

УДК 614.841.26

demafa@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОПОТИ
ПОСЛЕ ГОРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

**EXAMINATION OF THE EXTRACTIVE COMPONENTS
OF THE SOOT AFTER BURNING OF DIFFERENT MATERIALS
IN THE PRESENCE OF FLAMMABLE LIQUIDS
BY MOLECULAR LUMINESCENCE**

*Медведев А. Ю.,
Уральский институт Государственной
противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург,
Косенко Д. В., кандидат технических наук,
Дементьев Ф. А., кандидат технических наук, доцент,
Санкт-Петербургский университет Государственной
противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург,
Ожегов Э. А., кандидат технических наук,
Уральский институт Государственной
противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург*

*Medvedev A. Yu.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg
Dement'ev F. A., Kosenko D. V.,
Saint Petersburg University of State Fire Service
of Emercom of Russia, Saint Petersburg,
Ozhegov E. A.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В статье проанализирован процесс образования копоти в результате горения различного вида пожарной нагрузки. Описан эксперимент по моделированию образования копоти на определенных объектах-носителях, в данном случае оконном стекле, в условиях максимально приближенных к реальному пожару. Изучены экстрактивные компоненты копоти, полученной после горения различных материалов в присутствии горючих жидкостей. Проведено исследование полученных образцов методом люминесцентного анализа гексановых экстрактов при разном режиме съемки спектров. Оценено влияние пробоотбора и пробоподготовки на получаемые результаты. Проведена обработка спектров люминесценции экстрактов копоти, показано, что можно четко дифференцировать копоть, полученную после горения разной пожарной нагрузки. Показана возможность обнаружения следов горючих жидкостей, оседающих на холодных поверхностях совместно с сажевыми частицами, а также их диагностики. Выявленные особенности химического состава экстрактов копоти имеют весьма информативный характер. Можно рекомендовать использование разработанной методики для поиска следов горючих жидкостей на относительно холодных по-

верхностях, покрытых копотью. Получены положительные результаты апробации методики, с помощью исследования экстрагируемых компонентов выявлены зоны с различной степенью прогрева в относительно низкотемпературном интервале от 20÷50 до 400 °С.

Ключевые слова: сажа, копоть, экстрактивные компоненты, люминесцентный анализ, горючая жидкость.

In the article was analyzed as the process of soot formation as a result of burning different types of fire load. An experiment is described to simulate soot formation on certain carrier objects, in this case glass, under conditions as close to a real fire. The extractive components of soot was obtained after burning various materials in the presence of flammable liquids were studied. A study of the obtained samples was carried out by the method of luminescent analysis of hexane extracts with different spectral recording modes. The influence of sampling and its preparation on the results was estimated. The luminescence spectra of soot extracts were obtained, and it is shown that after burning a different fire load can be clearly differentiated. The possibility of detecting traces of flammable liquids deposited on cold surfaces together with soot particles, as well as their diagnosis, is shown. The identified features of the chemical composition of soot extracts are very informative. It is possible to recommend using the developed methodology to search for traces of flammable liquids on relatively cold soot-covered surfaces. The positive results of testing the technique were obtained; using studies of the extracted components, zones with different degrees of heating in a relatively low temperature range from 20÷50 to 400 °С were identified.

Keywords: soot, soot, extractive components, luminescent analysis, flammable liquid.

В научной литературе и в практических руководствах к углеродистым образованиям, оседающим на стенах и иных конструкциях в условиях пожара, часто применяют наименование «сажа». Сажа представляет собой аморфный углерод, формирующийся в результате неполного сгорания углеводородов и других горючих материалов. Иногда также сажей неверно называют технический углерод, производимый в промышленных масштабах в качестве компонента наполнителя резин, пигмента, антистарителя пластмасс [1]. При соприкосновении с относительно холодными поверхностями на пожаре (не выше температуры 550–600 °С) твердые сажевые частицы оседают в виде копоти. Именно термин «копоть» является наиболее подходящим для названия этой субстанции, которая существует практически на любом пожаре. При этом копоть содержит помимо углерода большее или меньшее количество жидких экстрактивных компонентов. Состав этих компонентов может дать много ценной

информации относительно вида горючего материала, из которого сформировалась копоть. При высоком содержании экстрактивных компонентов копоть принято называть жирной, при низком – сухой, вплоть до практически чистого углерода. При температурах свыше 600 °С эти частицы полностью выгорают. Также они не оседают на поверхности, нагретые на пожаре свыше 600 °С [2].

