



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 ГПС 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

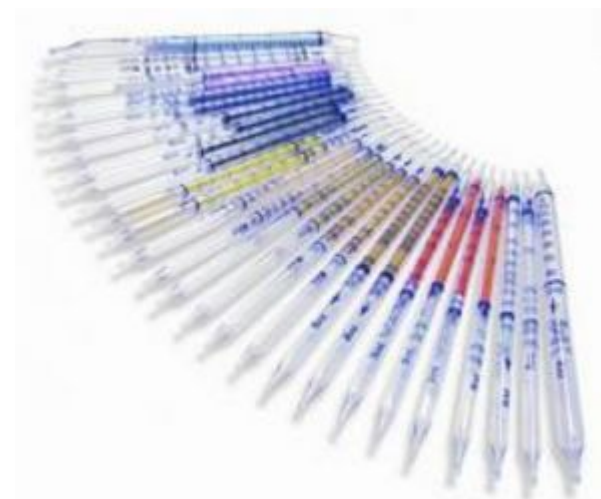
3. Использование газовых анализаторов с фото-ионизационным детектором (ФИД)



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

Минимально определяемые концентрации отдельных компонентов индикаторными трубками

- индикаторные трубки фирмы «Крисмас+»
 - ацетон – 100 мг/м^3
 - бензин – 50 мг/м^3
 - бензол – 10 мг/м^3
 - гексан – 10 мг/м^3
 - дизельное топливо – 250 мг/м^3
- индикаторные трубки фирмы «Dräger»
 - ацетон – 250 мг/м^3
 - бензол – 2 мг/м^3
 - гексан – 350 мг/м^3
 - сумма ароматических УВ – 400 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, мазеобразная, вязкая), прозрачности, запаху.



Определение плотности

- Плотностью жидкости называется величина, численно равная массе единицы объема этой жидкости [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.



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



Плотность некоторых жидкостей

№ п/п	Наименование жидкости	d^{20^*} , г/см ³
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

