

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ



КАФЕДРА  
КРИМИНАЛИСТИКИ И  
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



## КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

**Тема № 9. Лекция. «Криминалистическое исследование нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов, спиртосодержащих жидкостей, парфюмерно-косметических изделий».**



# Литература

## Основная литература

1. Григорович, В. Л. Общая теория криминалистики и криминалистическая техника: курс лекций / В. Л. Григорович. — Минск : ТетраСистемс, Тетралит, 2014. — 304 с. — ISBN 978-985-7081-23-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/28156.html>
2. Криминалистика учебник / Россинская Е.Р. М.: Норма: ИНФРА-М, 2012 – 464 с.

### **Режим доступа:**

<http://elib.igps.ru/?15&type=card&cid=ALSFR-190e5e85-b894-49e3-8191-4a29b1c9d704&remote=false>

### **Дополнительная литература:**

Диагностика и идентификация горючих жидкостей при исследовании объектов пожарно-технической экспертизы [Текст] : учебное пособие :

[гриф МЧС] / М. Ю. Принцева [и др.] ; ред. Э. Н. Чижиков, 2017.-148с **Режим**

**доступа:** <http://elib.igps.ru/?32&type=card&cid=ALSFR-c3f56aa6-61aa-4e5c-a724-8b668e3c26d6&remote=false>



## Учебные вопросы:

1. Классификация товарных нефтепродуктов, ГСМ, спиртосодержащих пищевых и парфюмерно-косметических жидкости.
2. Обнаружение и предварительная диагностика следов горючих жидкостей на месте происшествия. Изъятие, упаковка и подготовка к анализу следов горючих жидкостей на объектах носителях.
3. Инструментальные методы исследования нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов, спиртосодержащих жидкостей, парфюмерно-косметических изделий в криминалистической экспертизе



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРИ МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



# **Учебный вопрос №1**

## **Классификация товарных нефтепродуктов, ГСМ, спиртосодержащих пищевых и парфюмерно-косметических жидкости.**



**Источником получения НП и ГСМ в большинстве случаев является нефть, которая представляет собой жидкость от желтого до черного цвета с характерным запахом, легче воды.**

**Нефть в основном состоит из углеводородов с небольшим количеством неуглеводородных компонентов, содержащихся в смолистой части нефти.**



**Различают классификации товарных НП, ГСМ, спиртосодержащих пищевых и парфюмерно-косметических жидкостей:**

- **по составу,**
- **по физическим свойствам,**
- **по химическим свойствам,**
- **по технологическим показателям,**
- **по эксплуатационным свойствам.**



## Товарные нефтепродукты

### Моторные топлива

Моторные бензины

Топлива для ВРД

Дизельные топлива

### Технические жидкости нефтяного ряда

Нефтяные растворители (нефрасы)

Осветительный керосин

Индивидуальные вещества







## **В зависимости от марки автомобильные бензины готовят на основе**

- бензинов прямой перегонки,
- каталитического риформинга, каталитического крекинга и гидрокрекинга,
- изомеризации прямогонных фракций, алкилирования,
- ароматизации

Базовым компонентом автомобильных бензинов являются бензины каталитического риформинга или каталитического крекинга.



**Октановое число** — показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива (способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии) для двигателей внутреннего сгорания.

Число равно содержанию (в процентах по объёму) изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с нормальным гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытаний.



## **Топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД)**

прямогонная керосиновая фракция малосернистых нефтей и фракция каталитического крекинга (130-280 °С).

содержит малое количество ароматических соединений и смол, способствующих нагарообразованию.

**Керосины осветительные** применяют для осветительных и калильных ламп, в керосинках и керогазах, а также в керосинорезах (аппараты для резки металла). Марки керосинов различаются по высоте не коптящего пламени (КО-40, КО-60).



Дизельное топливо получают смешением керосино-газойлевых фракций (180 - 360 °С) прямой перегонки нефти и каталитического крекинга.

В составе ДТ преобладают нормальные алканы, обладающие высокой детонационной способностью.



## **Нефтяные растворители.**

Общим наименованием **нефрасы** заменены все прежние названия растворителей нефтяного ряда (уайт-спирит, сольвент нефтяной, петролейный эфир, калоша).

Подразделяют на низкокипящие (бензиновые), выкипающие при температуре до 150 °С (индекс Б), и высококипящие (керосиновые), выкипающие при температуре более 150 °С (индекс К).

Некоторые классификационные показатели моторных топлив и нефрасов совпадают (фракционный состав) поэтому может возникнуть неопределенность в диагностике.



## Растворители не нефтяного ряда.

1. Индивидуальные вещества, применяемые при поджогах - спирты, кетоны и эфиры.
2. Различные номерные растворители на основе толуола, ксилола, спиртов, кетонов, сложных эфиров и др. (645, 646, 648, 649, Р-4, Р-5, РЭ-1В, Р-24 651, РС-2 и др.),
3. Технические жидкости - лаки, краски, эмали и прочие составы (пятновыводители, освежители воздуха и т. д.). В таких составах присутствует до 80 % растворителя (бутилацетат, этилацетат, ацетон, бутанол, этанол, толуол, ксилол).
4. Парфюмерно-косметические и пищевые продукты на основе этанола (одеколоны, духи, настойки и др.), а также сложных эфиров и кетонов (жидкости для снятия лака и др.).



