

фикационным и классифицируются на родовые и групповые. Использование метода компенсационной поляризационной микроскопии значительно повышает эффективность криминалистического исследования волокон и волокнистых материалов.

Summary

An analysis of physical methods, which allow to examine the supramolecular structure of polymer that creates fiber, was made. It was determined that in forensic investigation the method of polarizing microscopy compensation is mostly possible and admissible for polyester fibers (strings). Due to the results of comparative research of interference pattern, that was seen on selected samples, a number of features was determined, which characterize features of their supramolecular structure due to the color and picture of interference coloring. Detected features were determined as features of identification and classified by family and group. Using of the compensatory polarizing method greatly increase the effectiveness of fibers and fibrous materials forensic research.

О.А. Сич, канд. хім. наук., експерт

С.І. Стальмахович, експерт

Київський НДІ судових експертиз

ВИЗНАЧЕННЯ НАФТОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ В СПИРТОВІСНИХ РІДИНАХ

В статті наведено результати дослідження спиртовмісних сумішей з домішками нафтових вуглеводнів хроматографічними і спектральними методами та особливості визначення нафтопродуктів у багатокомпонентних спиртовмісних рідинах.

Переважає більшість етилового спирту, який виробляється в Україні, одержується з продуктів спиртового бродіння біологічної сировини. Для етилового спирту, виробленого з біологічної сировини, характерна наявність мікродомішок альдегідів, ефірів та вищих спиртів, які утворюються в наслідок побічних процесів спиртового бродіння. Вуглеводні нафтової природи (насичені, ароматичні та гібридні) не можуть з'явитися в складі спиртовмісних рідин при технологічних стадіях спиртового бродіння та послідувочої дистиляції. Поява в складі спиртових сумішей нафтових вуглеводнів (бензину, гасу тощо) може бути тільки наслідком штучного введення для надання спиртовим рідинам певних технічних властивостей.

Так, для надання спиртовим рідинам харчової непридатності до їх складу вводять денатуруючі домішки, зокрема гас, бензин, сольвент, толуол та циклогексан [1], які є продуктами нафтопереробки. Для де-

натуралії перелічені нафтові вуглеводні додаються до спиртовмісних рідин в кількості від 0,5 до 15% об'ємних. Для визначення денатуруючих домішок, зокрема нафтових вуглеводнів, передбачені нормативні методи визначення [2] з застосуванням капілярної газорідинної хроматографії.

Для визначення нафтових вуглеводнів в складі етилового спирту, запропоновано, також, спектрофотометричний метод визначення, якій передбачає визначення денатуруючих домішок (бензину, гасу та бітрексу) по спектрам поглинання в ультрафіолетовій частині спектру [3].

При використанні етилового спирту для виготовлення високооктанових кисневмісних домішок (ВКД) до складу зневодненого етилового спирту додають бензин в кількості від 1 до 1,5% об'ємних. Одержана спиртово — бензинова суміш отримала назву “біоетанол” [4]. Для виготовлення компоненту моторного палива альтернативного (КМПА) використовується зневоднена прямогонна ефірно-спиртова фракція спиртового виробництва з додаванням бензинових фракцій нафтопродуктів та метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) [5].

Відповідно до Закону України про альтернативні види палива [6], високооктанові кисневмісні домішки розглядаються як альтернатива нафтовим компонентам моторних палив. Використання ВКД дозволить знизити залежність від імпортованих нафтопродуктів та покращити експлуатаційні характеристики палив зі зниженням рівня шкідливих викидів у відпрацьованих газах. Законодавством України [7] передбачено поетапне збільшення обов'язкового вмісту кисневмісних сполук в складі моторних бензинів, зокрема “вміст біоетанолу в бензинах моторних, що виробляються та/або реалізуються на території України, становитиме: у 2013 році — рекомендований вміст не менш як 5 відсотків (об'ємних); у 2014—2015 роках — обов'язковий вміст не менш як 5 відсотків (об'ємних); з 2016 року — обов'язковий вміст не менш як 7 відсотків (об'ємних)”.

В зв'язку з переліченими законодавчими нововведеннями об'єктивно збільшується кількість експертних досліджень спиртовмісних рідин, які використовуються для виготовлення високооктанових кисневмісних домішок. Це обумовлює пошук нових та оптимізацію відомих методик дослідження складу спиртових рідин, зокрема методів визначення нафтових вуглеводнів в спиртовмісних сумішах.