Копоть представляет собой осевшую на конструкциях дисперсную фазу дыма. Состав продуктов горения, формирующих сажевые отложения, определяется условиями горения и природой материала [3]. Нерастворимая в органических растворителях составляющая копоти содержит углеродистые частицы и золу. Зольные минеральные компоненты попадают в дым и затем оседают в составе копоти в результате их отделения конвективными потоками от горящего материала. Интенсивнее горение способствует образованию большего количества зольных частиц материала способных перейти

в дисперсную фазу дыма и впоследствии осесть на поверхностях в составе копоти [4].

Экстрактивные органические соединения копоти образуются в зоне горения материалов. Именно их состав позволяет оценить состав горючего материала. Среди них могут находиться высоко конденсированные ароматические структуры и асфальтово-смолистые компоненты. В состав копоти могут также входить низкокипящие продукты пиролиза, адсорбируемые твердыми углеродистыми частицами. Сажа и копоть являются прекрасными сорбентами. Не исключено, что в случае нахождения на месте пожара горючих жидкостей, их пары тоже могут сорбироваться сажевыми частицами и осесть вместе с копотью [5].

Настоящая работа посвящена изучению экстрактивных компонентов копоти, оседающей на строительные конструкции в ходе пожара. Поскольку среди компонентов копоти существенную роль играют ароматические структуры, в качестве метода исследования был выбран метод молекулярной люминесценции. Молекулярная люминесценция является селективным методом именно по отношению к ароматическим структурам и дает возможность устанавливать их групповой состав. Кроме этого, люминесцентный метод имеет очень низкий предел обнаружения и высокую чувствительность при малых концентрациях анализируемых веществ [6].

Спектры люминесценции в настоящей работе получены на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама», выпускаемом НПФ «ЛЮМЕКС». Использовали два режима съемки спектров: первый режим – синхронное сканирование в диапазоне длин волн возбуждения 240–470 нм со смещением длины волны люминесценции 30 нм, коррекция – на опорный канал, шаг сканирования – 1 нм, чувствительность ФЭУ – минимальная;

- второй режим – сканирование по

регистрации: при длине волны возбуждения – 250 нм, диапазон длин волн люминесценции 270–470 нм, коррекция – на опорный канал, шаг сканирования – 1 нм, чувствительность ФЭУ – минимальная.

В качестве объекта исследования в работе была использована копоть, полученная при сгорании различных материалов, осаждавшаяся на стекле размером 40x40 см. В качестве материалов для исследования использовались: бензин АИ-92, сосновая древесина, резина, а также древесина с нанесенным на нее бензином. Выбор указанных объектов обусловлен спецификой их исследования в пожарно-технической экспертизе. Бензин – наиболее распространенный инициатор горения, используемый поджигателями. Дерево и резина – наиболее сложные объекты-носители для обнаружения на их поверхности следов горючих жидкостей. Пламенное горение материалов проводилось в течение 3÷5 минут до появления на стекле трещин или сильного закопчения. При помощи оптического пирометра измерялась температура нагрева стекла и стенок установки.

Пробоподготовка образцов для люминесцентного анализа заключалась в приготовлении экстрактов растворимых компонентов копоти. Для этого часть копоти со стекла отбиралась с помощью хлопчатобумажной ваты. Поскольку изначально не ставилась задача количественного определения экстрагируемых компонентов копоти, то масса копоти на вате не фиксировалась. В качестве экстрагента использовали гексан. Образец копоти на вате помещался в бюкс объемом 6 мл, туда же наливалось 5 мл гексана маркировки ХЧ. С помощью ультразвуковой ванны проводилось экстрагирование в течение 30 секунд. После этого экстракт фильтровался через фильтр «красная полоса» в чистый бюкс. Из полученного раствора отбирали 10 мкл, помещали в кювету спектрометра, туда же добавляли 3 мл гексана и проводили исследование.