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



## **Учебный вопрос №2.**

**Обнаружение и предварительная диагностика следов горючих жидкостей на месте происшествия. Изъятие, упаковка и подготовка к анализу следов горючих жидкостей на объектах носителях.**



# Обнаружение ЛВЖ и ГЖ

- 1. Органолептический (по запаху, цвету)**
  - обонянием можно обнаружить бензин при концентрации 0,005 мг/л
  - тяжелое топливо и сырые нефти обнаруживаются по запаху при концентрации 0,2-1,0 мг/л
- 2. Химический (линейно-колориметрический) метод с использованием индикаторных трубок**
- 3. Использование газовых анализаторов с фото-ионизационным детектором (ФИД)**



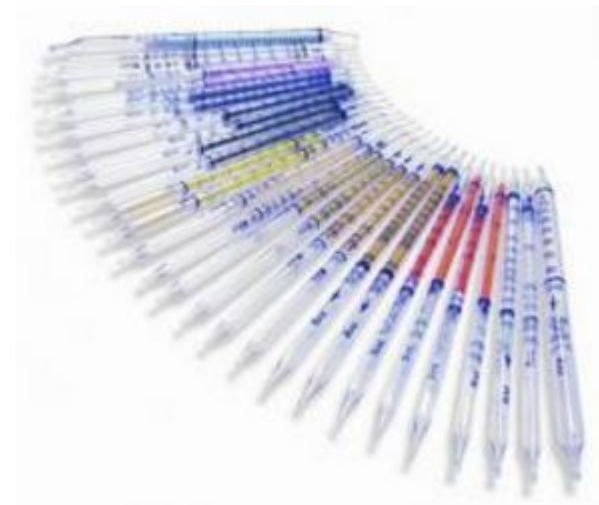


## Применение химического (линейно-колориметрический) метод с использованием индикаторных трубок

Минимально определяемые концентрации отдельных компонентов индикаторными трубками



- индикаторные трубки фирмы «Крисмас+»
  - ацетон –  $100 \text{ мг/м}^3$
  - бензин –  $50 \text{ мг/м}^3$
  - бензол –  $10 \text{ мг/м}^3$
  - гексан –  $10 \text{ мг/м}^3$
  - дизельное топливо –  $250 \text{ мг/м}^3$
- индикаторные трубки фирмы «Dräger»
  - ацетон –  $250 \text{ мг/м}^3$
  - бензол –  $2 \text{ мг/м}^3$
  - гексан –  $350 \text{ мг/м}^3$
  - сумма ароматических УВ –  $400 \text{ мг/м}^3$





## Применение газовых анализаторов с фотоионизационным детектором (ФИД)

### Обнаружение горючих газов и паров газоанализатором с ФИД

Обнаруживаются (потенциал ионизации ниже 10,8 Эв) :

- алифатические углеводороды (от бутана и выше),
- ароматические углеводороды
- альдегиды и кетоны,
- спирты,
- простые и сложные эфиры,
- кислоты,
- олефины,
- амины.





## ОТБОР ПРОБ ЛВЖ (ГЖ)

### Отбор древесины

С обугленных участков отбор не производить  
– состругивать на глубину 1-3 мм

### Отбор тканей

Отбор грунта (отбирать с глубины до 50 мм)

### Отбор сыпучих материалов

(отбирать с глубины до 50 -100 мм)

### Отбор копоти на конструкциях

В труднодоступных местах, а также с неорганических материалов  
– смывать ватным тампоном с растворителем

Небольшие лужицы – собрать шприцем или промокнуть  
фильтровальной бумагой



# УПАКОВКА ОБЪЕКТОВ НОСИТЕЛЕЙ СО СЛЕДАМИ ЛВЖ (ГЖ)

---

## Требования к упаковке

- Химическая чистота
- Химическая инертность (использовать стеклянную, жестяную, полиэтиленовую тару)
- Герметичность
  - Для стекла – притертые пробки, герметичные крышки
  - Для жести – вдавливающиеся крышки
  - Для пластиковых пакетов – запайка или двойная упаковка

**ЗАПРЕЩЕНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ БУМАГУ, КАРТОН,  
РЕЗИНУ**



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



## Учебный вопрос №3.

**Инструментальные методы исследования нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов, спиртосодержащих жидкостей, парфюмерно-косметических изделий в криминалистической экспертизе**



## **Внешний осмотр проб**

- При внешнем осмотре определяют цвет, прозрачность, маслянистость, консистенцию, а также запах, который, как правило, специфичен и может служить одним из признаков ЛВЖ и ГЖ.
- Нефтепродукты различают по цвету, обычно светлые и темные.
- К светлым относятся авиа- и автобензины, бензины-растворители, авиакеросин, осветительные керосины, дизельные топлива,
- к темным – мазут, а также получаемые в результате его перегонки дистиллятные масла и гудрон.
- Также различают нефтепродукты по фазовому состоянию (жидкие, твердые), консистенции (жидкая подвижная, жидкая густая, липкая, мажеобразная, вязкая), прозрачности, запаху.



## Определение плотности

- Плотностью жидкости называется величина, численно равная массе единицы объема этой жидкости [ $\text{г/см}^3$ ].
- В справочной литературе, как правило, приводят значения относительной плотности  $d$ : отношение плотности жидкости к плотности воды.
- Плотность жидкостей определяют ареометром, который погружают в цилиндрический сосуд с исследуемой жидкостью.
- Плотность меньших количеств жидкостей определяют с помощью пикнометров объемом 1-100 мл. Пикнометр заполняют дистиллированной водой и взвешивают. Затем воду выливают, пикнометр сушат, заполняют исследуемой жидкостью и взвешивают.



## Плотность некоторых жидкостей

№ п/п	Наименование жидкости	$d^{20^*}$ , г/см <sup>3</sup>
1	Нефть	0.73 – 1.04
2	Бензины	0.71 – 0.806
3	Керосины	0.775 – 0.823
4	Машинное масло	0.897 – 0.917
5	Ацетон	0.791





## **Определение коэффициента рефракции (преломления) жидкостей**

- **Под рефракцией жидкостей понимают изменение направления световых лучей при переходе из одной среды в другую.**
- **Коэффициент рефракции выражается отношением синуса угла падения к синусу угла преломления или отношением скорости света в первой среде к скорости света во второй среде.**
- **Каждой индивидуальной жидкости соответствует определенный коэффициент рефракции.**
- **По коэффициенту рефракции можно судить о природе исследуемой жидкости, ее чистоте или наличии в ней примесей, а также концентраций растворов.**



## **Определение вязкости жидкости**

**Вязкость – свойство жидкости, благодаря которому в ней при движении возникают силы трения, является основной механической характеристикой смазочных материалов и тяжелых топлив.**

**Вязкость определяют с помощью вискозиметров.**

**На вискозиметрах Энглера определяют условную (по отношению к воде) вязкость и выражают ее в градусах Энглера.**

**Для установления кинематической вязкости используют капиллярные вискозиметры Пинкевича, вязкость выражают в стоксах [СТ] или в сантистоксах [ССТ].**

