

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Шеков,

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

В.С. Зырянов, начальник кафедры пожарно-технической экспертизы ФГКОУ ВПО ВСИ МВД России,
кандидат технических наук

К.Л. Кузнецов,
начальник сектора исследовательских и испытательных работ
в области пожарной безопасности ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ
по Иркутской области,
кандидат химических наук

В статье проведен анализ спектров флуоресценции испаренных органических растворителей. Установлено, что при значительной степени испарения растворителей спектры их флуоресценции имеют максимумы только в области полициклических ароматических углеводородов.

The article analyzes the fluorescence spectra of vaporized organic solvents. It is found that the spectra for highly solvent evaporation have fluorescence only in the field of polycyclic aromatic hydrocarbons.*

Ранее в работе [1] проведен флуоресцентный анализ наиболее распространенных смесевых растворителей (646, 647, РКБ-1, 1032 Tikkurila.), растворителей нефтяного происхождения (уайт-спирит, уайт-спирит 1050 «Tikkurila», керосин и сольвент нефтяной), ацетона и скипидара, которые могут выступать в качестве инициаторов горения при совершении поджогов.

В результате исследования было установлено, что большинство нативных растворителей имеют максимумы в области 270–300 нм, характерной для моноароматических углеводородов (МАУ), при этом у растворителей нефтяного происхождения уайт-спирита «Байкал Маркет» и керосина «Ангара – Реактив» наблюдается дополнительный максимум флуоресценции в области 300–330 нм, характерный для бициклических ароматических углеводородов (БАУ).

На месте происшествия, связанного с пожаром, обнаружить нативные легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ) в определенных

*Shekov A., Zyryanov V., Kuznetsov K. Research of evaporated organic solvents by the method of fluorescent spectroscopy

объемах (банках, бутылках, канистрах и др.) часто не представляется возможным. Они могут встречаться в виде следов на различных элементах вещной обстановки (пятна, наслоения), в полах, грунте. При этом испарения легкокипящих компонентов ЛВЖ и ГЖ как в нормальных условиях окружающей среды, так и в условиях пожара, приводит к изменению их спектров флуоресценции [2, 3].

В работе проведено исследование растворителей со степенями испарения 25 %, 50 %, 75 % и 99 %. Степени испарения определялись по времени выгорания объема жидкости в открытом тигле.

Спектры остатков растворителей в гексане получали на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» при длине волны возбуждения флуоресценции 255 нм.

На рис. 1 видно, что спектры растворителя 646 «Ангара – Реактив» при степени выгорания 25 % и 50% практически не отличаются от нативного растворителя, для которого характерен 1 пик в области МАУ (270-300 нм) [1]. При степени выгорания 75 % появляется «плечо» в области БАУ (300-330 нм). При значительной степени выгорания пики, характерные для легколетучих компонентов (МАУ и БАУ), исчезают, и появляются пики в области 340–370, 370–390, 390–410 нм среднедистиллятных и тяжелых фракций: трициклических ароматических углеводородов (ТАУ) типа фенантрена, антраценов и их гомологов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