На рисунке 1 показаны нормированные спектры люминесценции экстрактов копоти, образовавшейся при сгорании резины, древесины и бензина АИ-95. Спектры получены в режиме синхронного сканирования и нормированы по мак-

симальному значению интенсивности. Применение синхронной люминесценции позволяет анализировать достаточно сложные по составу смеси [6].

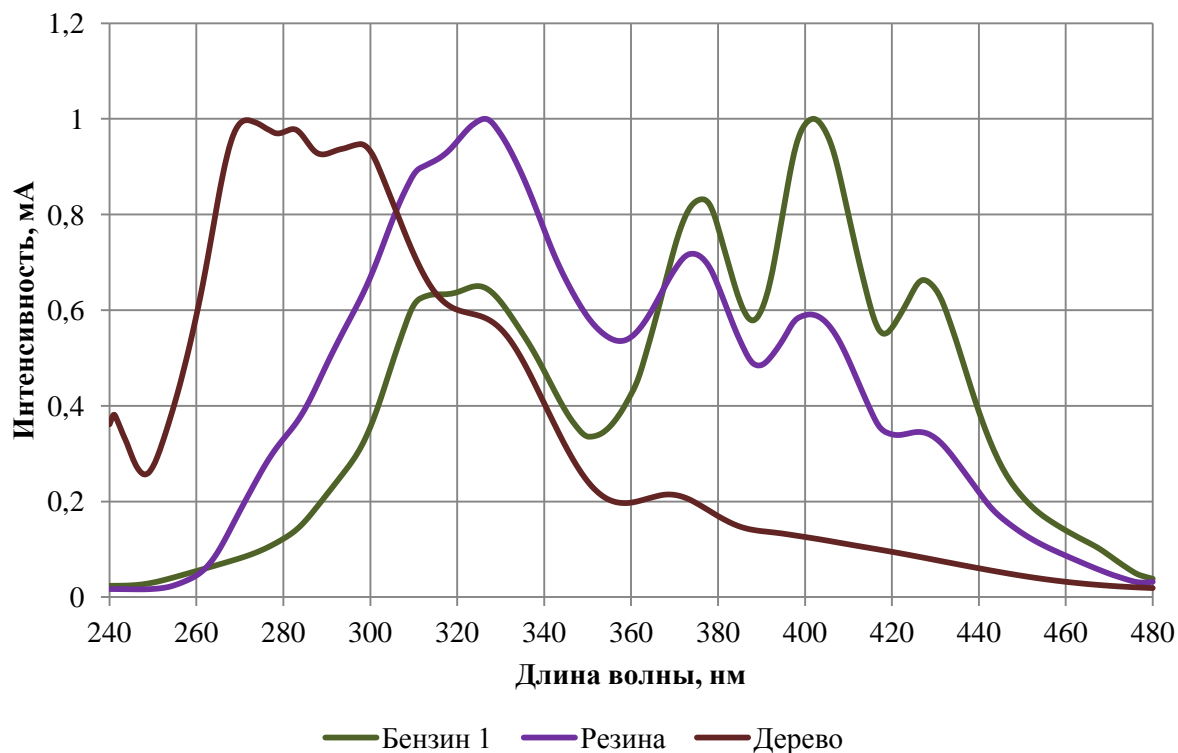


Рисунок 1. Спектры люминесценции экстрактов копоти в режиме синхронного сканирования

Изучение нормированных спектров дает наглядное представление о качественном составе образцов, не позволяя при этом оценивать количество экстрактивных компонентов в каждом образце. В спектре люминесценции бензина выделяется широкий максимум в диапазоне 300–340 нм, а также три узких максимума при 375, 405 и 425 нм. Максимумы люминесценции в диапазоне длин волн выше 400 нм связаны с наличием в экстрактах смолистых компонентов и окисленных структур [7, 8]. Фиолетовая флуоресценция окисленных нефтепродуктов является «универсальной флуоресценцией» карбонилсодержащих соединений [9]. Максимум при 375 нм характерен для полициклических аромати-

ческих углеводородов (ПАУ) [2]. Можно сделать вывод о том, что в копоти, полученной при горении бензина, содержится значительное количество ПАУ смол, являющихся продуктами пиролиза бензина. Этот диагностический признак может быть использован для выявления следов горения бензина.