**Часто в специальной литературе приводят значения динамической вязкости, которая выражается отношением кинематической вязкости жидкости к ее плотности при температуре определения.**

**За единицу динамической вязкости  $[\eta]$  принят пуаз П и сантипуаз сП. Значение вязкости у жидкости возрастает с увеличением молекулярного веса и температуры кипения.**



## **Определение фракционного состава НП**

**Определение фракционного состава НП заключается в разделении смеси веществ или компонентов, имеющих различные температуры кипения.**

**При атмосферной перегонке получают фракции, выкипающие до 350 °С, — светлые дистилляты:**

**до 180 °С — бензиновая**

**140–180 °С — лигроиновая**

**140–220 °С — керосиновая**

**180–350 °С (220–350 °С) — дизельная.**

**Вакуумной дистилляцией получают:**

**350–500 °С — вакуумный газойль**

**более 500 °С — вакуумный остаток (гудрон)**



**Газовая (паровая) фаза горючих жидкостей может быть изъята на месте пожара непосредственно из воздушной среды или путем испарения с поверхности объекта-носителя. Десорбция паровой фазы с объекта-носителя может быть осуществлена и в лабораторных условиях.**

**Другим способом извлечения ЛВЖ, ГЖ с объектов носителей и перевода их аналитически приемлемую форму является метод жидкостной экстракции.**

**Экстракция может отличаться как способом экстрагирования, так и экстрагирующими веществами-растворителями.**

**Определяющее значение при исследовании органических соединений имеет выбор растворителя.**



## **1. Газожидкостная хроматография (ГЖХ).**

**Один из основных методов анализа, позволяет и обнаруживать ЛВЖ (ГЖ), и устанавливать их тип и марку.**

## **2. Молекулярная люминесценция (ЛЮМ).**

**Наиболее чувствительный метод. Позволяет диагностировать исходные и выгоревшие остатки горючих жидкостей.**

## **3. Инфракрасная спектроскопия (ИКС).**

**Позволяет диагностировать остатки нефтепродуктов и других горючих жидкостей, таких как растворители для ЛКП.**



## **Молекулярная люминесценция**

**Среди бензинов наиболее высокую интенсивность люминесценции имеют высокооктановые бензины АИ-95, АИ-98**

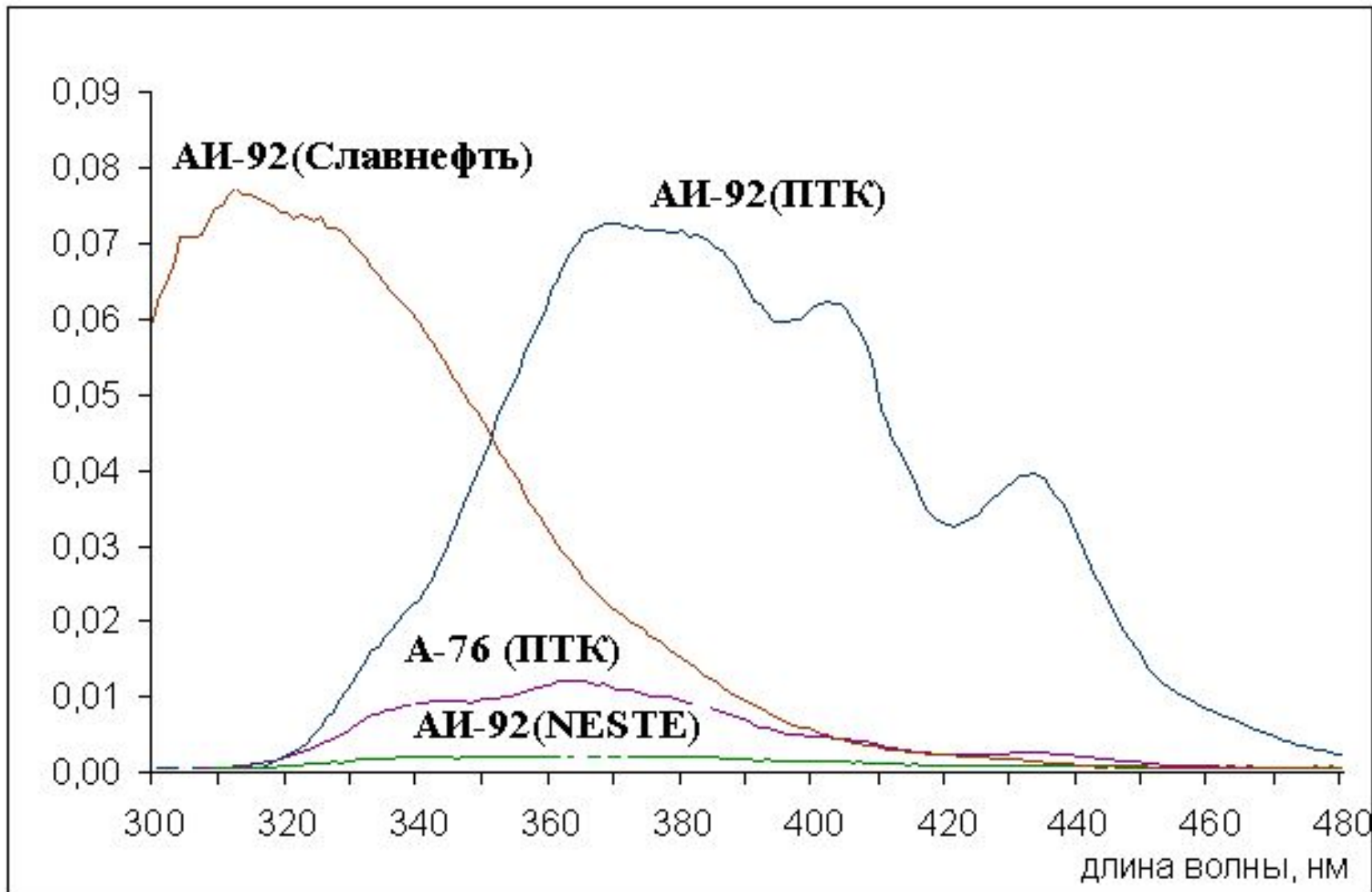
**Бензины, получаемые путем прямой перегонки, не люминесцируют.**