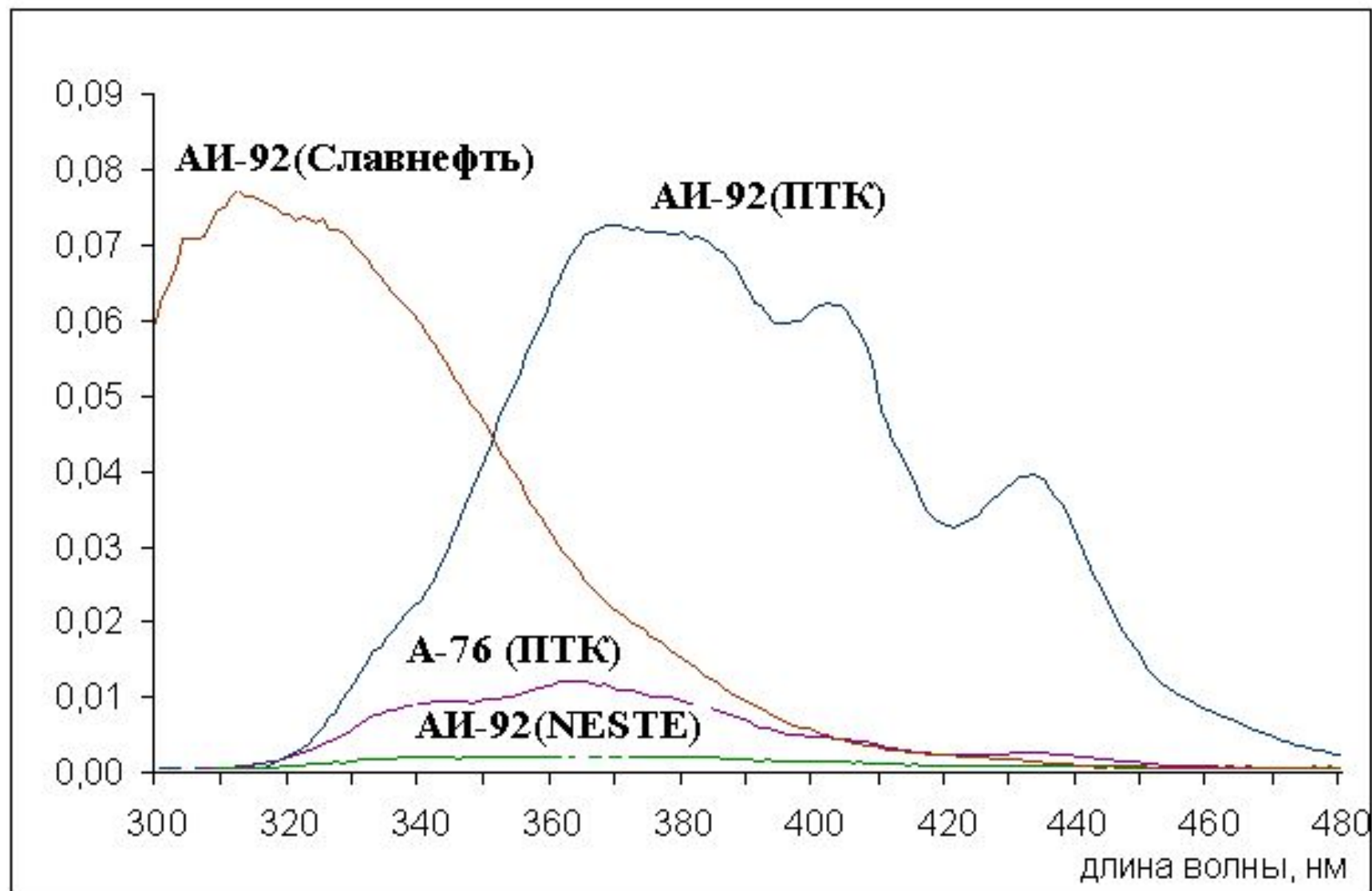
Бензины, получаемые путем прямой перегонки, не люминесцируют.

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 - $440\div 480$ нм,
- мазута - $410\div 470$ нм,
- тяжелого газойля - $415\div 470$ нм с явно выраженным максимумом при 440 нм,
- легкого газойля - $420\div 440$ нм.
- Интенсивность люминесценции в несколько раз выше, чем у прочих изученных нефтепродуктов.

