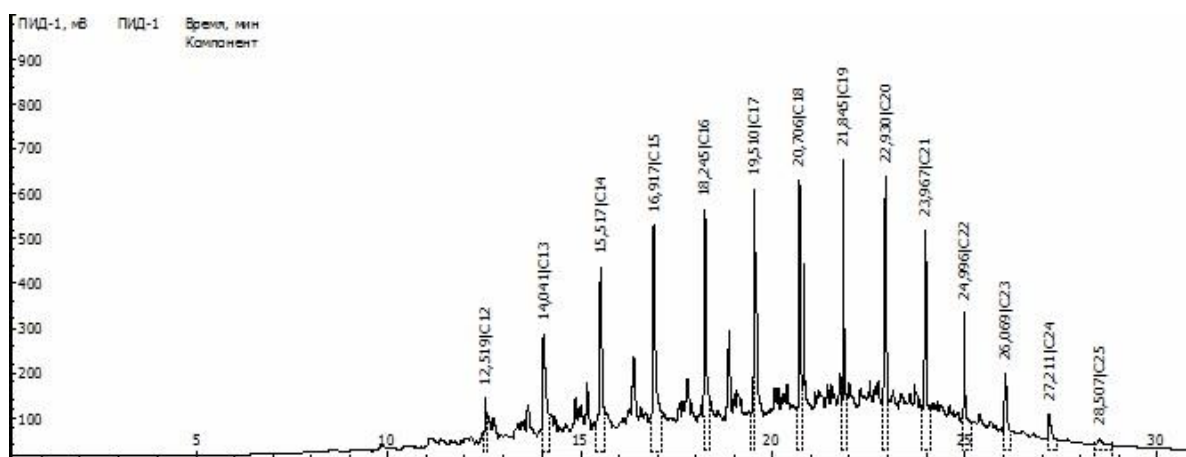


Рис. 5. Хроматограмма выгоревшего на 50 % ДТ-Л

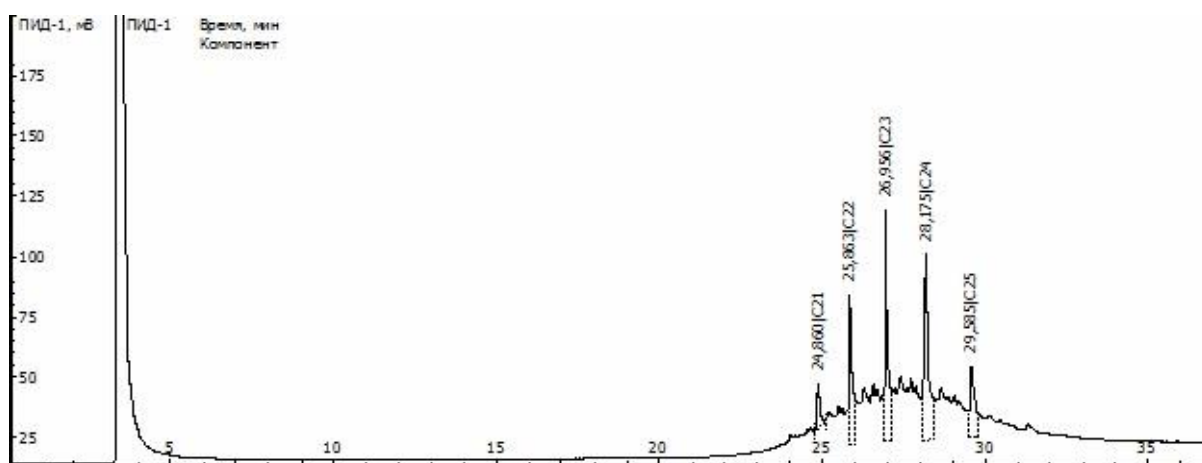


Рис. 6. Хроматограмма выгоревшего на 99 % ДТ-Л

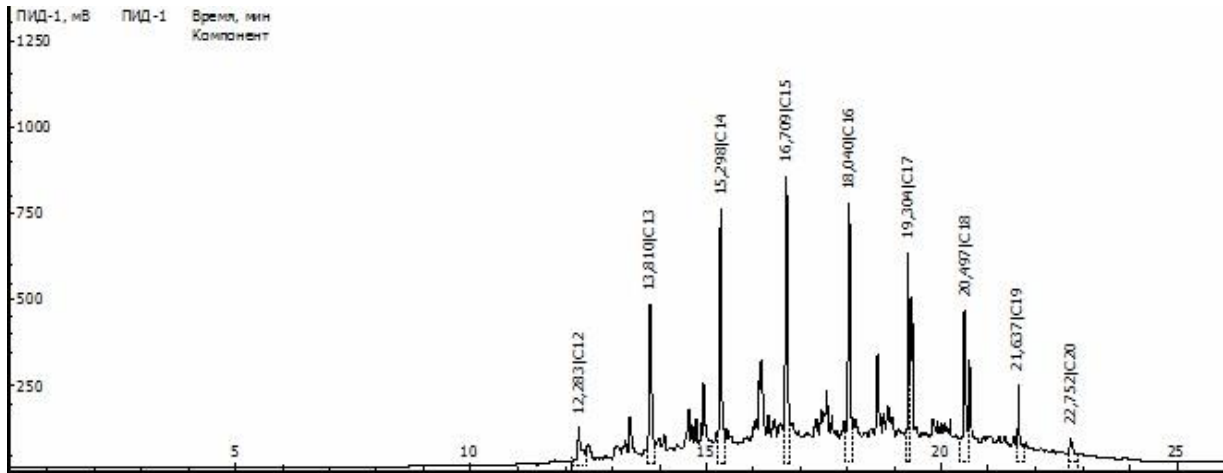


Рис. 7. Хроматограмма испаренного на 50 % ДТ-3

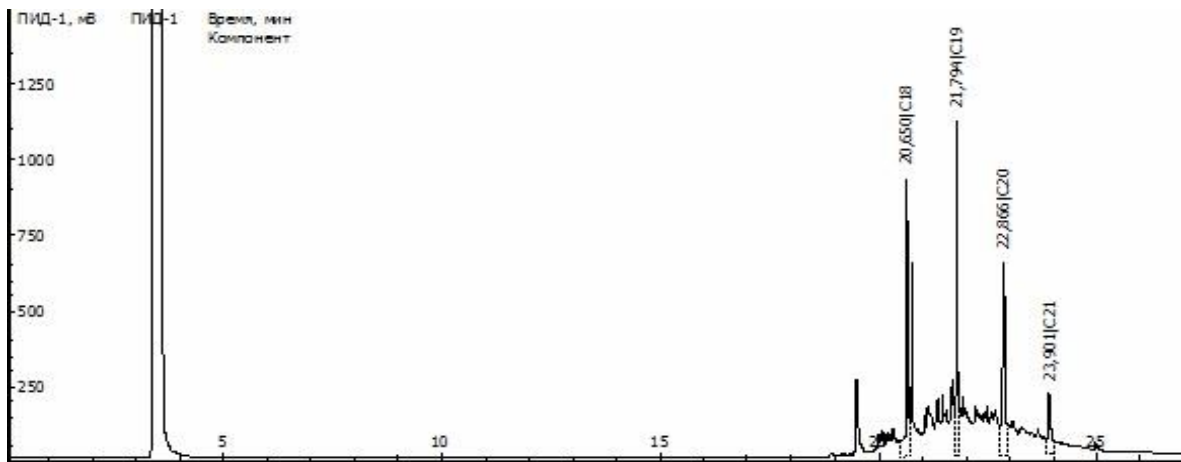


Рис. 8. Хроматограмма испаренного на 99 % ДТ-3

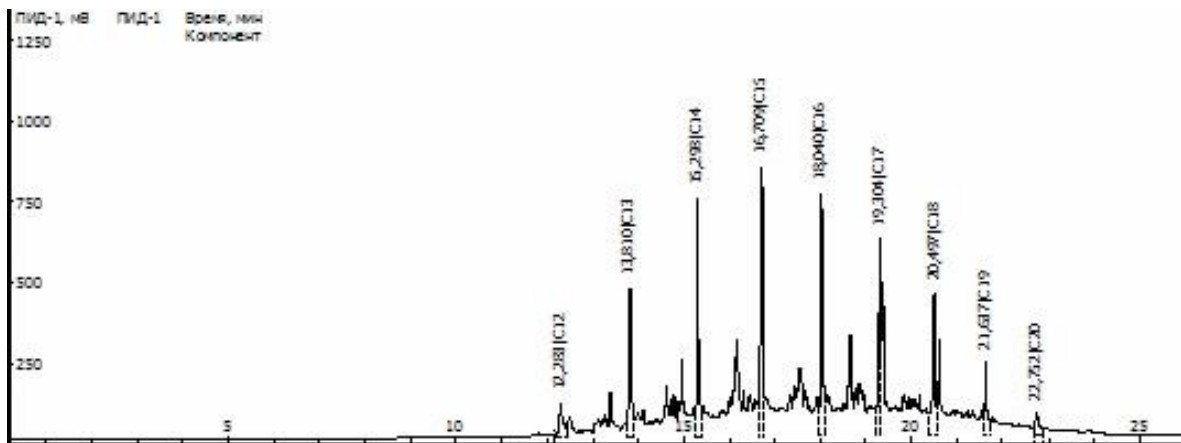


Рис. 9. Хроматограмма выгоревшего на 50 % ДТ-3



ПРИМЕЧАНИЯ

1. Обстановка с пожарами в Российской Федерации в 2006 году / Пожарная безопасность. 2007. № 1. С. 132 - 135.

2. Обстановка с пожарами в Российской Федерации в 2007 году / Пожарная безопасность. 2008. № 1. С. 130 - 133.

3. Обстановка с пожарами в Российской Федерации в 2009 году / Пожарная безопасность. 2010. № 1. С. 144 - 158.

4. Обстановка с пожарами в Российской Федерации в 2010 году / Пожарная безопасность. 2011. № 1. С. 148 - 163.

5. Статистика по пожарам за 2001 год [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mchs.gov.ru/upload/dndstatk.doc> (14 февраля 2012).

6. Чешко, И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) / И.Д. Чешко; Под ред. Н.А. Андреева. - СПб.: СПбИПБ МВД РФ, 1997. - 562 с.

7. Черепица, С.В. Определение инспектируемых параметров дизельных топлив / С.В. Черепица, С.М. Бычков, А.Н. Коваленко и др. // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 45-48.