

# THE INFLUENCE OF SELECTED FIRE-FIGHTING SUBSTANCES ON THE DETECTION AND IDENTIFICATION OF TRACES OF FLAMMABLE LIQUIDS IN FIRE DEBRIS SAMPLES

Rafał BORUSIEWICZ

*The Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow*

**ABSTRACT:** A series of experiments was carried out in order to study whether various fire-fighting substances influenced the detection of traces of accelerants in samples taken from a fire scene. The experiments consisted in the following: piles made up of typical flat furnishing materials were set on fire by means of a specific flammable liquid and then extinguished by a defined fire-fighting agent. Samples recovered from the fire scene were then subjected to chromatographic analysis. The obtained results suggest that the application of extinguishing foam is linked to the introduction of substances into the samples which might be detected in the process of analysis. The presence of these compounds does not hinder the identification of the accelerant, provided the person conducting the analysis knows how to interpret the obtained results correctly.

**KEY WORDS:** Fire debris; Accelerants; Chromatography; Passive adsorption.

*Problems of Forensic Sciences, vol. LII, 2002, 100–107*

*Received 13 November 2002; accepted 20 December 2002*

## INTRODUCTION

After a fire has been extinguished, the fire scene is subjected to careful analysis, and in cases where arson is suspected, samples for laboratory analysis are recovered from the place that is considered to be the probable source of the fire. Usually, such examinations are limited to a search for traces of flammable liquids which are commonly used as accelerants [6]. Although the problem of analysis of fire debris is not a new issue [1], the detection and identification of flammable liquids still remains a challenge. Difficulties arise because there are many different commercially available agents that can be used to light fires, most of which are multi-component mixtures. In the course of a fire, compounds contained in those mixtures evaporate to a different extent, and some of them undergo thermal decomposition [3, 5, 6, 7]. Burnt materials may also undergo pyrolysis, which results in the presence of numerous interferences in the sample, making analysis more difficult. An ad-

ditional factor that may influence the effectiveness of detection of accelerants is the use of various fire-fighting agents, and thus introduction of additional substances to the analysed material [4]. The aim of the presented research was to determine the influence of fire-fighting agents on the possibility of detection and identification of potential accelerants.

## EXPERIMENTAL

### Apparatus

Equipment by Perkin Elmer was used in the research:

- an Auto System XL gas chromatograph coupled with a Turbo Mass Gold mass spectrometer and equipped with an Elite 1 capillary column with an inner diameter of 0.25 mm, film of the stationary phase of 1 $\mu$ m thickness, and a length of 30 metres;
- automated thermal desorber – ATD Turbo Matrix with a module enabling focusing of analytes on a “cold trap” and a set of suitable pipes made of stainless steel, containing a Tenax TA (poly-oxide 2.6 diphenyl-phenylene).

Helium was used as a carrier gas, regulating its pressure in order to achieve the following flow values: the flow of carrier gas during thermodesorption – 30 cm<sup>3</sup>/min, the flow of gas diluting the carrier gas after thermodesorption from the cold trap (outlet split) – 30 cm<sup>3</sup>/min, the flow of gas diluting the carrier gas after thermodesorption from the adsorbent (inlet split) – 7.8 cm<sup>3</sup>/min. The temperature of the transfer line was 250°C, and the temperature of the detector was 300°C.

The chromatographic analysis was conducted according to the following temperature programme: initial temperature: 30°C maintained for three minutes; increase 5°C/min to 120°C, increase 15°C/min to 270°C; final temperature: 270°C maintained for 7.5 min.

### Materials and methods

During the research, a universal solvent made by Dragon (accelerants class 3 according to ASTM) and diesel oil (class 5 according to ASTM) from the local petrol station were used as accelerants. Piles were set on fire, consisting of typical materials used for flat furnishings, including wood, varnished wood, chipboard, plastics (polystyrene, polyethylene, polypropylene), carpet, and PVC linoleum. The content of the burnt piles was the same. The conditions of burning were also the same. The piles were extinguished when the fire started going out by itself. The influence of the most frequently used fire extinguishing agents was studied: extinguishing foam

