

Федеральное государственное казенное образовательное
учреждение высшего образования
«Восточно-Сибирский институт
Министерства внутренних дел Российской Федерации»

И. Л. Бадзюк, А. Р. Ермаков, О. В. Сергеева

**СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Учебно-методическое пособие

Иркутск
Восточно-Сибирский институт МВД России
2024

УДК 343.98
ББК 67.534
Б15

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Восточно-Сибирского института
Министерства внутренних дел Российской Федерации

Рецензенты:

заместитель начальника ЭКЦ ГУ МВД России
по Иркутской области, А. Ю. Прудникова;
кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры криминалистической
техники УНК ЭКД Волгоградской академии МВД России И. В. Харченко;
старший преподаватель кафедры криминалистической техники УНК ЭКД
Волгоградской академии МВД России М. Ю. Гераськин.

Бадзюк, Ирина Леонидовна.

Б15 Судебно-экспертное исследование горюче-смазочных материалов
методом тонкослойной хроматографии : учебно-методическое пособие /
И. Л. Бадзюк, А. Р. Ермаков, О. В. Сергеева. – Иркутск :
Восточно-Сибирский институт МВД России, 2024. – 48 с.

В учебно-методическом пособии представлен краткий обзор традиционных методики и подходов исследования горюче-смазочных материалов методом тонкослойной хроматографии, применяемых в экспертной практике. Проведен анализ свойств горюче-смазочных материалов, в том числе моторных масел и моторного топлива, которые являются специфичными характеристиками для данной группы объектов и могут быть их базовыми идентификационными признаками при разработке новых экспертных методик. Описан ход исследований следов горюче-смазочных материалов методом тонкослойной хроматографии с целью установления качественного и количественного состава.

Предназначено для курсантов, слушателей, научно-педагогического состава образовательных организаций МВД России.

УДК 343.98
ББК 67.534

© Бадзюк И.Л., Ермаков А.Р., Сергеева О.В., 2024
© Восточно-Сибирский институт МВД России, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4	
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЛЕДОВ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ		
§ 1.1. Классификация и основные характеристики моторного топлива	6	
§ 1.2. Классификация и основные характеристики моторных масел	11	
§ 1.3. Предварительное исследование и собирание следов, проб ГСМ на месте происшествия	16	
§ 1.4. Особенности исследования ГСМ методом тонкослойной хроматографии.....	22	
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СЛЕДОВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....		31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35	
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	36	
Приложение 1. Лабораторная работа «исследование образцов моторных масел методом ТСХ.....		39
Приложение 2. Пример экспертного исследования «обнаружение нефтепродуктов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)»		44

ВВЕДЕНИЕ

Рост автомобильного парка в России приводит к соответствующему росту нарушений и преступлений, совершенных с применением автотранспорта, следовательно, интерес в сфере деятельности правоохранительных органов к возможностям методов исследования различных следов транспортных средств (ТС) возрастает.

Так, при дорожно-транспортных происшествиях (ДТП) нередко наблюдаются случаи оставления места происшествия предполагаемыми виновниками, при этом отсутствуют свидетели и камеры, зафиксировавшие событие. По данным ГИБДД МВД России, за 2023 г. увеличилось количество случаев, при которых виновники ДТП покидали место аварии, составило 7,9 % от всех зафиксированных ДТП, по Иркутской области такая категория ДТП составила 8,3 %¹. Выяснять обстоятельства подобных происшествий следователи и эксперты будут по следам, оставленным транспортными средствами, в том числе по следам рабочих жидкостей транспортного средства. Так, следы рабочих жидкостей ТС (бензин, дизельное топливо, масло, тормозная жидкость, тосол) могут находиться на различных частях самого транспортного средства, дорожном покрытии, почве, на обочине дороги, одежде потерпевшего, различных преградах. Информативность данных следов достаточно высокая. По ряду признаков есть возможность установить давность образования следов. В зависимости от типа обнаруженных следов горюче-смазочных материалов (ГСМ) можно установить вероятные повреждения на ТС, в редких случаях выявляется достаточное количество идентификационных признаков, благодаря которым удастся установить тождество жидкостей в следах и рабочих жидкостях конкретного ТС. Для решения указанных задач необходимо прибегать к транспортно-трассологическим, физико-химическим методам исследований, то есть необходим комплексный подход.