**У авиационных бензинов и различных бензинов-растворителей люминесценция также отсутствует.**

**Бензины на основе алкилата также не люминесцируют**



# Спектры люминесценции автомобильных бензинов





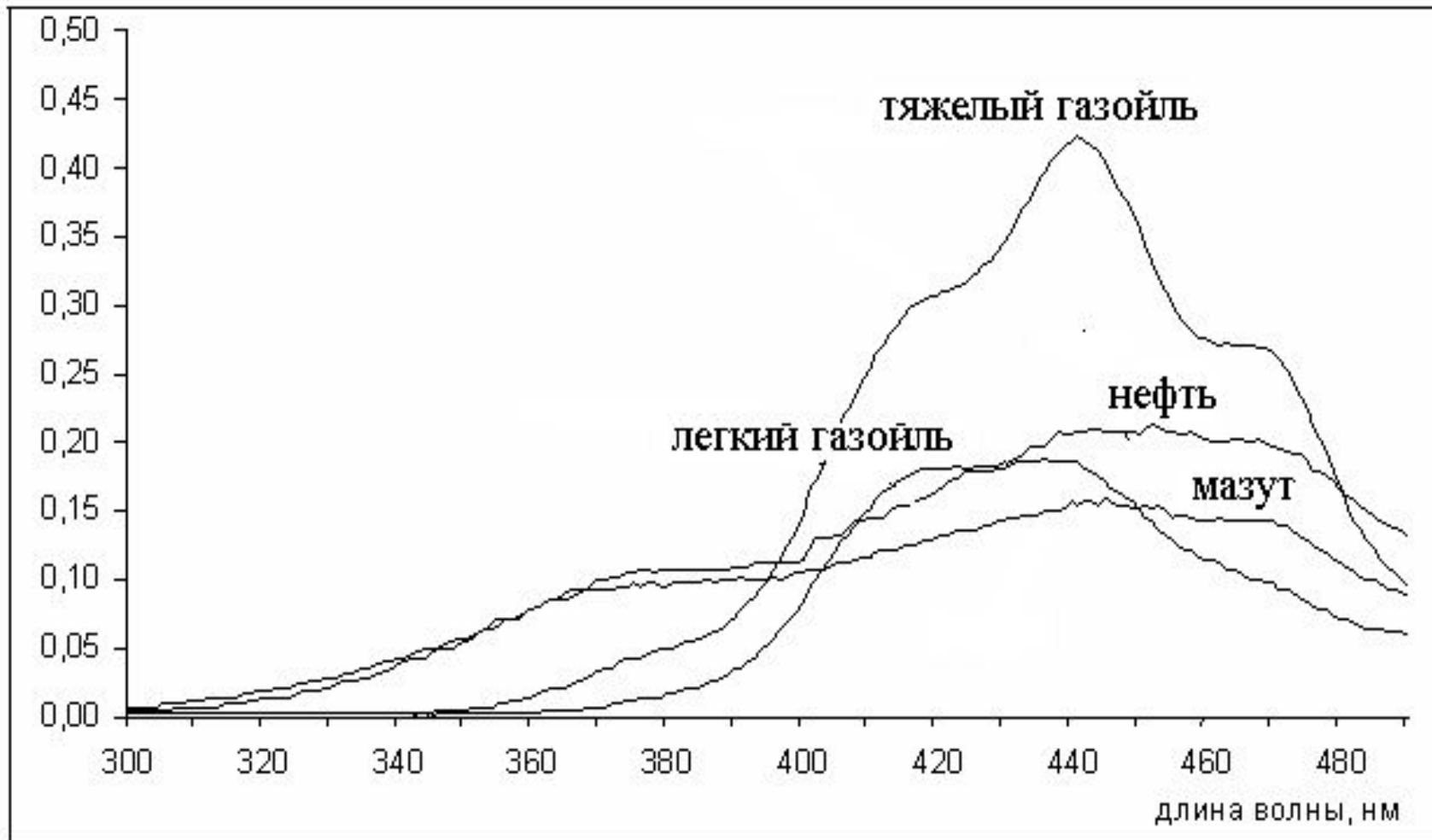
## Люминесценция тяжелых нефтепродуктов и сырой нефти

- **максимум люминесценции:**
- сырой нефти - 440÷480 нм,
- мазута - 410÷470 нм,
- тяжелого газойля - 415÷470 нм с явно выраженным максимумом при 440 нм,
- легкого газойля - 420÷440 нм.
- Интенсивность люминесценции в несколько раз выше, чем у прочих изученных нефтепродуктов.





# Спектры люминесценции нефти и тяжелых нефтепродуктов





# Инфракрасная спектроскопия

## Наиболее важные полосы поглощения нефтей и нефтяных фракций

валентные колебания С-Н связей:

2850÷2960  $\text{см}^{-1}$  СН-связи алкановые;

2920÷2940  $\text{см}^{-1}$  -  $\text{CH}_2$ -метиленовые

2940÷2960  $\text{см}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$ -метильные

деформационные колебания С-Н связей:

1340÷1380  $\text{см}^{-1}$  - СН-связи алкановые

1445÷1485  $\text{см}^{-1}$   $\text{CH}_2$ -метиленовые

1440÷1470  $\text{см}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$ -метильные