obtained by the application of Deteor foam agent, a powder extinguisher and a snow extinguisher. Reference samples were obtained by taking material from piles where the fire was extinguished by cutting off the supply of oxygen. In order to assess the influence of a given fire extinguishing agent, two piles were set on fire: one by means of a solvent and the other by means of diesel oil, and were extinguished by a specific fire extinguishing agent. After the fire was extinguished, 3 samples were collected from each pile, and placed into appropriate, clean, airtight jars. Information about the influence of a given fire-fighting agent in relation to a specific accelerant could thus be gained from analysis of the three samples. The samples were analysed in accordance with a previously established and routinely used procedure, which involves concentrating analytes that are passing into the head-space, by passive adsorption on the Tenax TA [5].

The procedure is as follows: steel pipes containing the adsorbent are inserted into jars containing the samples; the jars are tightly closed and thermostated for 16 hours at a temperature of 60°C. After cooling off, the pipes are placed on the thermodesorber, in which the adsorbent is subjected to a temperature of 325°C. The analytes, released by thermo-desorption, pass to the chromatographic column, where they are separated and, as separate compounds, reach the mass spectrometer, which functions as a detector. Identification of particular substances is achieved on the basis of analysis of the obtained mass spectrum, and the accelerant (which is usually a multi-component mixture) is identified through comparison of the obtained chromatogram with standard chromatograms, previously registered and stored in the computer database.

## RESULTS

The obtained results showed that, among the studied extinguishing agents, only the use of extinguishing foam causes the introduction (into the sample) of organic compounds which can be detected in the process of analysis. This is illustrated by chromatograms presented in Figure 1: a standard chromatogram of diesel oil, a chromatogram obtained as a result of the analysis of a sample originating from a pile ignited by diesel oil and put out by extinguishing foam, and a standard chromatogram of Deteor foam generating agent.

The compounds comprising the foam generating agent yield characteristic, distinct peaks on the chromatogram.

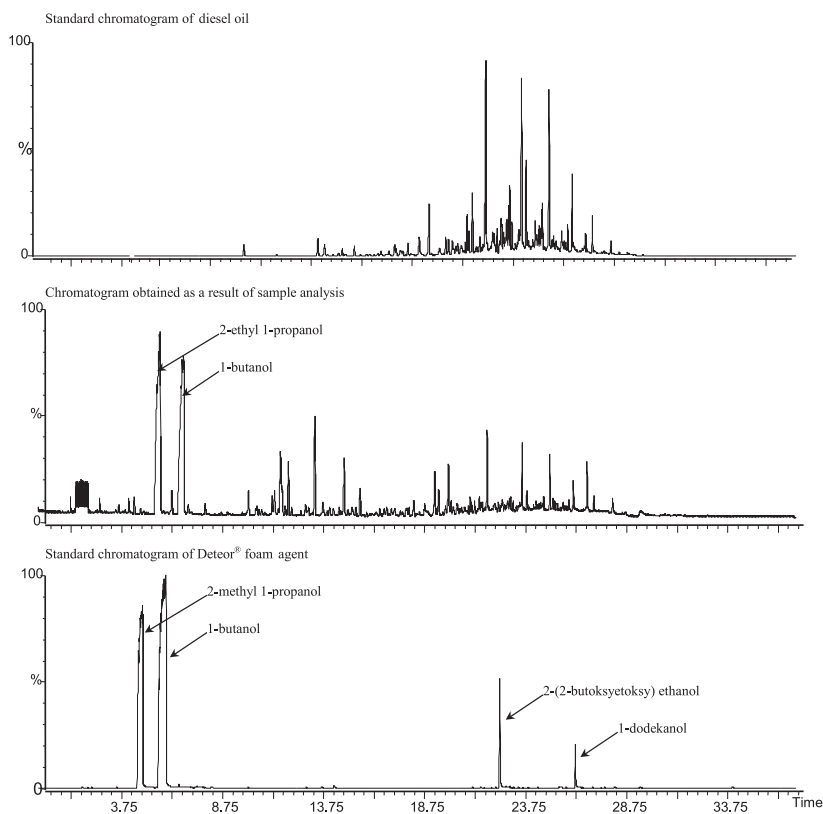


Fig. 1. A standard chromatogram of diesel oil; chromatogram obtained as a result of the analysis of a sample originating from a pile ignited by means of diesel oil and put out by means of extinguishing foam, and a standard chromatogram of Deteor<sup>®</sup> foam agent.