Другим направлением экспертных исследований ГСМ является исследования, связанные с расследованием криминальных пожаров, с целью определения инициаторов горения, как правило «традиционных».

Судебно-экспертная деятельность строго регламентируется нормативно-правовыми актами, экспертные методики базируются на фундаментальных и прикладных исследованиях, имеющих большую эмпирическую основу, собранную за большой промежуток времени². Каждый применяемый в экспертной практике метод должен обладать определенными характеристиками и зарекомендовать себя надежным и эффективным при производстве судебных экспертиз. Соответственно, внедрение новых методов, в

¹ Статистика ДТП по России // rusdtp.ru : сайт. URL: <https://rusdtp.ru/stat-dtp/> (дата обращения: 09.11.2024).

² Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. II / под ред. А. Ю. Семёнова / общая ред. канд. техн. наук В. В. Мартынова. М. : ЭКЦ МВД России, 2012. 800 с.

том числе физико-химических, и разработка новых подходов, применяемых в экспертной деятельности, требуют значительных временных и ресурсных (для каждого метода свой объем) затрат. Однако интерес к новым эффективным, простым в техническом оформлении методам не угасает, особенно в условиях современного научно-технического прогресса, когда ранее громоздкие и «медленные» аппараты превращаются в удобные портативные, оснащенные программами обрабатывающие и выдающие результаты исследования в подходящей для эксперта форме.

В данном пособии представлены результаты анализа свойств исследуемых объектов, моторных топлив и моторных масел, которые являются специфичными характеристиками для данных групп объектов и могут быть базовыми идентификационными признаками указанной группы ГСМ при разработке новой экспертной методики. В работе также представлен краткий обзор традиционных методик и подходов исследования нефтепродуктов (НП) и ГСМ, применяемых в экспертной практике. Основное внимание уделено возможности качественного и количественного определения состава горюче-смазочных материалов методом тонкослойной хроматографии, возможности применения данного подхода в предварительных и основных экспертных исследованиях.

ГЛАВА 1.

АНАЛИЗ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЛЕДОВ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Источником получения нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов в большинстве случаев является нефть, химический состав которой зависит от ее месторождения. Химический состав каждого вещества определяет его физические, физико-химические свойства, а также закономерности во взаимодействии с окружающей средой, соответственно, обуславливает набор идентификационных признаков, являющихся базовыми в экспертном исследовании. В данной главе работы рассмотрим ряд интересующих нас свойств и характеристик объектов исследования: ГСМ в целом, моторных топлив и масел в частности, а также научных основ экспертных исследований изучаемых объектов.

«Классификацию НП и ГСМ проводят по нескольким основаниям: по назначению; по цвету; по летучести»³. Ассортимент ГСМ чрезвычайно широк и содержит несколько сотен наименований. В свою очередь все горюче-смазочные материалы можно разделить на четыре больших класса: топлива, масла, смазки, прочие нефтепродукты. Объектами криминалистических исследований в основном являются три больших класса товарных нефтепродуктов и ГСМ: топлива, масла и смазки.

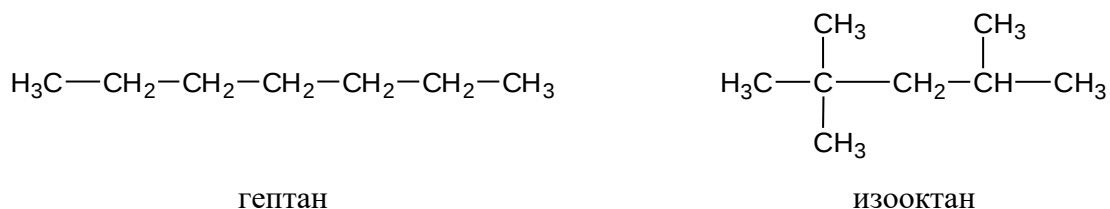
§ 1.1. Классификация и основные характеристики моторного топлива