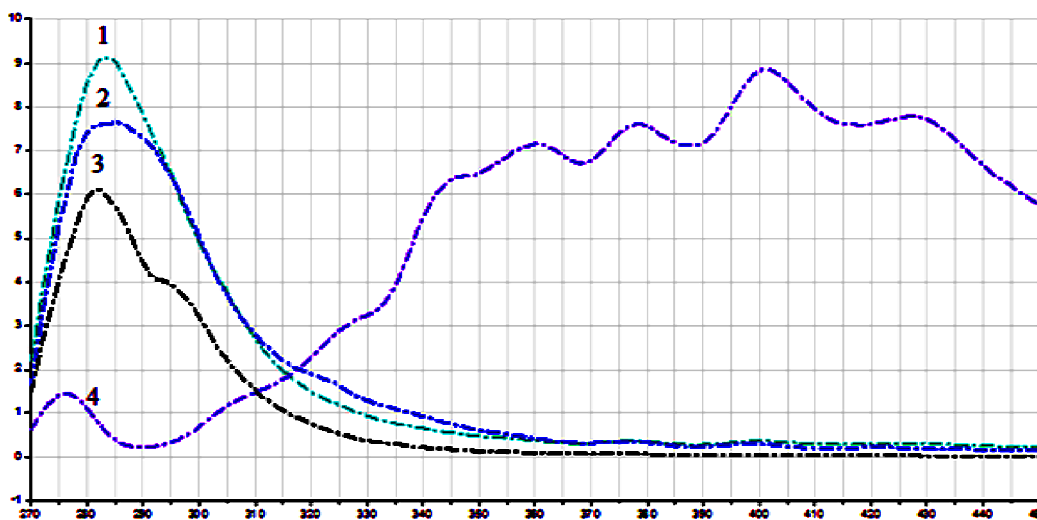


Рис. 1. Спектры растворителя 646 «Ангара-Реактив» со степенью выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

Спектр флуоресценции растворителя 647 «Байкал Маркет» с 25% степенью выгорания не отличается от нативного (см. рис. 2). При увеличении степени выгорания до 50% максимум флуоресценции растворителя смещается в сторону БАУ, также появляются пики высокой интенсивности, характерные для ПАУ. При степенях выгорания от 75 до 99% легкокипящие МАУ и БАУ испаряются, что сопровождается ростом

пиков, характерных для ПАУ, и исчезновением пиков в областях 270–300 и 300–330 нм.

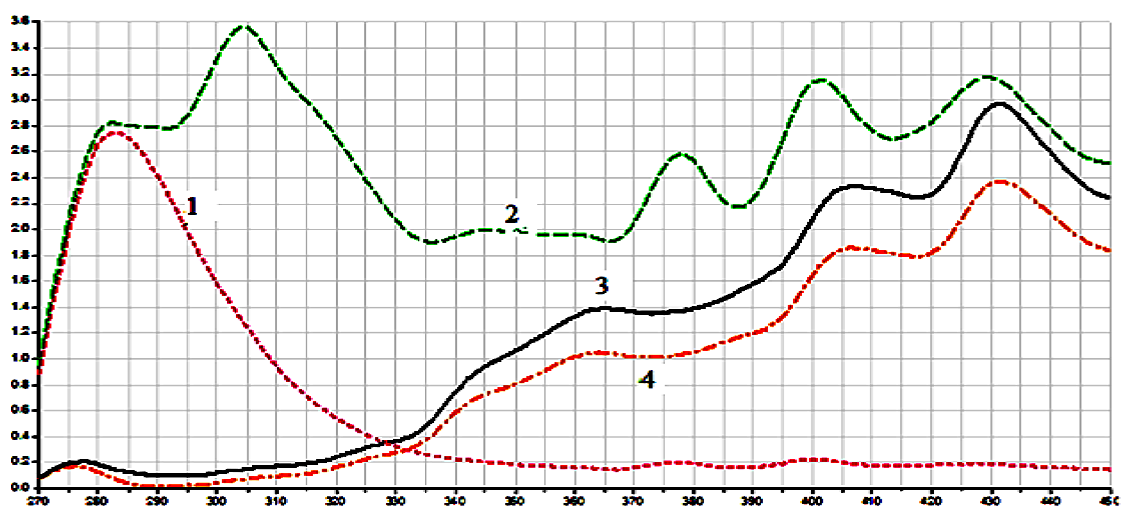


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворителя 647 «Байкал Маркет» со степенью выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

При выгорании 25 % растворителя РКБ-1 (см. рис. 3) спектры соответствуют нативным растворителям. Увеличение степени выгорания сопровождается нивелированием пика МАУ и ростом интенсивности пиков ТАУ и ПАУ.