В спектре люминесценции экстракта копоти, полученной при сгорании древесины, имеются интенсивные максимумы при 270, 280, 300 нм, связанные с люминесценцией бензола и толуола, максимум 330 нм, связанный с люминесценцией алкилзамещенных гомологов бензола и слабо интенсивный максимум при 370 нм, характерный для ПАУ. В спектре экстракта копоти, полученной при сгора-

нии резины, наиболее интенсивным является максимум люминесценции при 330 нм. Имеются также достаточно хорошо выраженные максимумы полициклических аренов и смолистых соединений. По этим признакам спектр экстракта копоти от сгорания резины напоминает спектр люминесценции копоти от сгорания бензина, что должно осложнить идентификацию бензина при его совместном присутствии с резиной на месте пожара. При сгорании древесины совместно с бензином, наоборот, вероятность диагностики бензина достаточна велика.

Аналогичные результаты были получены при исследовании экстрактивных

компонентов копоти в режиме сканирования по регистрации при длине волны возбуждения 250 нм (рисунок 2). Спектры люминесценции экстрактов копоти, полученной при сгорании бензина и древесины, существенно различаются между собой. Экстрагируемые компоненты копоти от сгорания резины по составу близки к копоти от сгорания бензина. Таким образом, и при этом режиме снятия спектров люминесценции диагностика бензина, находившегося на месте пожара совместно с резиновыми изделиями, также затруднена.

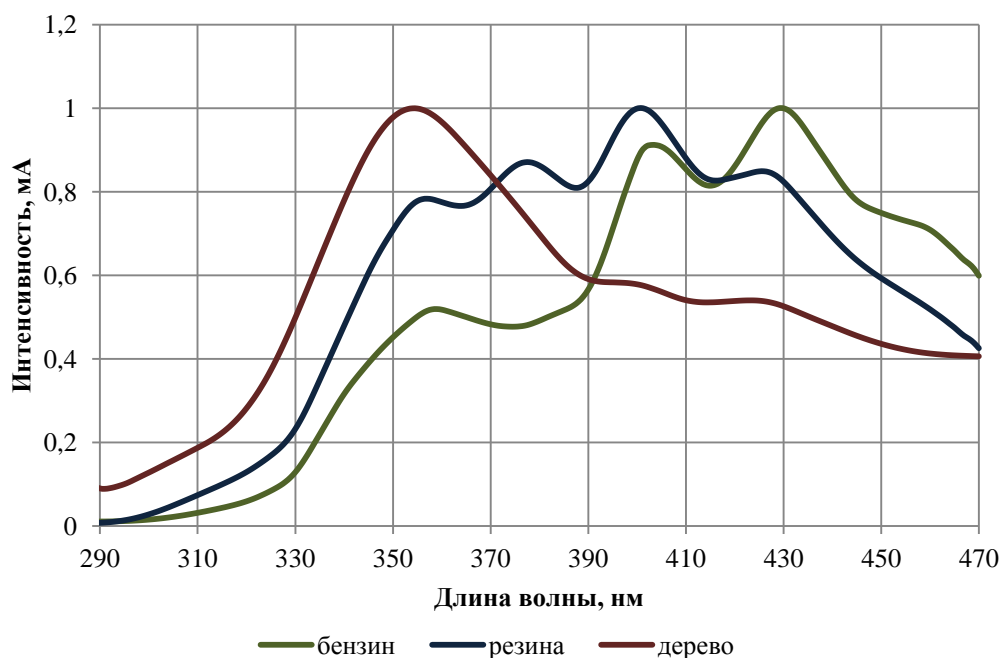


Рисунок 2. Спектры люминесценции экстрактов копоти в режиме сканирования по регистрации при длине волны возбуждения 250 нм

Для подтверждения предположения о возможности обнаружения следов горения бензина по результатам исследования экстрагируемых компонентов копоти в случае совместного горения бензина и древесины были проведены соответствующие исследования. На рисунке 3 представлены результаты исследования экстрактов копоти, полученной при сгорании чистой древесины, образцов, полу-

ченных после горения бензина и древесины в присутствии бензина в режиме синхронного сканирования со смещением 30 нм. Как видно, состав копоти, полученной при совместном горении древесины и бензина, практически полностью соответствует составу копоти, полученной при горении исходного бензина. Максимумов люминесценции, характерных для экстрактов копоти от сгорания

чистой древесины, в этом случае не фиксируется. В спектре доминируют макси-

мумы люминесценции экстрактов копоти от сгорания бензина.