Бензин – это смесь углеводородов, получаемых при прямой перегонке нефти с температурой кипения не выше 200 °С. Эксплуатация двигателя внутреннего сгорания автомобиля, работающего на бензине, в режиме повышенной нагрузки приводит к возникновению стука в его цилиндрах. Это связано с детонацией бензина. Детонация моторного топлива представляет собой чрезвычайно быстрое разложение (взрыв) углеводородов, которое происходит внезапно при сжатии горючей смеси в цилиндре двигателя. При ходе поршня цилиндра вниз диспергированный в воздухе бензин в виде тумана всасывается из карбюратора двигателя в цилиндр. При ходе поршня вверх смесь воздуха и бензина сжимается. Отношение первоначального объема к конечному называют степенью сжатия. Детонация не дает возможности достигнуть высокой степени сжатия горючей смеси, так как топливо самовоспламенится раньше, чем поршень достигнет самой верхней точки цилиндра. Это ведет к излишнему расходу топлива и быстрому износу мотора. Детонационные свойства топлива зависят от строения углеродных цепей в молекулах углеводородов, входящих в

³ Криминалистическое исследование материалов, веществ и изделий : учеб. пособ. / Э. В. Сысоев, А. В. Селезнев, Е. В. Бурцева,. 2007. URL: https://www.tstu.ru/book/elib/pdf/2007/k_Sqsoev1.pdf (дата обращения: 25.09.2024).

его состав. Изомеры с сильно разветвленной цепью детонируют гораздо труднее, чем изомеры с неразветвленной цепью.

Антидетонационные свойства моторного топлива характеризуются так называемым октановым числом (о. ч.). В качестве стандартных образцов для определения октанового числа берут углеводород гептан C_7H_{16} с неразветвленной цепью атомов, весьма легко детонирующий, и один из изомеров октана (2,2,4-триметилпентан, «изооктан»), с разветвленной цепью атомов, мало склонный к детонации:



Октановое число гептана принимается равным нулю, а изооктану приписывается о. ч. 100. Если о. ч. топлива равно 80, то это означает, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом при такой же степени сжатия, как смесь, состоящая из 80 % изооктана и 20 % гептана по объему. Для двигателей, работающих на бензине, чем выше октановое число, тем лучше.

В схеме современного нефтеперерабатывающего завода одним из ведущих процессов в производстве бензинов является компаундирование. Этот процесс обеспечивает получение высокооктанового бензина, отвечающего требованиям ГОСТа. В то же время для повышения качества получаемого бензина и его выхода постоянно ведется поиск путей совершенствования технологии данного процесса. Эта задача решается экспериментальными способами:

1) использование в качестве базовых бензинов наиболее высокооктановых вторичных продуктов переработки нефти или увеличение их доли в товарных бензинах.

2) предусматривается широкое использование высокооктановых компонентов, вовлекаемых в товарные бензины.

3) состоит в применении антидетонационных присадок.

В настоящее время широко используют все три пути повышения стойкости бензина.

Октановое число характеризует детонационную стойкость бензина, определяется двумя методами:

1) первый принято называть моторным (м. м.). Этим методом определяется детонационная стойкость бензина при длительной работе на номинальных нагрузках, в обозначении бензина этот метод не указывается (А-76).

2) второй метод – исследовательский (и. м.). Этим методом определяется детонационная стойкость бензина при неустановившихся режимах

(АИ-92, А – автомобильный, И – исследовательский метод определения октанового числа, о. ч. = 92).

Разность октанового числа, определенного и. м., и октанового числа, определенного м. м., составляет от 2 до 12 и характеризует чувствительность бензина к режиму работы двигателя.

В России производится автомобильное топливо четырех марок: Аи-80-К5, Аи-92-К5, Аи-95-К5 и Аи-98-К5 — названия приведены согласно ГОСТ Р 51105-2020 и ГОСТ 32513-2013⁴. Символы «К5» обозначают экологический класс бензина.

Для отдельных групп углеводородов (УВ), входящих в состав бензинов, можно сделать следующие краткие выводы об их стойкости.

Алканы нормального строения: начиная с пентана углеводороды этого ряда характеризуются очень низким октановым числом, причем чем выше их молекулярная масса, тем октановые числа ниже.