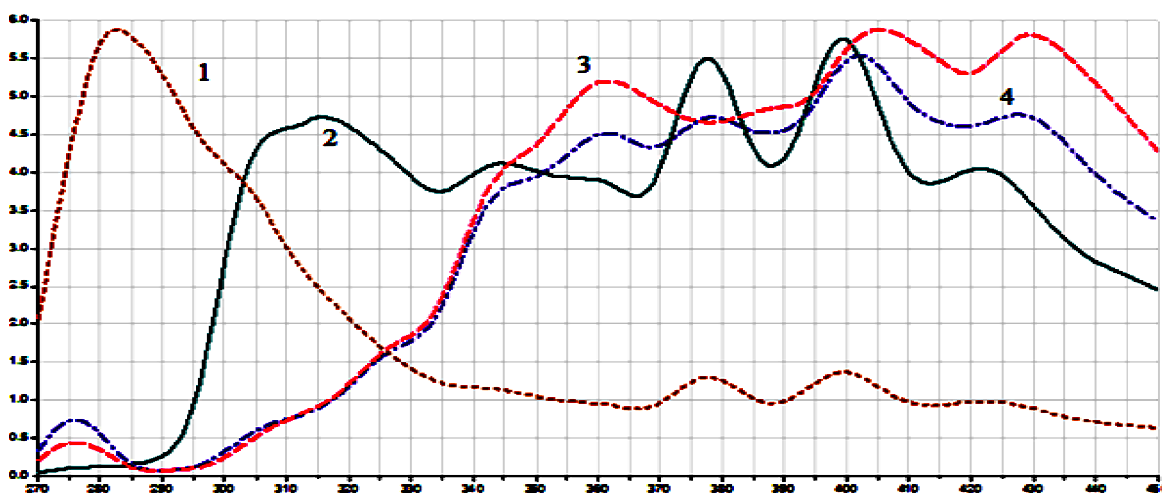


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворителя РКБ 1 различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

При анализе спектров растворителя 1032 (см. рис. 4) установлено, что максимумы в области МАУ, выгоревшей на 25 % жидкости, сохранены. Появление пиков в областях 370–390, 390–410, 420–440 нм свидетельствует о люминесценции ПАУ. Значительная степень выгорания растворителя сопровождается нивелированием пика в области 300–330 нм в результате испарения БАУ.

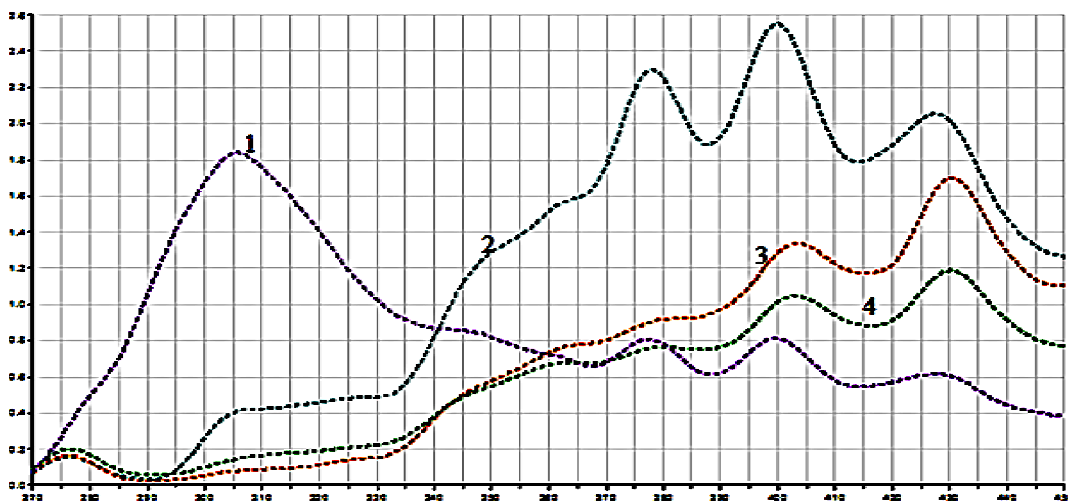


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворителя 1032 различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

Как видно, выгорание смесевых растворителей около 25 % (см. рис. 1–4) не оказывает значительного влияния на спектры флуоресценции и соответственно компонентный состав жидкостей. Выгорание растворителей на 50 % и более, за исключением растворителя 646, сопровождается испарением легкокипящих МАУ и БАУ и увеличением содержания в жидкостях ПАУ. При значительной степени выгорания смесевых растворителей (99%) пики ТАУ остаются в спектрах растворителей 646 и РКБ-1.

Зависимость изменения спектров флуоресценции от степени выгорания характерна и для других типов растворителей (нефтяные, скипидарные).