## CONCLUSIONS

Analysis of samples originating from the simulated fires, which were put out by various fire-fighting agents, shows that only one of the examined agents – the foam produced by Deteor foam agent – causes the introduction of substances into the sample which can be detected in the process of analysis. Their presence does not hinder the identification of the accelerant, provided that the person responsible for the analysis is aware of the fact that the use of foam is linked to the introduction of these additional substances, and that s/he can identify the signals coming from them on the chromatogram. Otherwise identification of the accelerant might prove to be difficult, especially if the characteristic chromatogram picture for a given accelerant has been distorted by complete evaporation of more volatile components of the accelerant and by the presence of the products of pyrolysis. A wrong

identification might be made, or the accelerant might be correctly identified but the compounds originating from the fire-fighting agent might be wrongly identified as the accelerant's impurities or admixtures. In the latter case, a comparative analysis with liquid secured from the suspect will lead to the wrong conclusion that they are two different mixtures. The research carried out showed that the kind of agent used to extinguish a fire was not the decisive factor in the detection of traces of accelerants. Observations made in the course of the described experiments and analyses indicate, however, that the speed of the fire-fighting action, i.e. the time between igniting and putting out the fire, certainly constitutes such a factor. This factor is particularly important in the case of a mixture of volatile compounds (solvents, petrol), but sufficiently speedy fire-fighting action is also a prerequisite for successful analysis in the case of mixtures of compounds with high boiling points (kerosene, diesel oil or engine oils).

#### Acknowledgements:

The author extends his sincere thanks to the management and employees of the Institute of Forensic Research in Cracow for making available equipment and materials, and for help given, without which these examinations would not have been possible.

#### References:

1. Borusiewicz R., Fire debris analysis – A survey of techniques used for accelerants isolation and concentration, *Problems of Forensic Sciences* 2002, vol. 50, pp. 44–63.
2. Borusiewicz R., Zięba-Palus J., Zadora G., Application of head-space analysis with passive adsorption to the chromatographic detection and identification of accelerants in the ATD-GC-FID system, *Problems of Forensic Sciences* 2002, vol. 51, pp. 87–105.
3. Cavanagh K., du Pasquier E., Lennard C., Background interference from car carpets – the evidential value of petrol residues in cases of suspected vehicle arson, *Forensic Science International* 2002, vol. 125, pp. 22–36.
4. Coulson S. A., Morgan-Smith R. K., Noble D., The effect of compressed air foam on the detection of hydrocarbon fuels in fire debris samples, *Science & Justice* 2000, vol. 40, pp. 257–260.
5. Dehaan J. D., Bonarrius K., Pyrolysis product of structure fires, *Journal of the Forensic Science Society* 1998, vol. 28, pp. 299–309.
6. Forensic science, handbook of analytical separations, vol. 2, Bogusz M. J. [ed.], Elsevier Science B.V., Amsterdam 2000.
7. Lennard C. J., Rochaix T., Margot P., A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants, *Science & Justice* 1995, vol. 35, pp. 19–30.

# WPLYW WYBRANYCH ŚRODKÓW GAŚNICZYCH NA MOŻLIWOŚĆ DETEKCJI I IDENTYFIKACJI ŚLADÓW PŁYNÓW ŁATWOPALNYCH W PRÓBKACH POPOŻAROWYCH