Алканы разветвленного строения: разветвление молекул предельного ряда резко повышает их детонационную стойкость. Так, у октана октановое число 20, а у 2,2,4-триметилпентана – 100. Наибольшие октановые числа отмечаются для изомеров с парными метильными группами у одного углеводородного атома (неогексан (2,2-диметилбутан), триптан (2,2,3-триметилбутан, о. ч. = 130), эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана. Благодаря высоким антидетонационным свойствам изоалканов они являются предпочтительными компонентами бензина.

Алкены: появление двойной связи в молекуле углеводородами нормального строения вызывает значительное повышение детонационной стойкости по сравнению с соответствующими предельными углеводородами.

Циклоалканы: первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей детонационной стойкостью, особенно это относится к циклопентану. Их приемистость к тетраэтилсвинцу также очень высока. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензина. Наличие боковых цепей нормального строения как у циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов приводит к снижению их октанового числа. При этом чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышают детонационную стойкость циклоалканов.

Арены: почти все простейшие арены ряда бензола имеют октановые числа около 100 и выше. Арены и ароматизированные бензины наряду с разветвленными алканами – лучшие компоненты высокооктановых бензинов. Однако содержание аренов в бензинах следует ограничить примерно до 40–50 %.

⁴ ГОСТ Р 51105-2020. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2020. 15 с. ; ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия. М. : ИПК Издательство стандартов, 1979. 12 с. ; ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2019. 21 с.

Чрезмерно ароматизированное топливо повышает общую температуру сгорания, что влечет за собой увеличение теплонапряженности двигателя.

Вышеприведенные данные помогают понять особенности детонационных характеристик типичных компонентов компаундирования.

В бензинах прямой перегонки нефти содержится много парафиновых углеводородов слабо разветвленного строения с низкой детонационной стойкостью. Октановые числа таких бензинов невелики. Лишь из отдельных «отборных» видов нефти можно получить бензины прямой перегонки с октановым числом А-70. Бензины прямой перегонки и их головные фракции используются в небольшом объеме для приготовления автомобильного бензина А-76.

Бензины, полученные каталитическим крекингом, имеют более высокую детонационную стойкость, что обусловлено главным образом увеличением содержания в бензиновых фракциях ароматических и изопарафиновых углеводородов. Антидетонационные свойства бензинов каталитического крекинга зависят от фракционного состава сырья, режима крекинга, состава катализатора и могут колебаться в широких пределах. Бензины каталитического крекинга часто используются как базовые для приготовления товарных высокооктановых бензинов.

Процесс каталитического риформинга позволяет получать бензины с высокой детонационной стойкостью за счет ароматизации и частичной изомеризации.

При разработке рецептуры товарного бензина учитывается, что детонационная стойкость смеси различных компонентов не является аддитивным свойством. Каждый компонент имеет свою смесительную характеристику или, как принято называть, октановое число смешения, причем для данного компонента оно непостоянно и зависит от массы введенного компонента, состава базового бензина и присутствия других компонентов. Октановые числа смешения газовых бензинов, бензинов прямой перегонки из парафинистого и смешанного сырья некоторых технически чистых углеводородов изостроения обычно близки к их октановым числам в чистом виде. Октановое число смешения высокооктанового компонента обычно тем выше, чем ниже октановое число базового топлива.

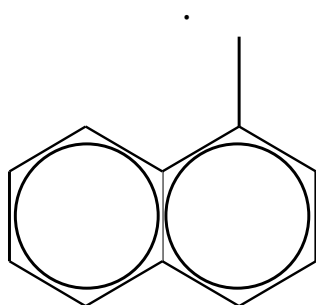
При подборе компонентов для приготовления товарных бензинов необходимо обеспечить равномерность распределения октанового числа по фракциям бензина. В бензинах прямой перегонки низкокипящие фракции имеют более высокую детонационную стойкость, чем высококипящие. В бензинах каталитического крекинга октановые числа различных фракций близки между собой. В бензинах платформинга (один из видов риформинга) некоторые головные фракции имеют низкую детонационную стойкость: высококипящие ароматизированные фракции имеют октановое число выше 100.