Максимум в области МАУ, который хорошо выражен у нативного уайт-спирита (см. рис. 5), с увеличением степени выгорания уменьшается до полного исчезновения. При степенях выгорания от 25 до 75 % максимум флуоресценции смещается в область БАУ и ТАУ (300–330, 340–370 нм.), при 99 % выгорании – в область ТАУ и ПАУ.

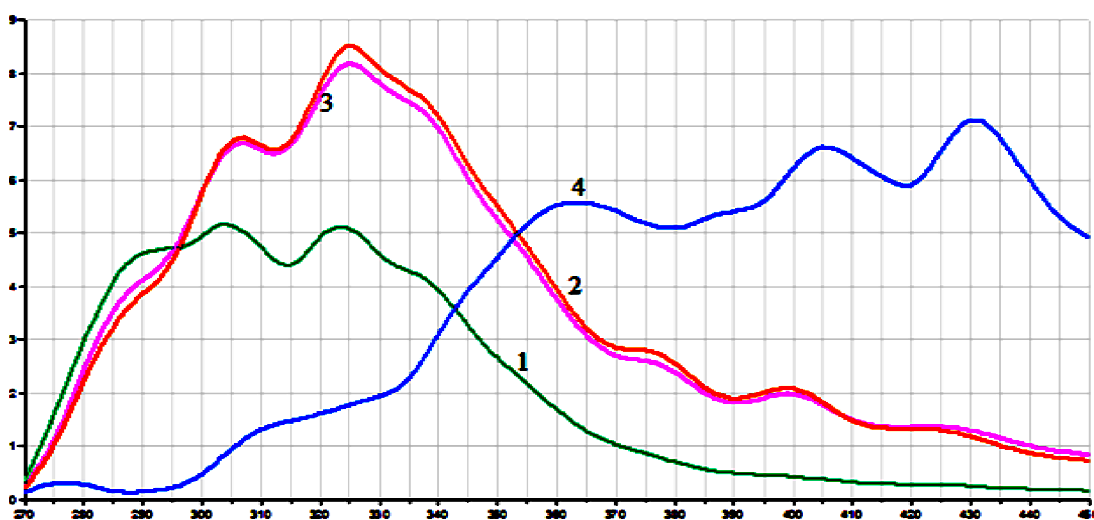


Рис. 5. Спектры флуоресценции уайт-спирита различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

налогичные изменения в спектрах флуоресценции происходят при выгорании керосина (см. рис. 6).

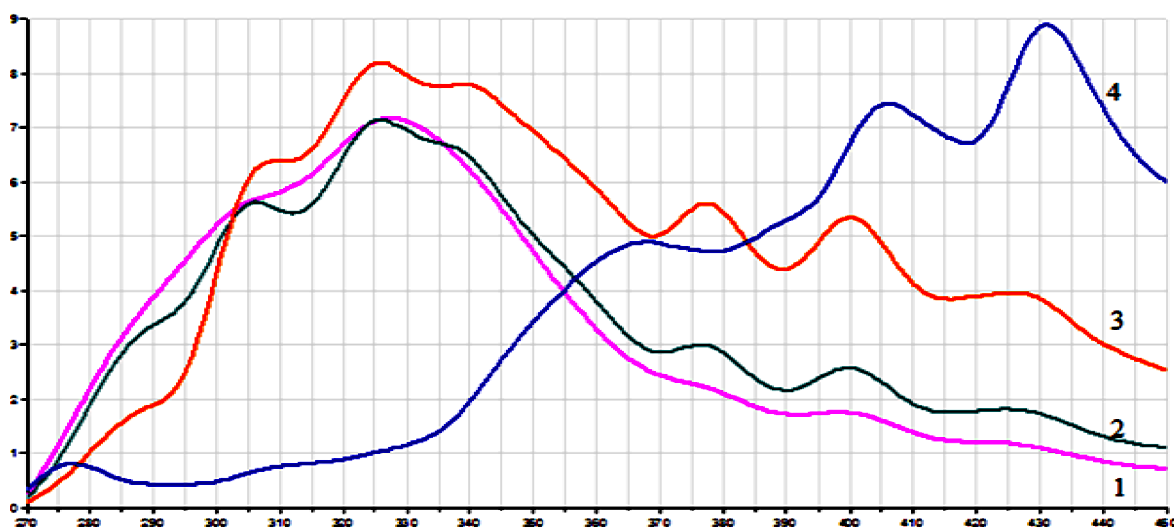


Рис. 6. Спектры флуоресценции керосина различной степени выгорания:
1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

При 25% выгорании сольвента нефтяного (см. рис. 7) спектры соответствуют нативному растворителю. Увеличение степени выгорания растворителя сопровождается смещением пика МАУ в сторону БАУ с последующим его нивелированием, а также ростом интенсивности пиков ТАУ и ПАУ.