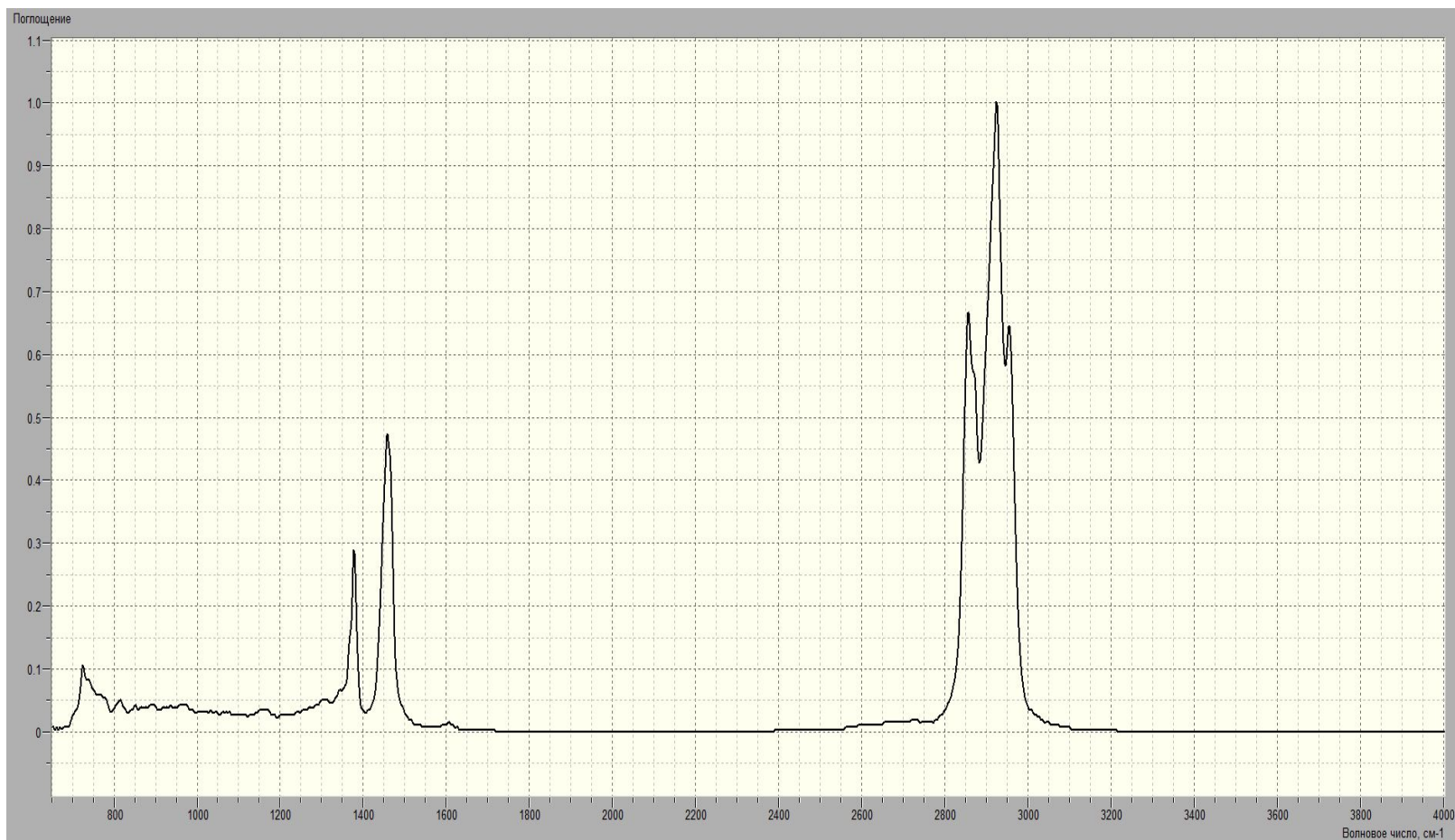


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ

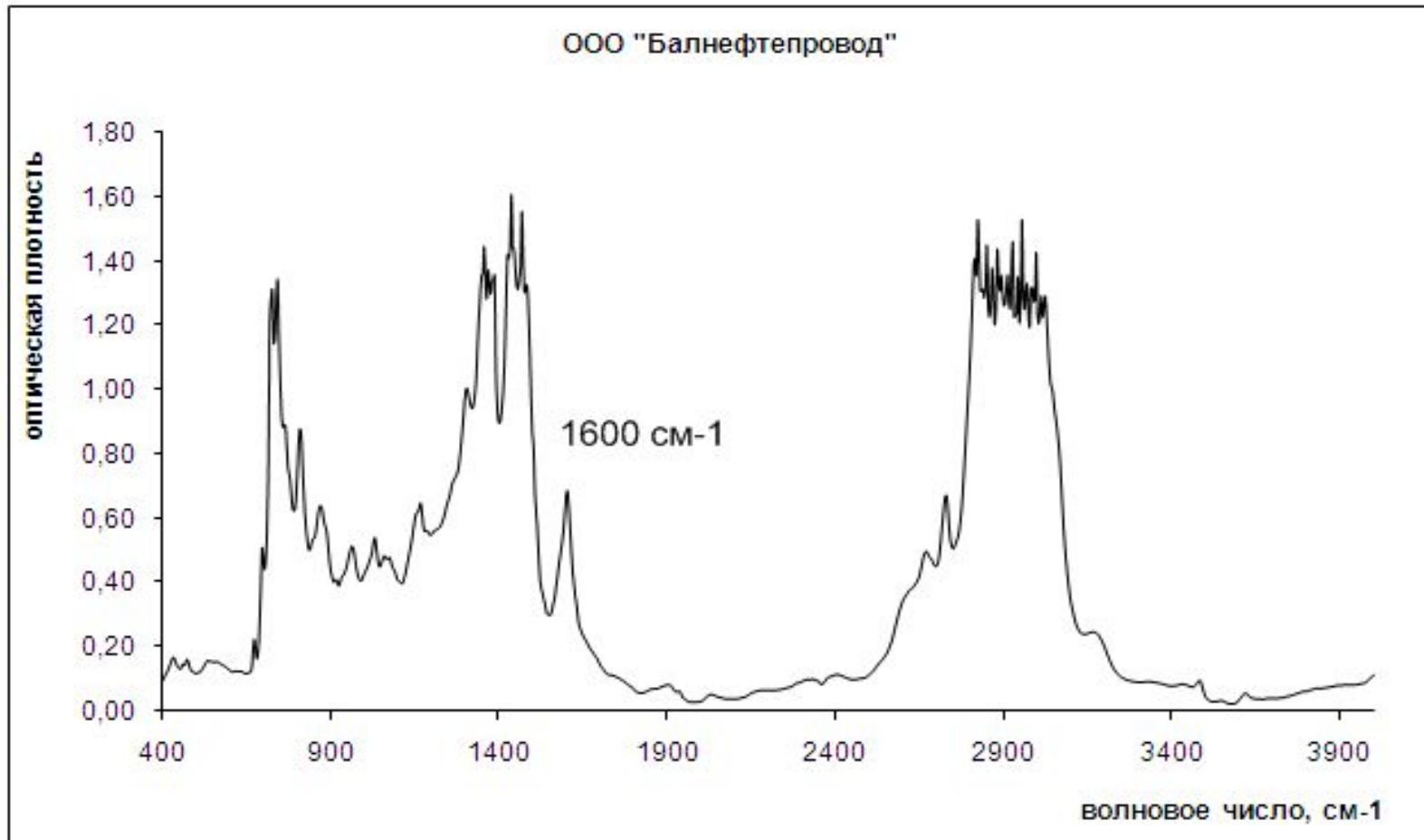


# ИК-спектр автомобильного бензина





## ИК-спектры нефракционированных нефтей имеют сложный характер.





**Наиболее четкими в спектрах нефракционированных нефтей являются полосы поглощения  $1600 \text{ см}^{-1}$  (ароматические структуры) и**