Для получения товарного бензина с равномерным распределением детонационной стойкости по фракциям к бензину платформинга добавляют только тот высокооктановый компонент, который кипит в интервале от 70 до 110–130 °С. При составлении рецептур смешения товарных бензинов явление

фракционирования необходимо учитывать, а также следует иметь в виду, что содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах не должно быть более 45–50 %. Это в стандартах не предусмотрено, однако опыт эксплуатации показывает, что такое содержание ароматических углеводородов является оптимальным.

Средние и тяжелые фракции прямой перегонки нефти (с температурой кипения от 270 до 400 °С) составляют топливо для высокооборотных дизельных двигателей.

В дизельных двигателях сжатию подвергается только воздух, температура которого при этом повышается до 300 °С и более. Топливо впрыскивается в камеру сгорания почти в самом конце хода сжатия и самовоспламеняется. Дизельное топливо не должно быть летучим, поэтому оно состоит из высококипящих фракций нефти (выше фракции керосина). Для дизельных двигателей более подходящим является не высокооктановое топливо, как для карбюраторных двигателей, а низкооктановое. Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценны топлива с нормальной цепью углеродных атомов, обладающие наиболее низкой температурой воспламенения. Для характеристики способности дизельного топлива самовоспламеняться используется так называемое цетановое число. Цетановое число (ц. ч.) показывает, что данное топливо ведет себя так же, как и определенная смесь по объему углеводородов цетана (неразветвленный углеводород $C_{16}H_{34}$), для которого принято ц. ч. = 100, и метилнафталина (ц. ч. = 0):



цетан

Цетановое число для высокооборотных дизелей варьируется от 35 до 50.

Требования к цетановому числу в последние годы повышаются. По ГОСТ Р 52368-2005 и ГОСТ 32513-2013⁵ (приведенным в соответствие с европейским стандартом EN 590:2013 + A1:2017) оно должно быть не менее 51. Использование цетаноповышающей присадки 2-этилгексилнитрат (EHN) является эффективным способом повышения цетанового числа дизельного топлива (на 6 и более единиц).

Дизельные топлива с низким и ультранизким содержанием серы уже не обладают достаточной смазывающей способностью для топливных насосов.

⁵ ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2019. 21 с. ; ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2009. 28 с.

Для решения данной проблемы различные компании предлагают высокоэффективную противоизносную присадку, представляющую собой смесь жирных кислот и их производных.

Для улучшения электропроводности топлива можно использовать присадку на основе комбинации производных олеиновых кислот и фенольного антиоксиданта.

Контрольные вопросы

1. Классификация, состав, основные физико-химические характеристики моторного топлива.
2. Понятия детонации, октанового и цетанового чисел, компаундирования моторных топлив.
3. Пути повышения детонационной стойкости бензинов, антидетонаторы, высокооктановые компоненты.
4. Процессы крекинга и риформинга нефти (углеводородов).
5. Классы, структура (строение) органических соединений, входящих в состав бензинов, дизельного топлива (перечислить для каждого вида).
6. Маркировка товарных бензинов.

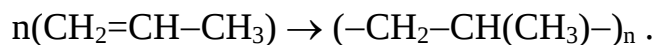
§ 1.2. Классификация и основные характеристики моторных масел

Масла по назначению можно разделить на четыре больших группы: моторные масла, трансмиссионные масла, энергетические масла, индустриальные масла. Моторные масла относят к ГСМ технического применения, к смазочным материалам. Моторные масла могут быть как светлыми (очищенные смазочные материалы), так и темными. В рамках рассматриваемой классификации по летучести изучаемые жидкости являются практически нелетучими с температурой кипения выше 300 °С.

Например, моторные масла – масла, используемые для смазки двигателей внутреннего сгорания. В зависимости от назначения эти масла делят на автомобильные, дизельные и авиационные. Трансмиссионные масла предназначены для смазки зубчатых передач в большинстве машин и механизмов и т. д.