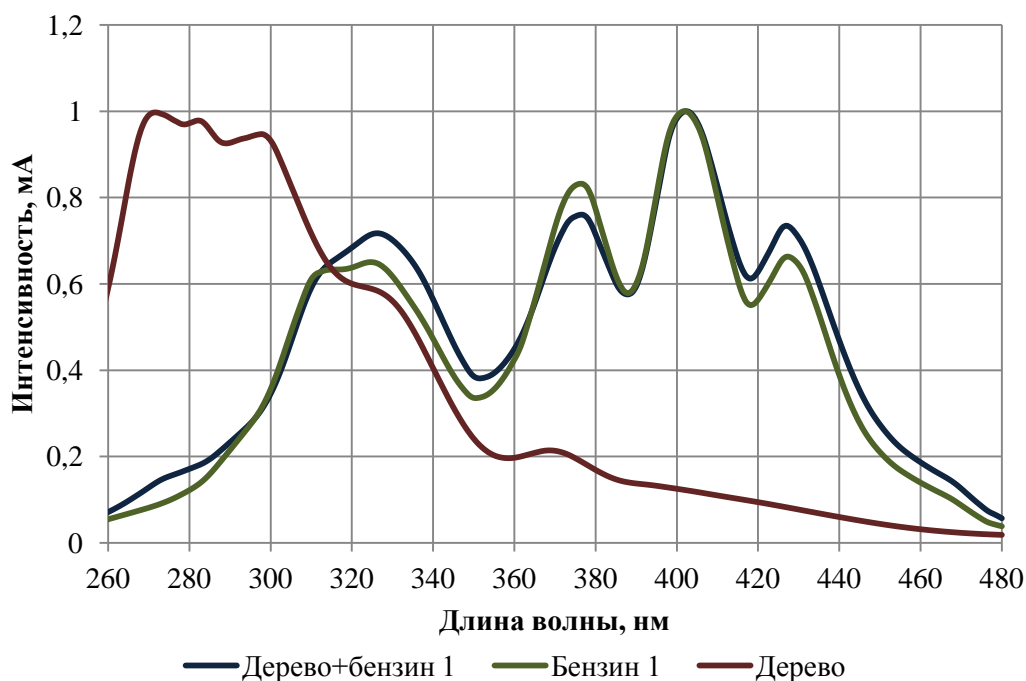


Рисунок 3. Спектры люминесценции экстрактов копоти в режиме синхронного сканирования

Следовательно, при исследовании объектов с преобладанием в составе пожарной нагрузки древесины люминесцентное изучение экстрагируемых компонентов копоти позволяет уверенно выявить следы горения бензина.

Аналогичные результаты получены при исследовании экстрактов копоти, полученных при сгорании этих же образцов в режиме сканирования по регистрации при длине волны возбуждения 250 нм. В этом случае также состав копоти, полученной при совместном горении бензина и древесины, практически полностью соответствует составу копоти, полученной при горении бензина (рисунок 4).

Таким образом, исследование экстрагируемых компонентов копоти позво-

ляет определить присутствие следов горения бензина. В режиме синхронного сканирования со смещением 30 нм признаком присутствия продуктов горения бензина является наличие широкой области люминесценции при 300–340 нм, а также трех четких максимумов при 375, 405 и 425 нм. В случае сканирования в режиме регистрации о присутствии следов горения бензина свидетельствует наличие двух максимумов 405 и 430 нм. С другой стороны, присутствие в пожарной нагрузке резины оказывает мешающее влияние на возможность обнаружения по результатам люминесцентных исследований следов горения бензина.