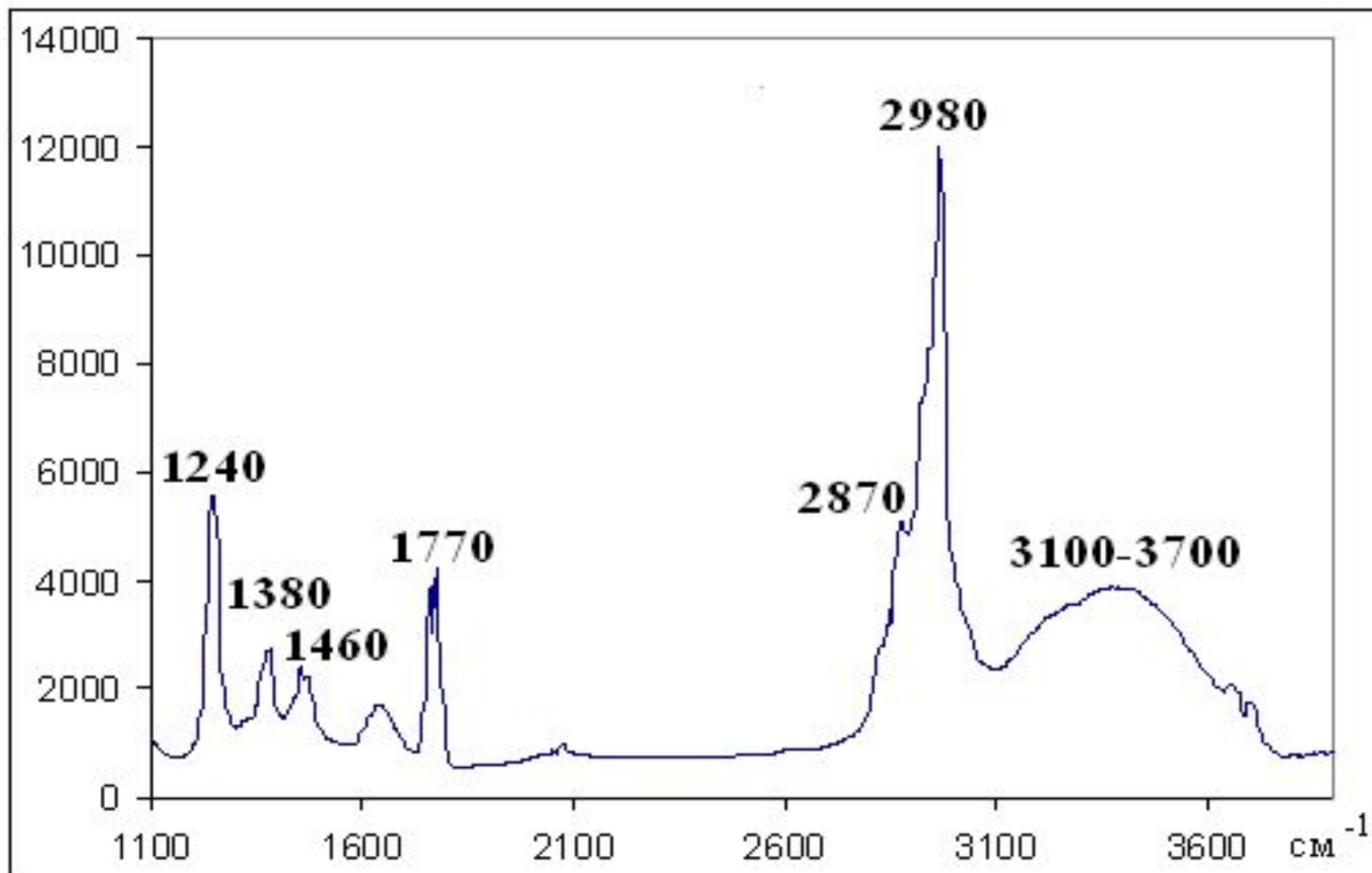
- область  $400 \div 1200 \text{ см}^{-1}$  - область «отпечатков пальцев» или «фингерпринтов».**
- отнесение полос к отдельным связям не всегда оказывается возможным, однако весь набор полос в фингерпринтной области спектра является характеристикой ядерного состава (скелета) молекулы в целом.**



**в спиртосодержащих жидкостях (составные растворители, продукты парфюмерной и пищевой промышленности) отчетливо проявляется широкий максимум  $3100-3700\text{ см}^{-1}$  (ОН-группы спиртового характера)**