В зависимости от способа получения различают масла нефтяные (минеральные) и масла синтетические. Нефтяные масла получают из нефти путем вакуумной перегонки, часть масел получают совместно с деструктивной переработкой и гидрированием нефти или угля. Синтетические масла получают из соответствующих мономеров с помощью реакций полимеризации или поликонденсации. Наиболее широко распространены следующие виды синтетических масел: углеводородные, сложные эфиры двухосновных кислот и многоатомных спиртов, полиалкиленгликоли, полиорганосилоксаны, фторуглеродные соединения.

Углеводородные синтетические масла получают с помощью реакции полимеризации низших алкенов – углеводородов, содержащих двойную связь (этилена, пропилена, бутиленов), в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , BF_3 , AlCl_3):



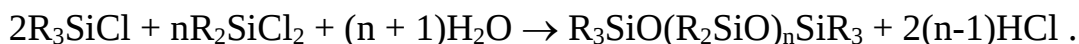
Сложные эфиры двухосновных кислот и многоатомных спиртов получают реакцией этерификации в присутствии катализаторов:



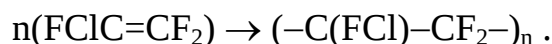
Полиалкиленгликоли получают из различных полигликолей и их эфиров различной степени полимеризации. Например, полиэтиленгликоли получают по реакции:



Полисилоксановые синтетические масла часто называют полисиликоновыми жидкостями или силиконами. Их можно получить из дифункциональных и монофункциональных органохлорсиланов:



Фторуглеродные синтетические масла получают фторированием нефтепродуктов в присутствии катализаторов (CoF_3 , AgF , HgF_2 , MnF_3). Полимеризацией хлортрифторэтилена с последующим фторированием в присутствии CoF_3 получают хлорфторуглероды:



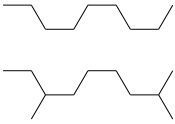
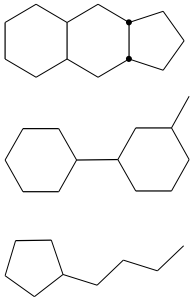
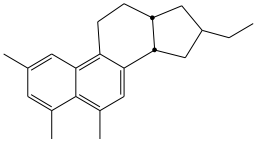
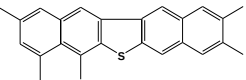
В отличие от минеральных масел синтетические масла имеют более однородный состав, определяемый набором исходных веществ и типом реакции получения.

Нефтяные масла имеют сложный химический состав и представляют собой смесь неразделяемых углеводородов. Чем выше плотность и вязкость масла, тем обычно сложнее его химический состав, так как с увеличением молекулярной массы углеводородов резко возрастает количество их изомеров. Приблизительно около 18–26 % масел составляют насыщенные углеводороды с нормальной и иногда разветвленной цепью – парафины (алканы). Насыщенные углеводороды циклического строения с одним, двумя или тремя кольцами составляют 43–54 %. Принято называть эти соединения как продукты переработки нефти алкилированными нафтенами или просто нафтенами. Алкилированные нафтеноароматические углеводороды, имеющие два, три или четыре кольца,

составляют до 23 %. Наконец, около 8 % приходится на так называемые «асфальтовые» вещества, представляющие собой в основном ароматические соединения. В нефтяных маслах присутствуют соединения различных элементов: азота, кислорода, серы, металлов и др. Состав и примеры соединений, входящих в состав нефтяных масел, приведены в таблице 1⁶.

Таблица 1

Состав нефтяных масел

Компонент	Насыщенные углеводороды – парафины	Алкилированные нафтенy – циклопарафины	Алкилированные нафтенo-ароматические углеводороды	Асфальтены
Содержание, % масс.	18 – 26	43 – 54	до 23	около 8
Классы соединений	Алканы	Циклоалканы	Арены, органо-циклоалканы	Гетероатомные арены, арено-циклоалканы
Примеры соединений	 линейные цепи нормальной и разветвленной структуры	 1, 2, 3 – кольца	 2, 3, 4 – кольца	 V, Ni, Co, Cr... 3 и более колец
также содержатся N-, S-, O- и металлсодержащие производные данных УВ				