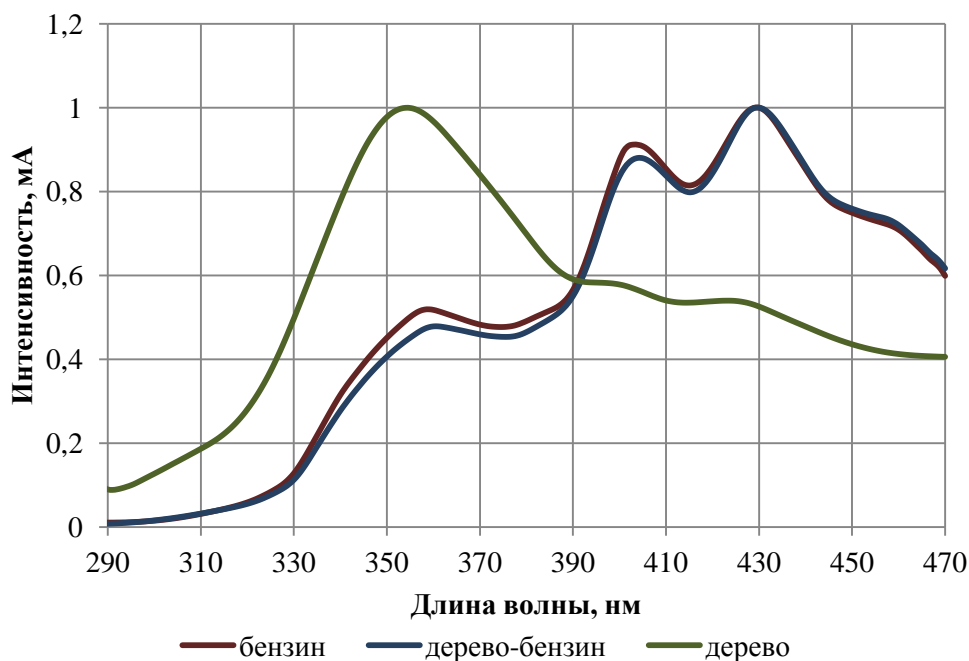


Рисунок 4. Результаты исследования экстрагируемых гексаном компонентов копоти в режиме сканирования по регистрации при длине волны возбуждения 250 нм

В работе также изучены экстракты копоти, осаждавшейся на поверхности, имеющие различные температуры (20, 200, 400 °С). Экстракты копоти, осаждавшейся на холодную поверхность (20 °С), имеют два четко выраженных максимума люминесценции при длинах волн 405 и 435 нм, что указывает на наличие в составе копоти смолистых компонентов, содержащих кислородсодержащие структуры. В экстрактах образца копоти, осаждавшейся на поверхность с температурой 200 °С, основным является максимум в диапазоне 370–380 нм, характерный для полициклических ароматических углеводородов. В этом спектре наблюдается также широко растянутый мало интенсивный коротковолновый максимум в диапазоне 280–300 нм. Это характеризует наличие в составе экстракта моноароматических структур. Общая интенсивность люминесценции экстракта копоти, собранной с поверхности, имеющей температуру 200 °С, примерно в два раза ниже интенсивности люминесценции экстракта копоти, собранной с холодной поверхности, что свидетельствует о частичном выгорании при этой темпе-

ратуре экстрактивных компонентов копоти. Копоть на поверхности с температурой 200 °С становится более сухой. Интенсивность люминесценции экстракта образца копоти, собранной с поверхности, имеющей температуру 400 °С, составляет всего 3 % от интенсивности люминесценции копоти, отобранной с холодной поверхности. В таком спектре имеются две растянутые зоны со слабыми максимумами в диапазоне 280–300 нм и 330–390 нм. Это характеризует наличие в данном образце моно- и полиароматических структур. Однако их содержание крайне мало. Указанный образец представляет собой, по существу, сухую копоть, состоящую практически из чистого углерода.

Для установления возможности диагностики следов горючих жидкостей, содержащихся в отложениях копоти, в конвективный поток, содержащий большое количество сажевых частиц, распылялось небольшое (не более 0,1 см³) количество горючей жидкости. Этим способом моделировалась ситуация, при которой в копоть могут быть вовлечены пары горючих жидкостей, находившихся на

месте пожара. Экстракты копоти, изъятые со свода экспериментальной установки, имеющего температуру 400 °С, в экспериментах с распылением горючих жидкостей как по интенсивности, так и по характеру спектров идентичны экстрактам копоти со свода, полученным в эксперименте без использования горючей жидкости. Никаких следов горючих жидкостей в этих образцах не зафиксировано.