## ИК-спектр растворителя № 646





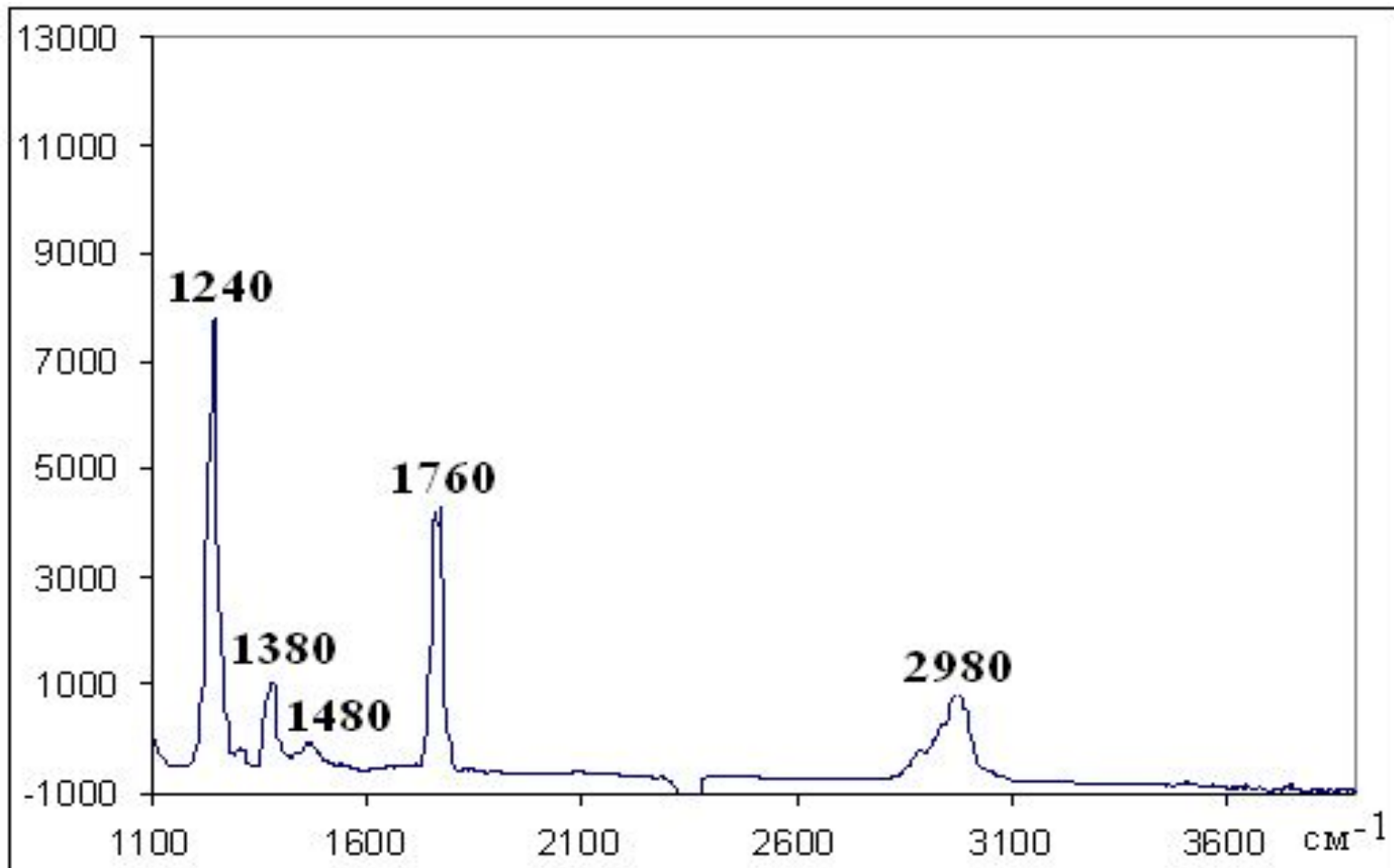
**В спектрах жидкостей, содержащих сложные эфиры карбоновых кислот наиболее интенсивными являются полосы поглощения:**

- **1740÷1770 см<sup>-1</sup>- C=O карбонильная группа;**
- **1120÷1160 см<sup>-1</sup> – алифатические эфиры;**





# ИК-спектр жидкости для снятия лака (основной компонент – этилацетат)





# Газовая хроматография

**На хроматограммах нефтепродуктов всегда выявляется гомологический ряд нормальных алканов в виде характерной «гребенки». По их распределению можно определить фракционный состав:**

**бензинов – от  $\text{HC}_5$  до  $\text{HC}_{10}$**

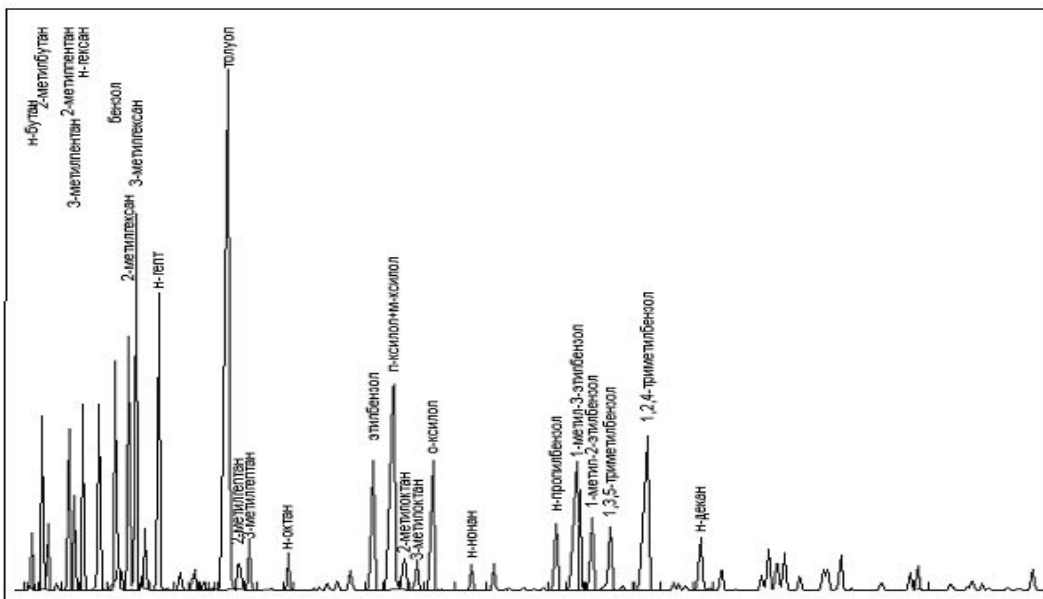
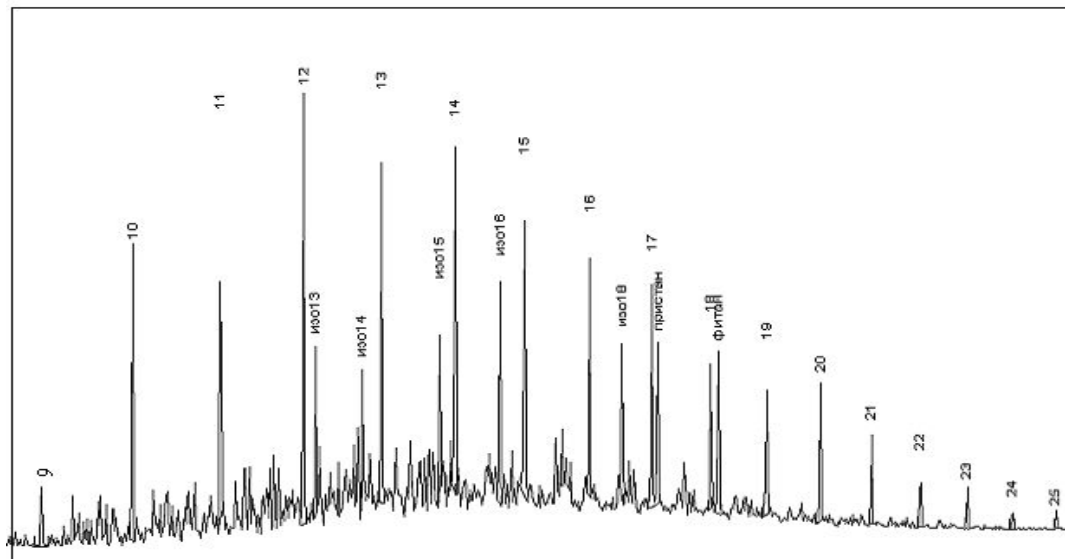
**дизельных топлив – от  $\text{HC}_{10}$  до  $\text{HC}_{20}$**