За нормативною документацією на біоетанол та КМПА вміст нафтових вуглеводнів визначається методом дистиляції [4]. Зазначений

метод потребує значних затрат етилового спирту (до 1500 мл на один аналіз) та навряд чи може широко застосовуватись в звичайних лабораторіях судових фізико-хімічних досліджень. Разом з тим, в криміналістичних дослідженнях широко використовуються хроматографічні та спектральні методи аналізу, які дозволяють визначати вуглеводні нафтової природи в складі спиртовмісних рідин.

Дослідження спиртовмісних рідин хроматографічними методами. Для якісного визначення вуглеводнів нафтової природи в розчинах етилового спирту можливо застосування методу тонкошарової хроматографії (ТШХ). Виявлення нафтових вуглеводнів (бензину, гасу, складних ароматичних та гібридних сполук) в складі спиртових розчинів може здійснюватись при наступних умовах:

Умови хроматографування:

1. Пластинки “Merck”.
2. Рухлива фаза: октан — бензол (5:1).
3. Підйом фронту елюенту — 10 см.
4. Детектування плям — УФ-промені, 2%-й розчин формаліну в концентрованій сірчаній кислоті (реактив Маркі).

Ректифікований етиловий спирт та його водні розчини не містять сполук, які б мали люмінесцентні властивості, або характерне забарвлення при взаємодії з реактивом Маркі і тому при аналізі методом ТШХ не виявляють ніяких характерних зон на хроматографічній пластині.

При наявності в складі спиртових рідин домішок вуглеводнів нафтової природи на хроматографічних пластинах з’являються хроматографічні зони, які мають люмінесцентні властивості та характерне забарвлення при обробкою реактивом Маркі [8]. Це дозволяє з високою чутливістю якісно виявляти наявність нафтових вуглеводнів в спиртовмісних сумішах.

Для кількісного визначення вуглеводнів нафтової природи в складі спиртовмісних рідин використовуються методи газорідинної хроматографії [2] та молекулярної спектроскопії в ультрафіолетовій частині спектру [3].

Слід зазначити, що застосування розроблених хроматографічних та спектральних методів виявлення нафтових вуглеводнів має певні обмеження, пов’язані зі складом спиртової рідини. У випадку коли досліджувана спиртовмісна рідина має багатокomпонентний склад за вмістом супутніх етиловому спирту мікродомішок органічної природи, виявлення нафтових вуглеводнів стає практично неможливим

ціаноетоксі пропан на хезосорбі. Використання даної нерухомої фази широко використовується при дослідженні нафтопродуктів [8]. При хроматографічному дослідженні з використанням вказаної нерухомої фази досягається повне хроматографічне розділення насичених нафтових вуглеводнів та інших компонентів, які входять до складу спиртових рідин — спиртів, ефірів, альдегідів.

На рис. 2 наведена хроматограма складної багатокомпонентної спиртовмісної суміші (КМПА), яка містить нафтові вуглеводні. Хроматографування проводилось при наступних умовах:

Прилад: хроматограф “СROM-5”;

Колонка: металева розміром 250×0,3 см;

Детектор: ПІД;

Газ-носіє: азот (витрата 40 мл/хв);

Нерухома фаза: 30% 1,2,3 тріс бета ціаноетоксі пропан на хезосорбі;

Температура: випарника — 200°C; детектора — 200°C; колонки — 150°C;

Кількість проби: 1,0 мкл.

Особливістю використання даного режиму хроматографування є те що, насичені нафтові вуглеводні виходять єдиним хроматографічним піком, який не перекривається з послідовними хроматографічними піками кисневмісних органічних сполук (ефірів, спиртів, кетонів та

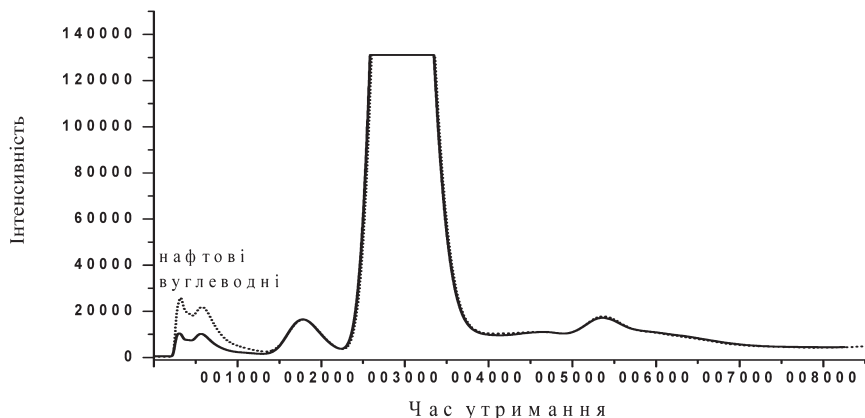


Рис. 2. Хроматограма двох зразків компонента моторного палива альтернативного з вмістом 0,87% бензину (суцільна лінія) та 2,34% бензину (переривчата лінія) з використанням набивної колонки з сильнополярною фазою 30% 1,2,3 тріс бета ціаноетоксі пропан на хезосорбі