Значения интенсивностей люминесценции экстрактов копоти, снятой с холодной поверхности в условиях распыления горючих жидкостей, превышают таковую у экстрактов исходной «холодной» копоти. В спектрах люминесценции имеются характерные черты, свойственные горючим жидкостям с максимумами 370–390 нм. В то же время в спектре экстракта копоти, имеющей характерные признаки наличия следов бензина, проявляются максимумы при 405 и 435 нм, свойственные продуктам пиролиза бензинов. По-видимому, пары бензина, попадающие в горячий конвективный поток, содержащий сажевые частицы, могут частично пиролизироваться. Наибольшая интенсивность люминесценции и, следовательно, наилучшая сохранность горючей жидкости зафиксирована в эксперименте с привнесением дизельного топлива. В спектре экстракта копоти со следами дизельного топлива также фиксируется максимум 435 нм, связанный с термопреобразованными компонентами.

Проведенные исследования показали, по составу экстрагируемых компонентов копоти, можно определить присутствие оседающих на холодных поверхностях совместно с сажевыми частицами компонентов горючих жидкостей. Обнаружить в составе копоти компоненты горючих жидкостей можно и после вторичного нагрева поверхностей. Этот метод позволяет дифференцировать температурные зоны на пожаре в низкотемпературной области, что делает его весьма перспективным для целей пожарно-технической экспертизы. Наиболее под-

ходящим объектом-носителем для последующего отбора копоти следует назвать оконные стекла. Они отличаются химической инертностью, являются наиболее холодными поверхностями и, кроме того, разрушаясь на пожаре они падают внутрь помещения и сохраняются на полу, что уберегает копоть от вторичного высокотемпературного воздействия.

Установленные особенности состава экстрактов копоти имеют информативный характер. Проведенные исследования показали, что с помощью исследования экстрактов копоти можно устанавливать на местах пожаров зоны разной степени прогрева, этот подход работает в интервале температур от 20–50 до 400 °С.

Апробация методики была проведена с помощью исследования образцов, изъятых с пожара, произошедшего на одной из судоверфей в Санкт-Петербурге. Для исследования были предоставлены покрытые копотью изделия, изъятые из различных отсеков строящегося корабля, после произошедшего на нем пожара. Было проведено исследование копоти, осевшей на их поверхности. Отбор проб копоти осуществлялся посредством ватных тампонов, которые затем помещались в стеклянные колбы и заливались гексаном. Полученные гексановые экстракты очищались от механических примесей и исследовались на люминесцентном спектрометре.

Полученные спектры характеризовались высокой интенсивностью флуоресценции, что говорит о большом содержании продуктов неполного разложения материалов, составляющих горючую нагрузку. Можно сказать, что сложный состав копоти указывает на то, что представленные для исследования образцы не могли находиться при температурах выше 200–250 °С. Более высокотемпературный прогрев материалов должен был привести к разложению органических компонентов и отсутствию флуоресценции. Фиксирующиеся различия на спектрах показали дифференцировать пред-

ставленные на исследования объекты по степени прогрева на пожаре, так было отмечено, что изделие, находившееся в первом боксе, подверглось воздействию больших температур. Такой вывод был сделан на основании того, что спектр флуоресценции экстракта данного образца имеет основной максимум люминесценции в диапазоне 330–350 нм. Предварительные исследования показали, что такой характер спектра говорит о наличии в экстракте алкилзамещенных гомологов бензола. Эти выводы подтверждаются показаниями очевидцев, согласно которым первый бокс располагался непосредственно над помещением, где во время пожара происходило пламенное горение.