Rafał BORUSIEWICZ

## WPROWADZENIE

Po ugaszeniu pożaru pogorzeliśko poddaje się dokładnym oględzinom, a w przypadkach, kiedy istnieje podejrzenie, że pożar był następstwem podpalenia, z miejsca wytypowanego jako prawdopodobne ognisko pożaru pobiera się próbki do badań laboratoryjnych. Badania te zwykle ograniczają się do poszukiwania śladów płynów łatwopalnych, które są najczęściej używanymi środkami podpalającymi [6]. Choć problem analizy pozostałości po pożarach nie jest zagadnieniem nowym [1], to wykrycie i identyfikacja płynów łatwopalnych wciąż stanowi niełatwe wyzwanie. Trudności wynikają z faktu, że w sprzedaży dostępnych jest wiele różnych środków, którymi można się posłużyć do rozniecenia ognia, przy czym większość z nich to wieloskładnikowe mieszaniny. Podczas pożaru związki wchodzące w skład tych mieszanin odparowują w różnym stopniu, a niektóre z nich ulegają rozkładowi termicznemu [3, 5, 6, 7]. Pirolizie podlegać mogą także spalane materiały, czego efektem jest obecność w próbce licznych interferentów utrudniających analizę. Dodatkowym czynnikiem mogącym wpływać na efektywność detekcji środków podpalających jest stosowanie różnego rodzaju środków gaśniczych, a przez to wprowadzanie dodatkowych substancji do analizowanego materiału [4]. Celem prezentowanych badań było określenie wpływu środków gaśniczych stosowanych do gaszenia pożaru na możliwość detekcji i identyfikacji potencjalnych środków zapalających.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura

W badaniach wykorzystano sprzęt firmy Perkin Elmer:

- chromatograf gazowy AutoSystem XL sprzężony ze spektrometrem mas TurboMass Gold i wyposażony w kolumnę kapilarną Elite 1 o średnicy wewnętrznej 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 1  $\mu\text{m}$  i długości 30 m;
- automatyczny desorber termiczny (ang. automated thermal desorber – ATD) TurboMatrix z modułem umożliwiającym ogniskowanie analitów na „zimnej pułapce” i zestawem odpowiednich rurek ze stali nierdzewnej zawierających złożo adsorbentu Tenax TA (politlenek 2,6-difenylo- -fenylenowy).

Jako gazu nośnego używano helu, regulując jego ciśnienie tak, by uzyskać następujące wartości przepływów: przepływ gazu nośnego podczas termodesorpcji – 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ , przepływ gazu rozcieńczającego gaz nośny po termodesorpcji z „zimnej pułapki” (ang. outlet split) – 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ , przepływ gazu rozcieńczającego gaz nośny

po termodesorpcji ze złoża adsorbentu (ang. inlet split) – 7,8 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura linii transferowej wynosiła 250°C, a temperatura detektora 300°C.

Analizę chromatograficzną prowadzono z wykorzystaniem następującego programu temperaturowego: temperatura początkowa 30°C utrzymywana przez 3 min; przyrost 5°C/min do 120°C; przyrost 15°C/min do 270°C; temperatura końcowa 270°C utrzymywana przez 7,5 min.

### **Materiały i metodyka badań**

W badaniach jako środków podpalających używano rozpuszczalnika uniwersalnego firmy Dragon (3 klasa środków podpalających wg American Society for Testing and Materials – ASTM) i oleju napędowego (klasa 5 wg ASTM) pochodzącego z lokalnej stacji benzynowej. Podpalano stosy składające się z materiałów typowych dla wyposażenia mieszkań, a więc z drewna, drewna lakierowanego, płyty meblowej, tworzyw sztucznych (polistyren, polietylen, polipropylen), dywanowej wykładziny podłogowej i wykładziny PCV. Skład podpalanych stosów był jednakowy. Jednakowe były także warunki spalania. Stosy dogaszano, kiedy ogień zaczynał samorzutnie przygasać. Badano wpływ najczęściej stosowanych środków gaśniczych: piany gaśniczej uzyskanej z zastosowaniem środka pianotwórczego Deteor, gaśnicy proszkowej oraz gaśnicy śniegowej. Próbki odniesienia uzyskano, pobierając materiał ze stosów dogaszonych przez odcięcie dopływu powietrza. Aby zbadać wpływ danego środka gaśniczego, podpalano dwa stosy – jeden przy pomocy rozpuszczalnika, a drugi używając oleju napędowego i dogaszano je określonym środkiem gaśniczym. Po ugaszeniu ognia z każdego ze stosów pobierano po 3 próbki do odpowiednio oczyszczonych, szczelnych słoików typu „twist”. Informacje o wpływie danego środka gaśniczego w odniesieniu do określonego płynu łatwopalnego pochodzą zatem z analizy trzech próbek. Próbki analizowano zgodnie z opracowaną wcześniej i rutynowo używaną procedurą, stosując zateżanie analizów przechodzących do fazy nadpowierzchniowej na adsorbencie Tenax TA [5].