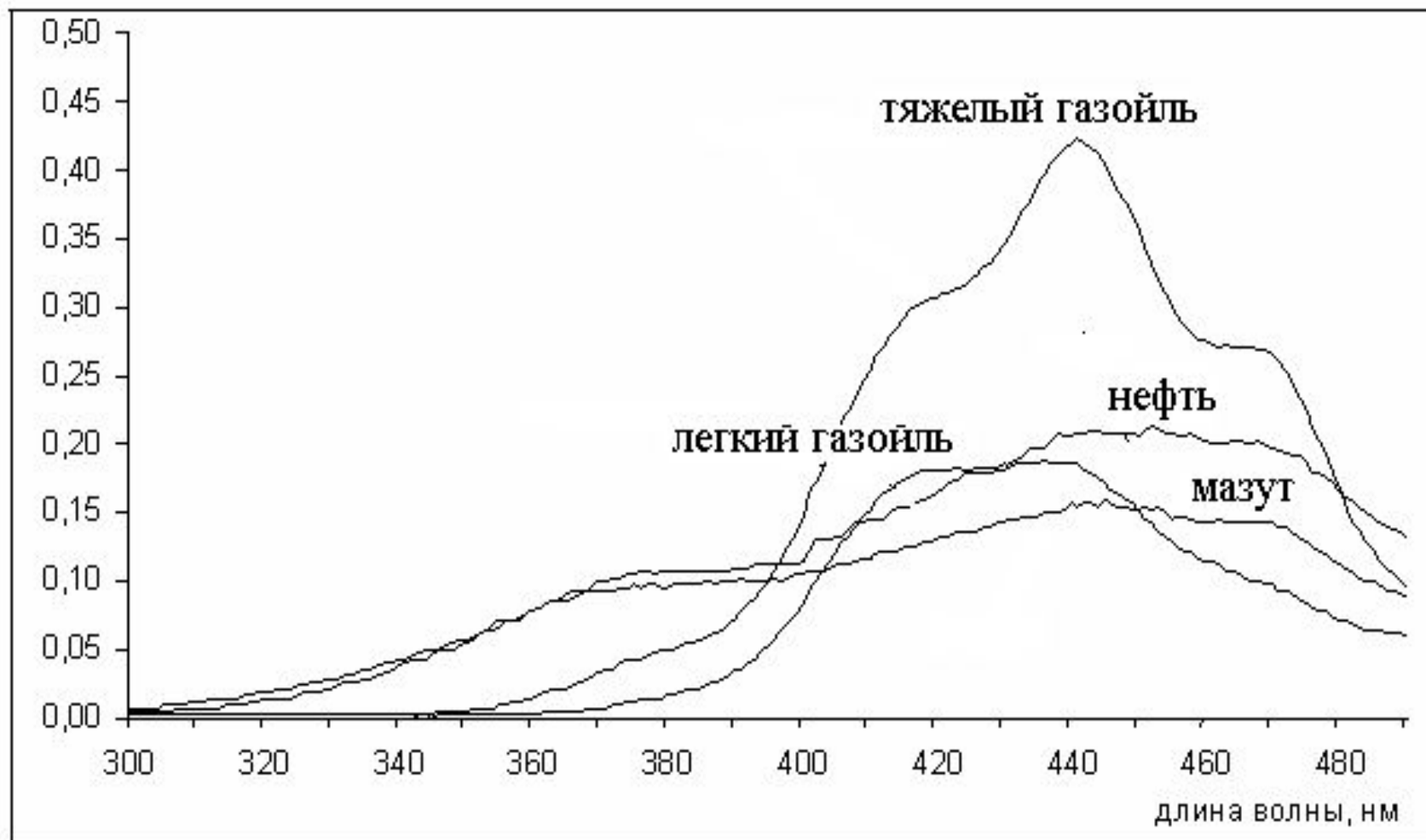


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



Спектры люминесценции нефти и тяжелых нефтепродуктов





Инфракрасная спектроскопия

Наиболее важные полосы поглощения нефтей и нефтяных фракций

валентные колебания С-Н связей:

2850÷2960 см^{-1} СН-связи алкановые;

2920÷2940 см^{-1} - CH_2 -метиленовые

2940÷2960 см^{-1} - CH_3 -метильные

деформационные колебания С-Н связей:

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

1445÷1485 см^{-1} CH_2 -метиленовые

1440÷1470 см^{-1} - CH_3 -метильные

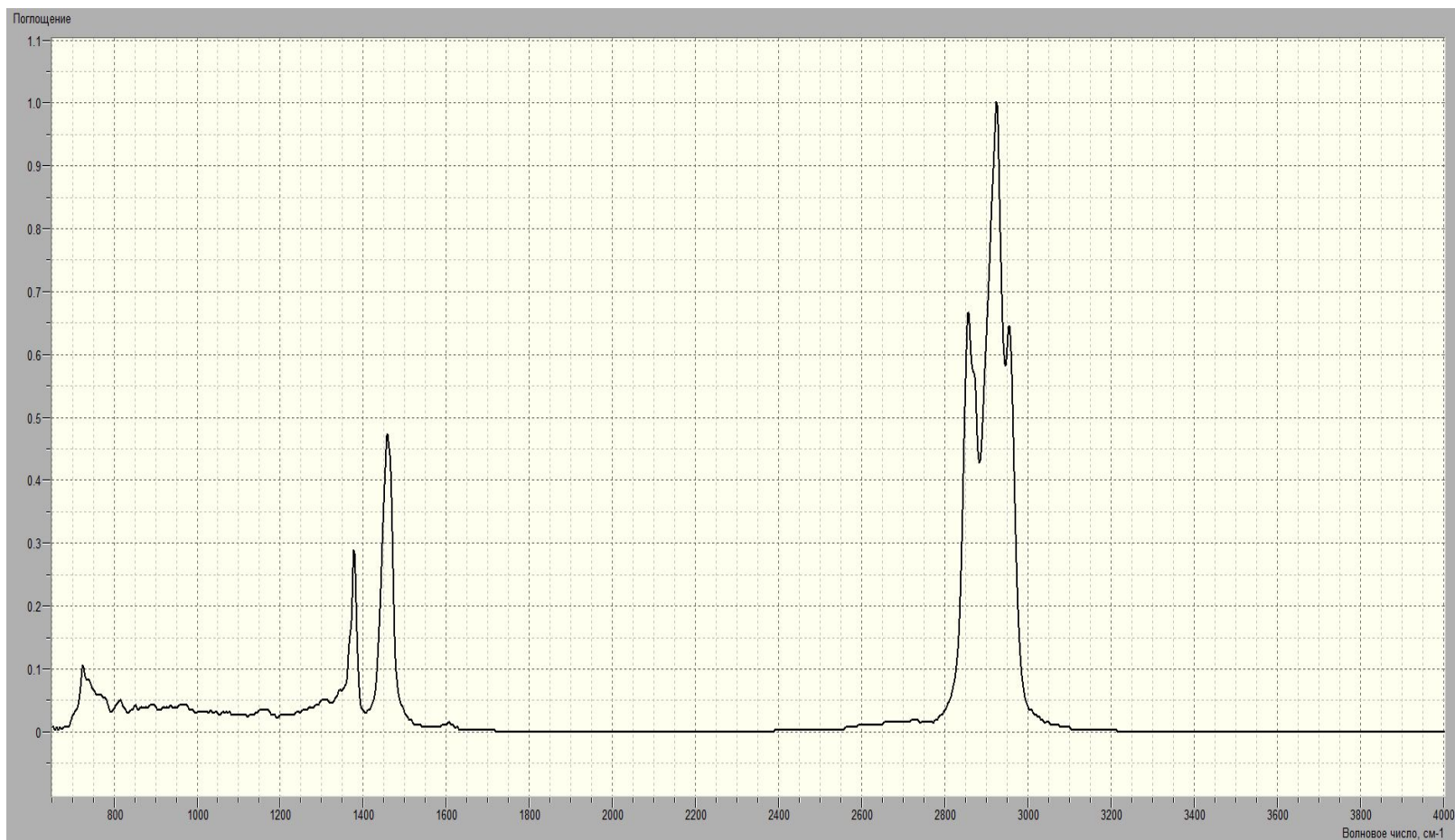


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ

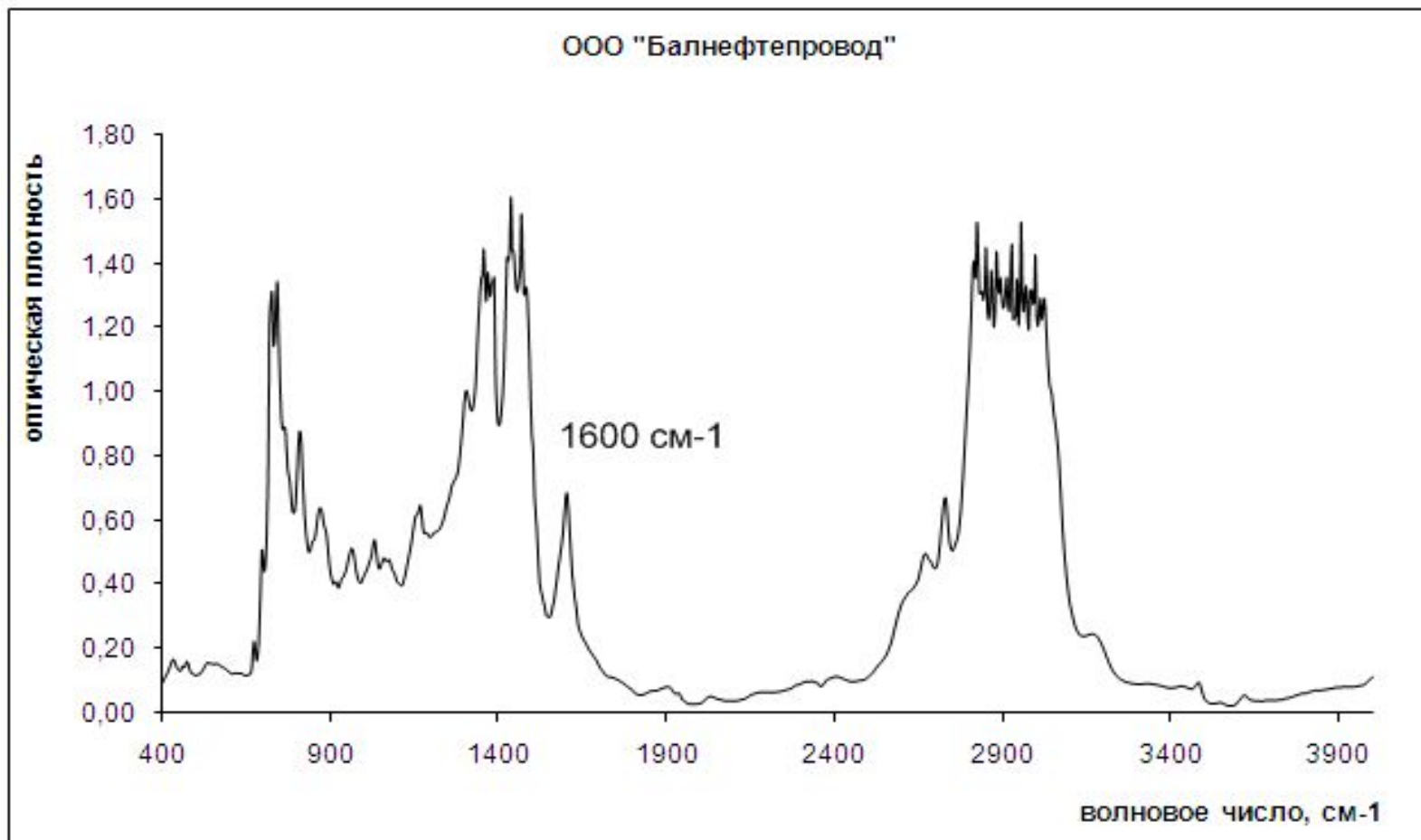


ИК-спектр автомобильного бензина





ИК-спектры нефракционированных нефтей имеют сложный характер.





Наиболее четкими в спектрах нефракционированных нефтей являются полосы поглощения 1600 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.**