Экстракты копоти, осевшей на поверхности двух изделий, отобранных во втором боксе, имеют схожий характер спектров, отличающийся от экстракта образца, изъятого в первом боксе. Отличия в полученных спектрах экстрактов копоти из второго бокса позволяют оценить степень температурного воздействия на них. Люминесцентный анализ позволит выделить образец, подвергнутый наименьшему термическому воздействию (не более 50 °С), а именно изделие, отобранное в третьем боксе. Полученный спектр экстракта копоти с поверхности этого образца полностью идентичен спектру экстракта копоти, осажженной в лабораторных условиях на холодной поверхности. Вытянутая область люминесценции в диапазоне 320–380 нм и интенсивные максимумы флуоресценции при 405 и 430 нм на спектрах экстрактов копоти с поверхности изделия № 2 из второго бокса подтверждает то, что они подверглись

более высокому температурному воздействию, но не превышающему 100–150 °С.

Также методика установления разных температурных зон, основанная на исследовании экстрагируемых компонентов копоти, была применена при исследовании пожара на одном из складов Санкт-Петербурга. В этом случае для исследования были представлены образцы копоти, отобранной с помощью ватных дисков с упаковок изделий, находившихся в различных складских ячейках, и с закопченного потолка склада. Схожие значения интенсивности люминесценции экстрактов образцов показывают, что поверхности, с которых собраны образцы были прогреты до схожих значений температур. Наиболее сложный характер имеет спектр экстракта копоти, отобранной с потолка. Он характеризуется максимумами люминесценции в диапазонах 280–304, 340–385, 435 нм.

Спектры люминесценции экстрактов копоти, отобранной с поверхности упаковок в складских ячейках, характеризуются основным максимумом при 380–410 нм. Такой характер люминесценции соответствует экстрагируемым компонентам копоти, оседающей на поверхностях, расположенных на путях распространения дымовых потоков при сравнительно невысокой температуре (100–150 °С). Был выявлен образец, отличающийся спектром люминесценции экстракта, характерным для копоти, находящейся при температурах выше 450 °С, был сделан вывод, что этот образец располагался ближе остальных к очагу пожара.

Литература

1. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск, 2004. 228 с.
2. Пожарно-техническая экспертиза / М. А. Галишев и др. СПб., 2014. 453 с.
3. Вакуленко С. В. Использование данных о составе и свойствах копоти при реконструкции пожара: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 2000.
4. Демидов П. Г., Саушев В. С. Горение и свойства горючих веществ. М., 1975. 279 с.
5. Галишев М. А. и др. Диагностика инициаторов горения, использующихся для поджогов, на основании исследования летучих компонентов горючих жидкостей // Пожаровзрывобезопасность. 2005. № 3.

6. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М., 1989. 272 с.
7. Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М., 1951. 622 с.
8. Карякин А. В., Галкин А. В. Флуоресценция водорастворимых компонентов нефтей и нефтепродуктов, формирующих нефтяное загрязнение вод // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 11. С. 1178–1180.
9. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М., 1987. 304 с.

References

1. Ivanovskij V. I. Tekhnicheskij uglerod. Processy i apparaty. Omsk, 2004. 228 p.
2. Pozharno-tekhnicheskaya ekspertiza / M. A. Galishev et al. SPb., 2014. 453 p.
3. Vakulenko S. V. Ispol'zovanie dannyh o sostave i svojstvah kopoti pri rekonstrukcii pozhara: dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskix nauk. Sankt-Peterburg, 2000.
4. Demidov P. G., Saushev V. S. Gorenje i svojstva goryuchih veshchestv. M., 1975. 279 p.
5. Galishev M. A. et al. Diagnostika iniciatorov gorenija, ispol'zuyushchihsia dlya podzhogov, na osnovanii issledovaniya letuchih komponentov goryuchih zhidkostej // Pozharovzryvobezopasnost', 2005. № 3.
6. Levshin L. V., Saleckij A. M. Lyuminescenciya i ee izmereniya. Molekulyarnaya lyuminescenciya. M., 1989. 272 p.
7. Pringsgejm P. Fluorescenciya i fosforescenciya. M., 1951. 622 p.
8. Karyakin A. V., Galkin A. V. Fluorescenciya vodorastvorimyh komponentov neftej i nefteproduktov, formiruyushchih neftyanoe zagryaznenie vod // ZHurnal analiticheskoj himii. 1995. Т. 50, № 11. P. 1178–1180.
9. Karyakin A. V., Gribovskaya I. F. Metody opticheskoj spektroskopii i lyuminescencii v analize prirodnyh i stochnyh vod. M., 1987. 304 p.