альдегідів). Кількісний вміст нафтових вуглеводнів визначається за площиною хроматографічних піків з використанням калібрувальної залежності, одержаної при хроматографуванні стандартних спиртовмісних розчинів з заданим кількісним вмістом досліджуваних нафтових вуглеводнів.

Як видно з наведеної хроматограми, насичені нафтові вуглеводні повністю розділяються з іншими компонентами спиртової суміші, а площа хроматографічних піків пропорційна кількісному вмісту нафтових вуглеводнів. Виявлена особливість хроматографування спиртових сумішей з використанням нерухомої фази типу 30% 1,2,3 тріс бета ціаноетоксі пропан дозволяє надійно ідентифікувати та кількісно визначати вміст нафтових вуглеводнів в складі багатокomпонентних спиртових сумішей.

При експертних дослідженнях денатурованих спиртів та високооктанових кисневмісних домішок (біоетанолу та КМПА) кількісний вміст нафтових вуглеводнів визначається методом абсолютного калібрування за допомогою стандартних спиртових розчинів з заданим вмістом нафтових вуглеводнів від 0,5 до 15,0% об'ємних.

Таким чином, для ідентифікації та кількісного визначення нафтових вуглеводнів в складі багатокomпонентних спиртових сумішей доцільно використовувати метод газорідинної хроматографії з використанням колонки з сильнополярною нерухомою фазою типу 30% 1,2,3 тріс бета ціаноетоксі пропан на хезосорбі.

Дослідження спиртовмісних рідин методом ультрафіолетової спектроскопії. Метод ультрафіолетової спектроскопії має високу чутливість та використовується для дослідження індивідуальних палив, спиртовмісних рідин та їх сумішей у вигляді розчинів. Для одержання молекулярних спектрів поглинання різних видів палив та спиртовмісних рідин можливо використовувати спектрофотометри різних типів, які забезпечують реєстрацію спектрів в спектральному діапазоні 200–1000 нм ($50000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$). Враховуючи те, що деякі високомолекулярні сполуки спиртових сумішей (вищі спирти та складні ефіри) можуть мати фонове поглинання в зазначеному спектральному діапазоні, товщина поглинаючого шару (кювети) підбирається експериментально для кожного конкретного випадку.

В даній роботі наведені молекулярні спектри поглинання спиртовмісних рідин з вмістом бензинів різних видів, які були отримані на вимірювальному комплексі на базі приладу "SPECORD M-40" у кюветах товщиною 1–0,2 см проти дистильованої води за таких умов:

- режим ABS (режим визначення оптичної густини)
- діапазон реєстрації: 48000–30000 см^{-1}
- спектральна ширина щілини: “0”
- час інтегрування: 1 с
- підсилення G: 5
- швидкість запису: 1 мм/с
- зміщення нульової точки: 0,000
- масштаб ординати Y: 1/100 под. шк.
- масштаб реєстрації X: 1 мм/100 см^{-1}

Для бензинів, які можуть використовуватись при виготовленні спиртовмісних рідин, на УФ-спектрах поглинання спостерігаються дві характерні ділянки в короткохвильовій області при 48000–46000 см^{-1} та довгохвильовій області при 44000–36000 см^{-1} [3].

Для більш детальної ідентифікації різних видів бензинів доцільно використовувати ділянку довгохвильових максимумів поглинання в області хвильових чисел 44000–35000 см^{-1} . В зазначеному спектральному діапазоні для зразків бензинів, виготовлених за різною технологією, спостерігається різниця в спектральних залежностях, яка дозволяє здійснювати їх диференціацію за способом виготовлення.

На рис. 3 наведені спектральні залежності поглинання в УФ-області спектру спиртових розчинів бензинів, які були виготовлені за різними технологіями, зокрема, бензину А-76, якій був виготовлений за сумішевою технологією, бензину газового стабільного та прямогонного бензину, якій виготовлявся за традиційною технологією з нафтової сировини. Досліджені види бензинів найчастіше використовуються для виготовлення технічних спиртовмісних рідин (біоетанолу, КМПА).