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



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

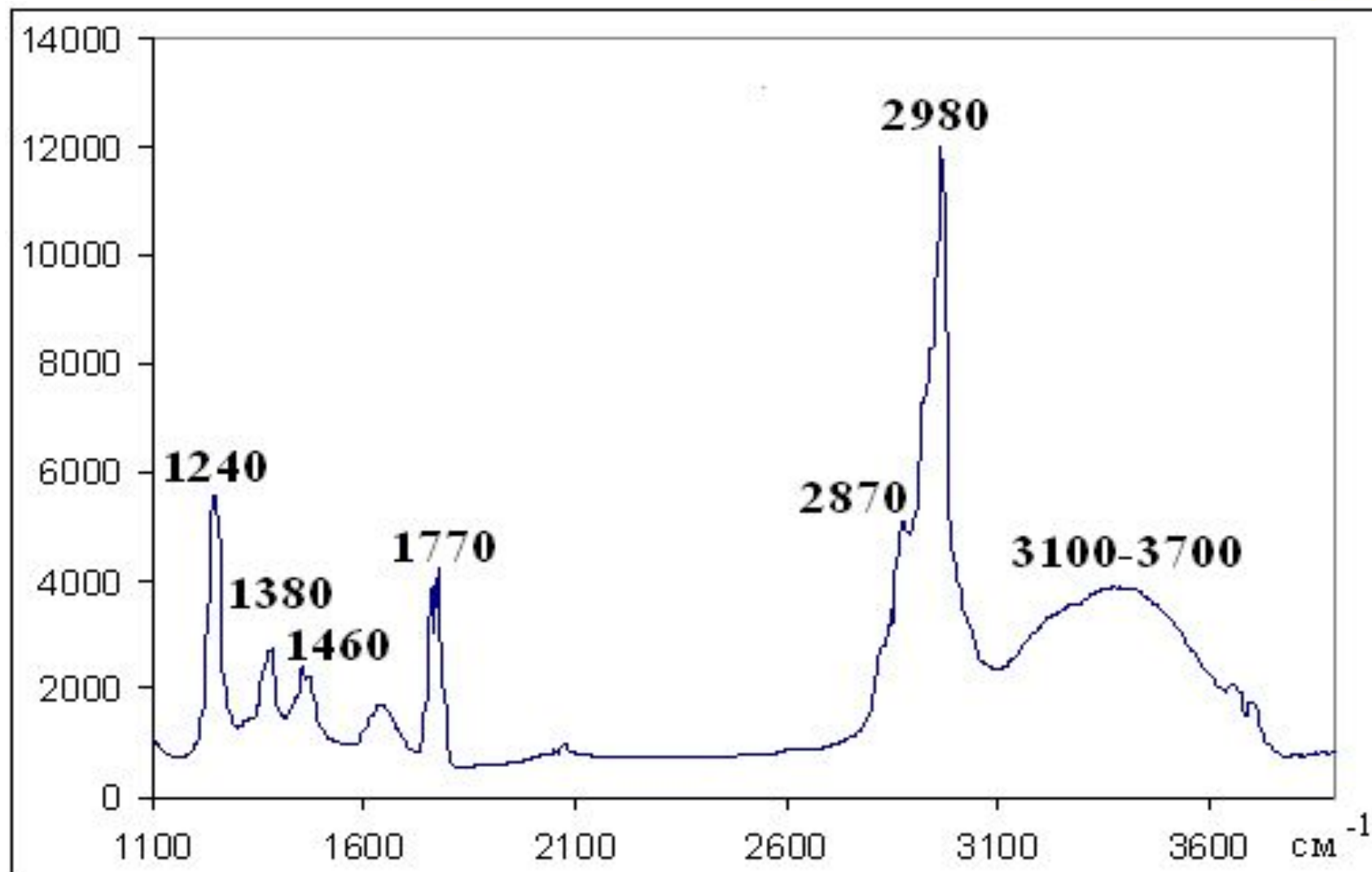


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



ИК-спектр растворителя № 646





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

- **$1740\div 1770\text{ см}^{-1}$ - $\text{C}=\text{O}$ карбонильная группа;**
- **$1120\div 1160\text{ см}^{-1}$ – алифатические эфиры;**