Современные смазочные масла представляют собой сложные смеси различных компонентов, каждый из которых выполняет свои функции. Их изготавливают на основе базовых масел: дистиллятных (получаемых на основе вакуумной перегонки мазутов), остаточных или их смесей (получаемых из деасфальтизированных масляных гудронов), в которые вводят присадки различного назначения или их композиции, улучшающие эксплуатационные свойства. По происхождению смазочные масла подразделяют на нефтяные (минеральные), синтетические и смешанные (содержат в различных соотношениях синтетические и нефтяные компоненты). Минеральные смазочные материалы изготавливают из мазута, представляющего собой остаток после атмосферной перегонки нефти, и гудрона – остатка после вакуумной перегонки мазута. В качестве синтетических масел используют синтетические углеводороды, эфиры, галогениды углерода, полиалкиленгликоли. В свою

⁶ Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. 13-е изд., исправл. Л. : Химия. 2003. 728 с.

очередь синтетические углеводороды получают полимеризацией олефинов (этилена, пропилена и т. д.). Синтетические масла имеют более низкую по сравнению с минеральными маслами испаряемость, повышенную термическую и химическую стабильность. Они устойчивы к действию высоких температур (до 300-400 °С) и радиации. Синтетические масла имеют также по сравнению с минеральными более выраженные противоизносные свойства. В связи с этим данный вид моторных масел наиболее широко применим при эксплуатации транспортных средств в климатических условиях Сибири.

Моторные масла предназначены для смазывания деталей двигателей внутреннего сгорания. Они подразделяются на масла для дизельных, карбюраторных и авиационных двигателей. «Основные требования к моторным маслам следующие:

- высокая моющая, диспергирующе-стабилизирующая способность по отношению к нерастворимым загрязнениям в сочетании с эффективным нейтрализующим действием;
- высокая термическая и термоокислительная способность, позволяющая работать при высоких температурах;
- минимальный износ трущихся поверхностей за счет высокой прочности масляной пленки, достаточной вязкости при высокой температуре;
- отсутствие коррозионного воздействия на материал деталей двигателя и способность предохранения от внешней коррозии;
- слабая зависимость вязкости от температуры. Для легкого пуска двигателя при низкой температуре и надежной работы в тяжелых режимах;
- совместимость с материалами уплотнений;
- невысокая пенообразующая способность для обеспечения нормальной работы масляных насосов»⁶.

Достаточно жесткие требования к маслам определяются условиями, при которых «работают» масла. Так, вязкостно-температурные свойства моторных масел обусловлены их температурным режимом работы в двигателе внутреннего сгорания. Температура газов в камере поршневого двигателя составляет 2500 °С, при том, что температура окружающего воздуха может быть -45 °С.

Для обеспечения вышеперечисленных требований к моторным маслам подбирается соответствующая химическая композиция. Один из вариантов «улучшения» свойств масла – введение присадок, которые классифицируются в зависимости от обеспечиваемых ими свойств. Вот их небольшой перечень, представленный в работах В. Н. Хрусталева и его коллег:

- детергентно-диспергирующие, ограничивающие отложения продуктов окисления на деталях двигателя;
- антифрикционные, противоизносные и противозадирные, улучшающие смазочные свойства;
- депрессорные, понижающие температуру застывания;
- вязкостные, повышающие вязкость и улучшающие вязкостно-температурные свойства;
- антипенные, предотвращающие вспенивание масла;

- антиокислительные, предохраняющие масло от окисления кислородом воздуха;
- противокоррозионные, снижающие разрушение металла под воздействием агрессивной среды;
- моющие, препятствующие образованию твердых отложений (нагаров, лаков, осадков) на деталях механизмов⁷.

В качестве присадок используют углеродные и элементарноорганические соединения различных типов, в том числе низкомолекулярные поверхностно-активные вещества и полимеры. Данные вещества обладают определенным набором физико-химических свойств, которые проявляются при взаимодействии с различными поверхностями, и их присутствие может стать одним из идентификационных признаком.

В настоящее время большинство присадок к маслам многофункциональны. При этом разрабатывается не присадка с конкретными свойствами, а их композиция (пакет присадок) с целью получения максимального эффекта по всей совокупности свойств масел.