З наведених результатів видно, що спектр поглинання для сумішевого зразку бензину відрізняється від традиційних бензинів наявністю короткохвильових максимумів

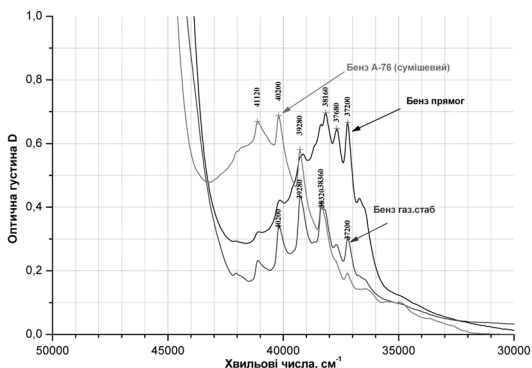


Рис. 3. УФ-спектри поглинання бензинів виготовлених за різними технологіями (сумішевого бензину А-76, бензину газового стабільного та прямогонного бензину)

поглинання при 41120, 40200 та 39280 см^{-1} . На спектрі поглинання розчину сумішевого бензину спостерігаються, також, максимуми поглинання при 38360 та 37240 см^{-1} , які практично співпадають з максимумами поглинання для традиційних бензинів. Для бензину газового стабільного характерні максимуми поглинання спостерігаються при 40200, 39280, 38360 та 37200 см^{-1} . Для зразків бензинів, виготовлених за традиційною технологією з нафтової сировини, спостерігаються максимуми поглинання при 38160, 37680, 37200 см^{-1} .

Таким чином, за допомогою методу молекулярної спектроскопії в ультрафіолетовій частині спектру можливо встановлювати вид бензину, якій використовувався при виготовленні багатокomпонентних спиртових сумішей. При цьому за формою спектральної залежності встановлюють вид бензину, якій додавався до спиртової суміші, а за оптичною густиною максимума поглинання встановлюється концентрація доданого бензину.

Для кількісного визначення вмісту нафтових вуглеводнів (бензинів) необхідно використовувати калібрувальну залежність, одержану при спектральному дослідженні стандартних спиртовмісних розчинів з заданим кількісним вмістом досліджуваних нафтових вуглеводнів. Калібрувальна залежність відображається у координатах: оптична густина максимума поглинання — концентрація бензину в спиртовій суміші.

На рис. 4 наведені ультрафіолетові спектри поглинання зразків високооктанових кисневмісних домішок (КМПА) з різним кількісним вмістом нафтових вуглеводнів (бензинів).

З наведених результатів видно, що спектральні характеристики

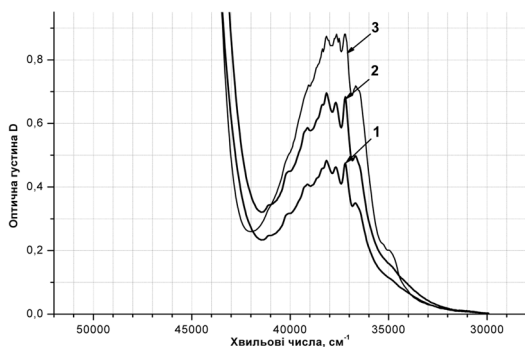


Рис. 4. Ультрафіолетові спектри поглинання зразків багатокomпонентної спиртової суміші (КМПА) з вмістом бензину 1,1% (1), 1,5% (2) та 1,4% (3)

бензинів, які використовувались для виготовлення зразків КМПА 1 і 2 однакові за формою та співвідношенням смуг поглинання але суттєво відрізняються від бензину у зразку 3 КМПА. Співвідношення максимумів поглинання при 38160 см^{-1} зразків КМПА 1 і 2 становить 1,41, що збігається (в межах похибки вимірювання) з відношен-

ням вмісту бензину у цих зразках, які були виміряні методом ГРХ (1,4%/1,1%=1,36). Але інтенсивність смуг поглинання для зразка 3 суттєво більша ніж для зразка 2 при концентрації бензину 1,4% виміряних методом ГРХ. Це вказує на те, що інтенсивність смуг поглинання залежить від бензину, який використовувався для виготовлення спиртових сумішей.

Таким чином, для визначення вмісту нафтових вуглеводнів (бензинів) можливо використовувати хроматографічні методи та метод молекулярної спектроскопії в ультрафіолетовій області спектру.