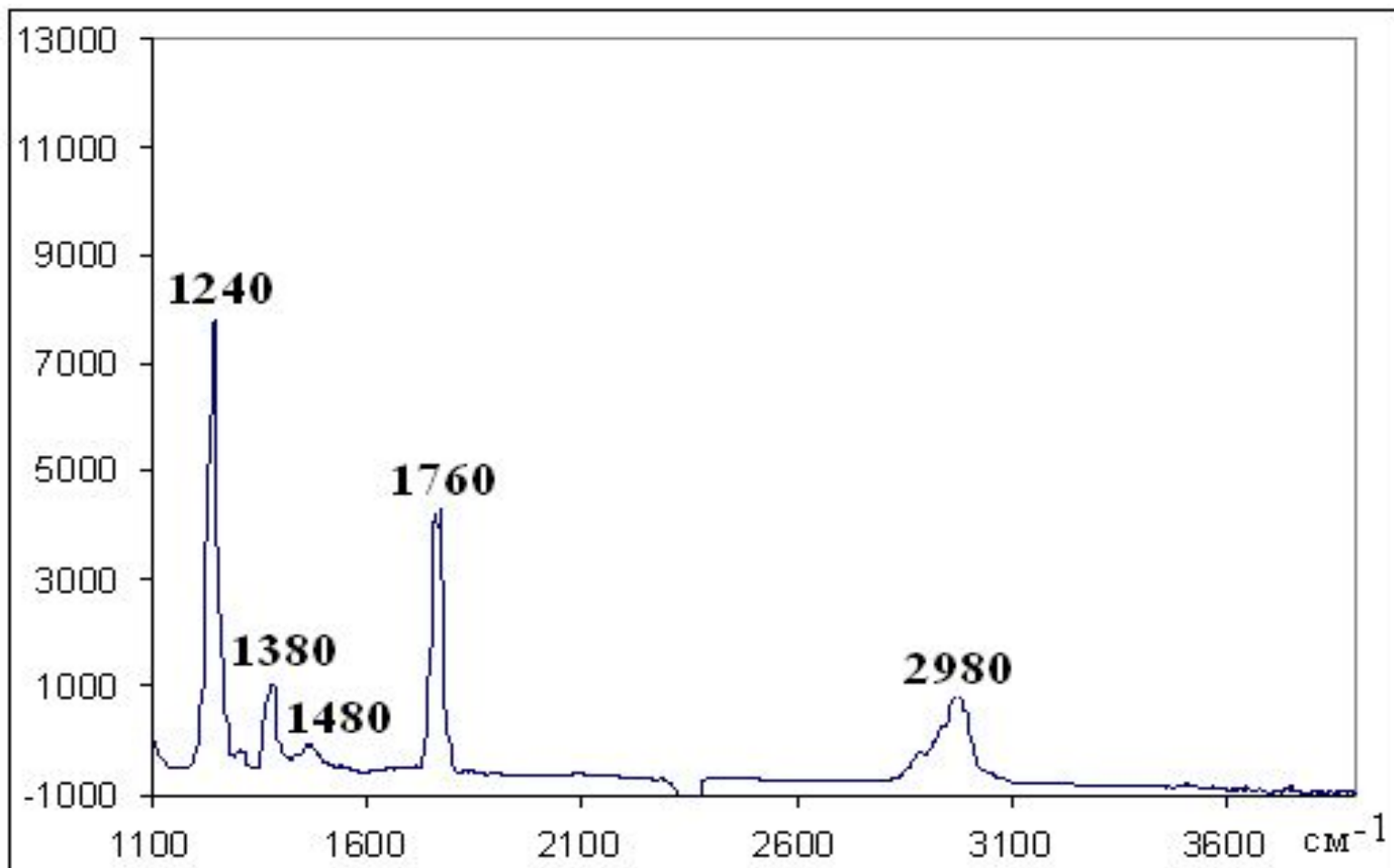


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

КАФЕДРА КРИМИНАЛИСТИКИ И ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ



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 nC_5 до nC_{10}

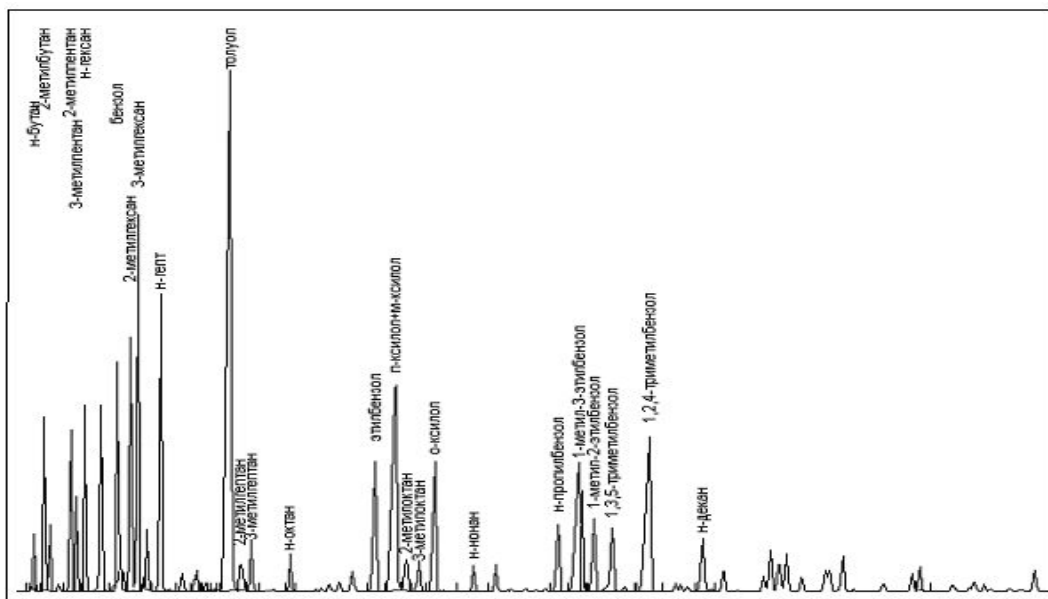