Sposób postępowania przedstawia się zatem następująco: do słoików zawierających próbki wkłada się stalowe rurki zawierające złożo adsorbentu, słoje szczelnie zamyka i termostatuje przez 16 godzin w temperaturze 60°C. Po ostygnięciu rurki umieszcza się w podajniku termodesorbera, w którym adsorbent jest poddawany działaniu temperatury 325°C. Uwolnione w wyniku termodesorpcji anality trafiają na kolumnę chromatograficzną, gdzie rozdzielają się i jako pojedyncze związki osiągają pełniący funkcję detektora spektrometr mas. Identyfikacji poszczególnych substancji dokonuje się na podstawie analizy uzyskanego widma masowego, a środek łatwopalny (który jest zwykle wieloskładnikową mieszaniną) jest identyfikowany poprzez porównanie otrzymanego chromatogramu z zarejestrowanymi wcześniej i zgromadzonymi w komputerowej bazie danych chromatogramami wzorcowymi.

### **WYNIKI**

Uzyskane wyniki dowiodły, że spośród badanych środków gaśniczych jedynie użycie piany gaśniczej powoduje wprowadzenie do próbki związków organicznych, które mogą być wykryte w procesie analizy. Świadczą o tym przykładowe chromato-

gramy przedstawione na rycinie 1: chromatogram wzorcowy oleju napędowego, chromatogram uzyskany w wyniku analizy próbki pochodzącej ze stosu podpalonego olejem napędowym i ugaszonego pianą gaśniczą oraz chromatogram wzorcowy środka pianotwórczego Deteor.

Związki wchodzące w skład środka pianotwórczego dają na chromatogramie wyraźne, charakterystyczne piki.

## WNIOSKI

Analiza próbek pochodzących z symulowanych pożarów, które gaszono różnymi środkami gaśniczymi wskazuje, że tylko jeden z badanych środków gaśniczych – piana gaśnicza uzyskiwana przy pomocy środka pianotwórczego Deteor – powoduje wprowadzenie do próbek substancji, które mogą być wykryte w procesie analizy. Ich obecność nie utrudnia identyfikacji środka łatwopalnego, jeśli tylko osoba prowadząca analizę ma świadomość, że użycie piany gaśniczej wiąże się z wprowadzeniem tych dodatkowych substancji i potrafi zidentyfikować na chromatogramie pochodzące od nich sygnały. W przeciwnym wypadku identyfikacja środka podpalającego może być trudna, szczególnie jeśli charakterystyczny dla danego środka zapalającego wygląd chromatogramu zostanie zniekształcony przez całkowite odparowanie bardziej lotnych składników płynu łatwopalnego i obecność produktów pirolizy. Prowadzący analizę może dokonać błędnej identyfikacji lub też właściwie zidentyfikować płyn łatwopalny, a pochodzące ze środka gaśniczego związki uznać za jego zanieczyszczenia lub domieszki. W tym drugim przypadku analiza porównawcza z płynem zabezpieczonym u podejrzanego prowadzić będzie do błędnego wniosku, że są to dwie różne mieszaniny.

Prowadzone badania wykazały, że rodzaj środka użytego do ugaszenia pożaru nie jest czynnikiem decydującym o możliwości wykrycia śladów środków zapalających. Obserwacje zebrane podczas prowadzenia opisanych eksperymentów i analiz wskazują natomiast, że czynnikiem takim jest z całą pewnością szybkość akcji gaśniczej, tj. czas, jaki upływa od momentu podpalenia do ugaszenia pożaru. Czynnikiem ten jest szczególnie istotny w przypadku mieszanin związków lotnych (rozpuszczalniki, benzyna), ale dostatecznie szybka akcja gaśnicza warunkuje powodzenie analizy również w przypadku mieszaniny związków wysokowrzących (nafta, olej napędowy czy oleje silnikowe).

### Podziękowania:

Autor serdecznie dziękuje kierownictwu i pracownikom Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie za udostępnienie sprzętu, materiałów oraz pomoc, dzięki której możliwe było przeprowadzenie zaprezentowanych badań.