Для ідентифікації та кількісного визначення нафтових вуглеводнів в складі багатокомпонентних спиртових сумішей доцільно використовувати метод газорідинної хроматографії з використанням колонки з сильнополярною нерухомою фазою типу 30% 1,2,3 тріс бета ціаноетоксі пропан на хезосорбі.

За допомогою методу молекулярної спектроскопії в ультрафіолетовій частині спектру можливо встановлювати вид бензину, який використовувався при виготовленні багатокомпонентних спиртових сумішей, та визначати його кількісний вміст. При цьому за формою спектральної залежності встановлюють вид бензину, якій додавався до спиртової суміші, а за оптичною густиною максимуму поглинання встановлюється концентрація доданого бензину.

Список використаної літератури

1. Постанова Кабінету Міністрів України № 1147 від 30.11.2005 року.
2. ДСТУ 4646:2006 Спирт етиловий, горілки, напої лікєро горілчані. Газохроматографічний метод визначення справжності.
3. ГОСТ Р52826–2007 Спирт этиловый. Спектрофотометрический метод определения содержания денатурирующих добавок (битрекса, керосина, бензина).
4. ДСТУ 7166:2010 Біоетанол. Технічні умови.
5. ТУ У 24.6-30219014-009:2007 “Компонент моторного палива альтернативний КМПА. Технічні умови”.
6. Закон України “Про альтернативні види палива” № 1391-VI від 21.05.2009 р.
7. Закон України “Про внесення змін до деяких законів України щодо виробництва та використання моторних палив з вмістом біокомпонентів” № 4970-VI від 19.06.2012 р.
8. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. — Вып. II (Методическое пособие для экспертов, следователей и судей). — М.: Министерство Юстиции СССР, ВНИИСЭ, 1989. — 178 с.
9. Сич О.А. Особливості криміналістичного дослідження фальсифікованих бензинів / О.А. Сич, С.І. Стальмахович // Криміналістика и судебная экспертиза: Міжвідом. наук.-метод. зб. / КНДІСЕ МЮ України. — К., 2011. — Вип. 56. — С. 82–92.

Резюме

В статті приведені результати дослідження спиртосодержащих смесей с примесями нефтяных углеводородов хроматографическими и спектральными методами.

Показано, что для количественного определения содержания нефтяных углеводородов в многокомпонентных спиртовых смесях необходимо использовать метод газожидкостной хроматографии на полярной неподвижной фазе 30% 1,2,3 трис бета цианоэтоксипропан на хезосорбе. Метод ультрафиолетовой спектроскопии позволяет определять количественное содержание и вид бензина в спиртовой смеси.

Summary

The article presents the results of the study alcohol mixtures with impurities of petroleum hydrocarbons by chromatographic and spectroscopic methods. It is shown that for the quantitative determination of petroleum hydrocarbons in multicomponent mixtures of alcohol should be used by gas-liquid chromatography on a polar stationary phase, 30% of 1,2,3 tris beta tsianoetoksi propane on hezosorbe. Ultraviolet spectroscopy method allows to determine the quantitative content and type of gasoline in the alcohol mixture.

А.Ф. Ягодин, научн. сотрудник

Киевский НИИ судебных экспертиз

УСТАНОВЛЕНИЕ СИТУАЦИОННЫХ ОБСТОЯТЕЛЬСТВ ВЫСТРЕЛА КОМПЛЕКСНОЙ СУДЕБНО-БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ И СУДЕБНО- МЕДИЦИНСКОЙ ЭКСПЕРТИЗОЙ

В статье рассмотрены методологические вопросы комплексной судебно-баллистической и судебно-медицинской экспертизы. Впервые определено понятие ситуалогических обстоятельств выстрела, установление которых является задачей указанной комплексной экспертизы. Дана классификация ситуалогических обстоятельств выстрела, подлежащих установлению при расследовании уголовных дел, связанных с использованием огнестрельного оружия.

Исследование ситуационных обстоятельств выстрела как одна из экспертных специальностей судебно-баллистической экспертизы, предусмотренных Перечнем основных видов судебных экспертиз и экспертных специальностей (Приложение 4 к Положению об экспертно-квалификационных комиссиях и аттестацию судебных экспертов) [1] появилось в практике судебно-баллистической экспертизы сравнительно недавно. Ее появление вызвано всё возрастающими потребностями следственной и судебной практики в установлении обстоятельств применения огнестрельного оружия и правильной квалификации преступлений путём определения с помощью заключения эксперта, как одного из источников доказательств, отдельных элементов, входящих в предмет доказывания по уголовным делам.