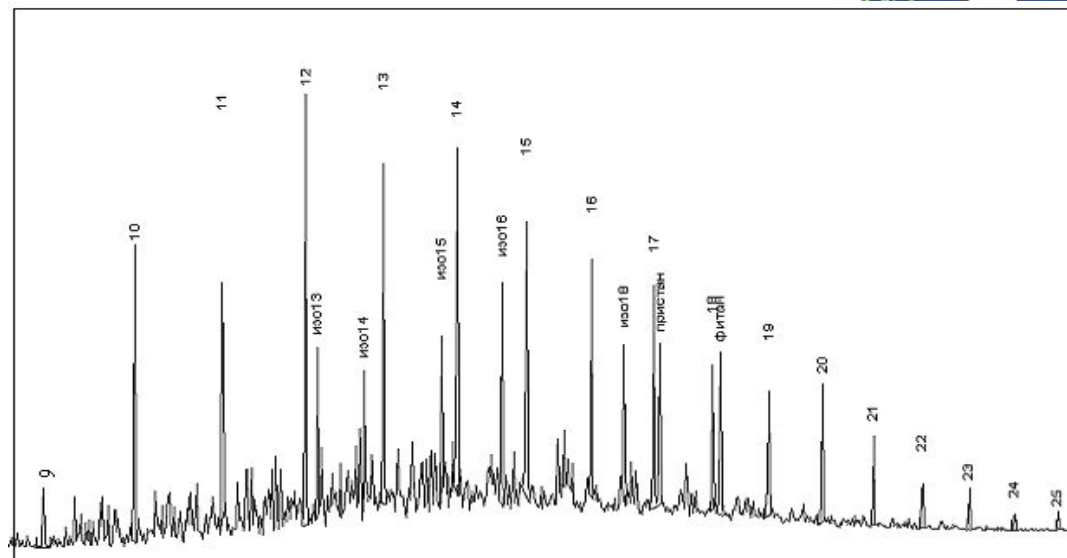
дизельных топлив – от nC_{10} до nC_{20}

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 АИ-92 топливной компании «Shell»



**Хроматограмма
бензина *British Petroleum*
АИ-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.