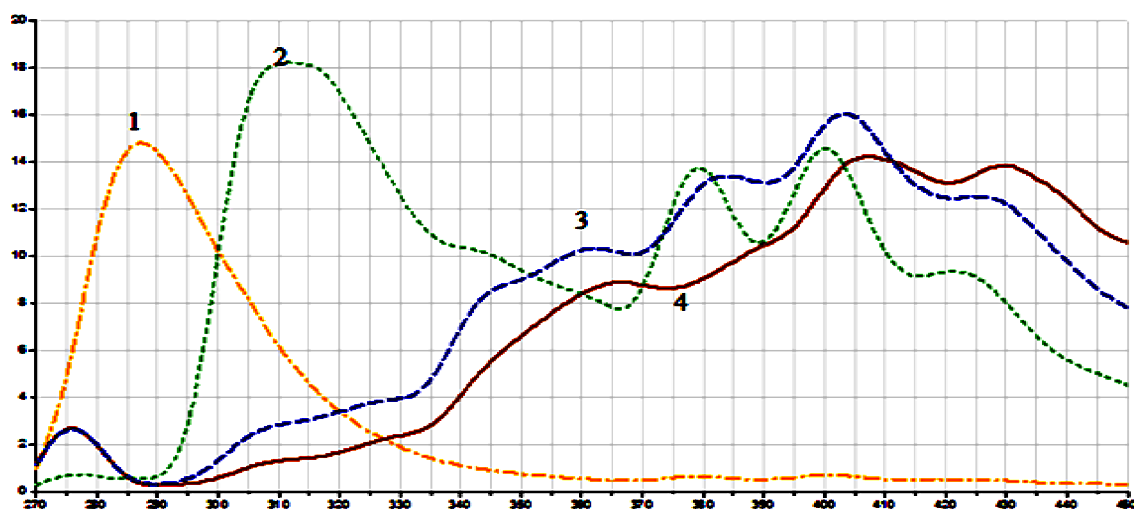


Рис. 7. Спектры флуоресценции сольвента нефтяного различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

В отличие от растворителей нефтяного происхождения, рассмотренных выше, в спектрах флуоресценции уайт-спирита 1050 (см. рис. 8) пики высокой интенсивности в областях БАУ, ТАУ и ПАУ формируются при незначительной степени выгорания (25 %). Увеличение степени испарения уайт-спирита сопровождается снижением интенсивности пика в области БАУ до полного исчезновения при 99 % выгорания.