**На хроматограммах автомобильных бензинов в наибольшем количестве проявляются пики ароматических углеводородов. Основную долю составляют углеводороды толуольно-ксилольной фракции.**

**В низкооктановых бензинах соотношение ароматических и алифатических УВ составляет 0,2 – 0,3; в высокооктановых – этот показатель близок к единице.**



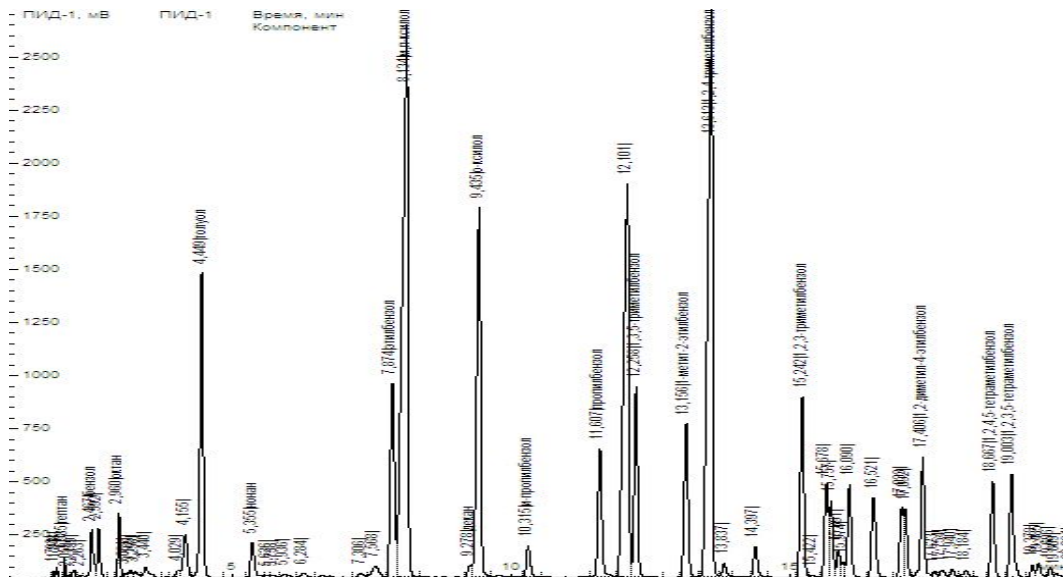
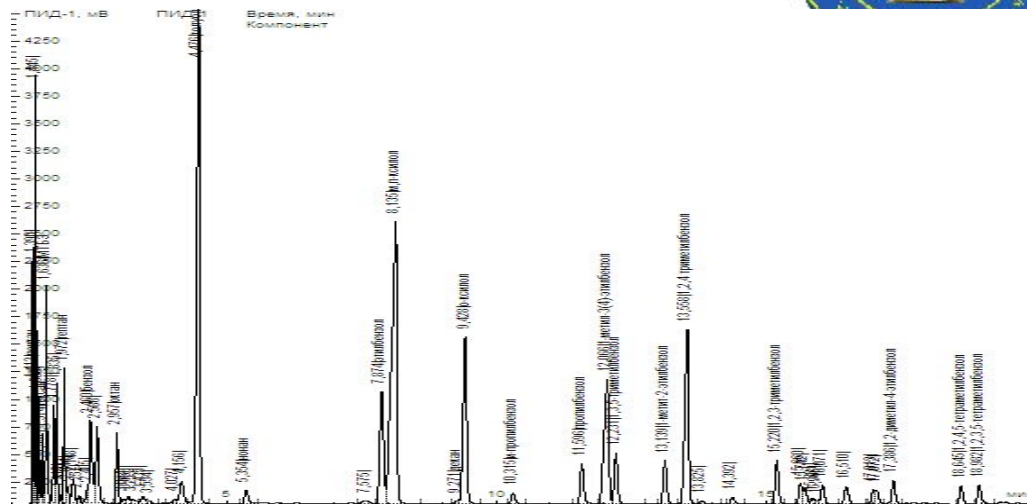
## Хроматограмма дизельного топлива



Хроматограмма  
автомобильного бензина  
AI-92 топливной компании  
«Shell»



### Хроматограмма бензина British Petroleum AI-95



Хроматограмма бензина British Petroleum AI-95. Степень выгорания 75%.



## Самостоятельная работа:

- Исследование функционального состава горючих жидкостей методом инфракрасной спектроскопии.
- Исследование нефтепродуктов методом молекулярной люминесценции.
- Исследование автомобильных топлив и органических растворителей методом газожидкостной хроматографии.