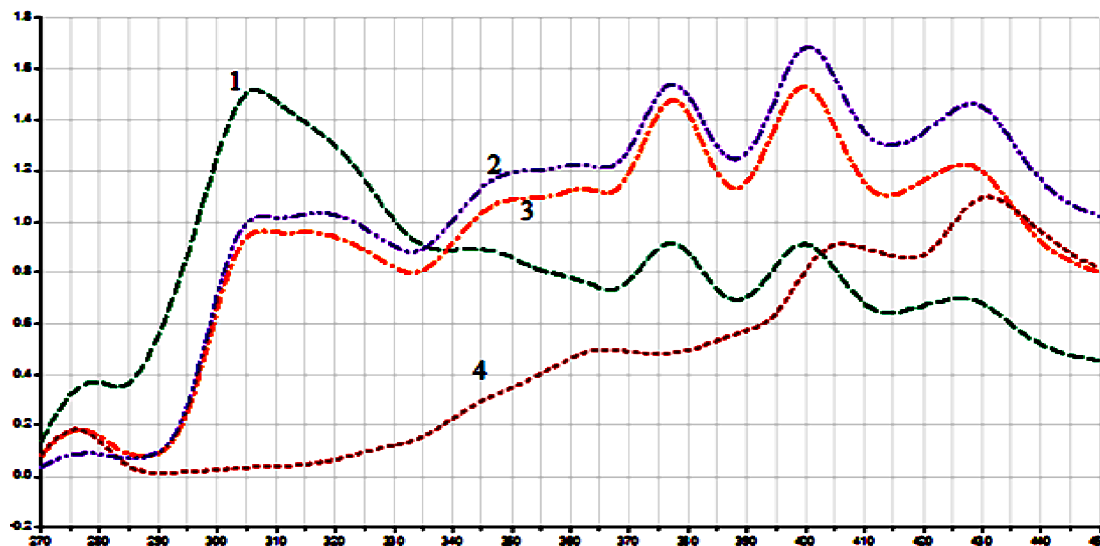


Рис. 8. Спектры флуоресценции уайт-спирита 1050 различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

Анализ спектров флуоресценции растворителей нефтяного происхождения показывает, что, в отличие от смесевых растворителей, низкокипящие БАУ в их составе остаются при степенях выгорания 75 % и более, за исключением сольвента нефтяного.

При выгорании 25 % скипидара (см. рис. 9) максимумы в области БАУ сохраняются, при этом появляются пики в области 360–430 нм, характерные для ПАУ. Увеличение степени выгорания скипидара сопровождается нивелированием пика в области 300–330 нм и ростом интенсивности пиков в области ПАУ.

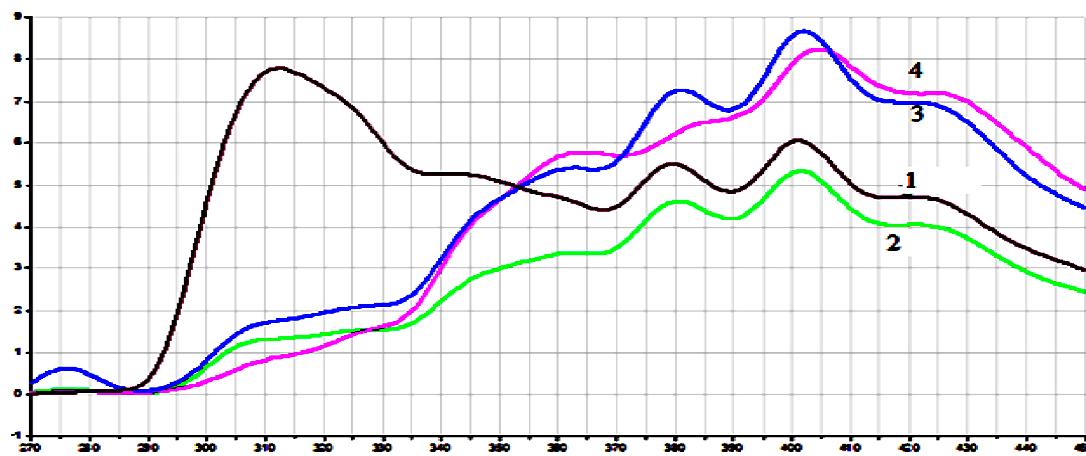


Рис. 9. Спектры флуоресценции скипидара различной степени выгорания: 1–25 %, 2–50 %, 3–75 %, 4–99 %

Таким образом, установлено, что в результате испарения легкокипящих компонентов органических растворителей в процессе их горения наблюдается снижение интенсивности максимумов флуоресценции в области 300–330 и 330–370 нм, характерных для МАУ и БАУ, до полного их нивелирования при степенях выгорания 50% и более для смесевых растворителей, 75% и более для растворителей нефтяного происхождения. При значительной степени выгорания (99%) спектры флуоресценции органических растворителей обладают малой информативностью в связи с наличием в них только пиков, характерных для ПАУ, за исключением растворителей 646, РКБ-1 и уайт-спирита, в спектрах флуоресценции которых присутствуют максимумы ТАУ.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Шеков, А.А. Исследование нативных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии / А.А. Шеков, В.С. Зырянов, К.Л. Кузнецов // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. 2014. № 1 (68). С. 59–68.

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

3. Галишев, М.А. Обнаружение и экспертное исследование остатков горючих жидкостей – средств поджога / М.А. Галишев, И.Д. Чешко // Пожаровзрывобезопасность. 2004. Т. 13. № 3. С. 63–71.