Товарная маркировка моторных масел основывается на классификации моторных масел по их вязкостным и эксплуатационным свойствам. По этим показателям все моторные масла (кроме авиационных) подразделяются на незагущенные и всесезонные загущенные (с добавлением специальных загустителей).

Система обозначения моторных масел регламентируется ГОСТ 174791-85 и ГОСТ 17479.1-2015⁸, которые включают определенные обозначения: М – масло моторное, цифра – обозначает класс кинематической вязкости, буква – соответствует области применения масла, индекс рядом с буквой обозначает: 1 – карбюраторные двигатели, 2 – дизели.

В соответствии с ГОСТом⁹ всего классов кинематической вязкости 11, которым соответствуют определенные индексы. Вторая буква обозначает соответствующие области применения масла – типы двигателей. Например: «М₈В₁ – моторное масло класса вязкости 8, предназначено для среднефорсированных карбюраторных двигателей; М_{63/10}-Г₁ – моторное масло всесезонное класса вязкости 63/10, предназначено для высокофорсированных карбюраторных двигателей»¹¹.

В мировой практике для обозначения класса вязкости разработана система SAE (Society of Automotive Engineers), а для обозначения уровня эксплуатационных свойств – система API (American Petroleum Institute).

«Обозначения системы SAE включают в себя шесть зимних классов: 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W и пять летних классов: 20, 30, 40, 50, 60 кинематической вязкости. Если присутствует одновременно зимний и летний

⁷ Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий: учебник / В. Н. Хрусталева [и др.] / под общ. ред. В. Н. Хрусталева. Иркутск : Типография «На Чехова», 2017. 444 с.

⁸ ГОСТ 17479.1–2015. Масла моторные. Классификация и обозначение (Переиздание). М. : Стандартинформ, 2019. 12 с.

⁹ Там же.

классы вязкости, разделенные тире, то масло всесезонное и при минусовых температурах соответствует зимнему классу вязкости, а при плюсовых – летнему»¹⁰.

Существует соответствие между обеими системами обозначения классов вязкости. Например, класс 10W-30 соответствует 4_з/10, 5W-20 – 3_з/8 и т. д.

В соответствии со стандартами API индекс S обозначает масло для бензиновых двигателей, C – для дизельных двигателей. Класс масла обозначается латинскими буквами от A до H. Чем дальше буква отстоит от начала алфавита, тем более жесткие условия эксплуатации масла. По группам эксплуатации также существует соответствие между отечественными классами и системой API.

Например, «SB соответствует группе A, SC соответствует группе B1, SE соответствует группе Г1»¹¹.

Анализ основных характеристик и химического состава горюче-смазочных материалов, в частности моторных масел, дает основание для выбора метода тонкослойной хроматографии в качестве метода исследования качественного и количественного состава моторных масел как для предварительного анализа, так и для основных экспертных исследований.

Контрольные вопросы

1. Классификация моторных масел.
2. Состав, основные физико-химические характеристики моторных масел.
3. Маркировка моторных масел.

§ 1.3. Предварительное исследование и собирание следов, проб ГСМ на месте происшествия

«Осмотр места происшествия является первоочередным следственным действием, быстрое проведение которого позволяет обнаружить и сохранить следы, вещественные доказательства и получить необходимые сведения о преступлении. Именно с осмотра места происшествия начинается работа по выявлению цепи доказательств, необходимых для определения причины события преступления и установления виновных лиц. Поиск следов НП и ГСМ на месте происшествия необходимо проводить с учетом обстоятельств уголовного дела, а также их природы. Так, при дорожно-транспортных происшествиях следы ГСМ могут находиться на различных частях

¹⁰ Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов : учеб. пособие / Э. В. Сысоев, А. В. Селезнев, Е. В. Бурцева и др. 2007. URL: https://tstu.ru/book/elib/pdf/2007/k_Sqsoev1.pdf (дата обращения: 25.09.2024).

¹¹ Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них : учеб. пособие / В. С. Митричев, В. Н. Хрусталева. СПб. : Питер, 2003. 591 с.

транспортного средства, дорожном покрытии, почве, на обочине дороги, одежде потерпевшего, различных преградах»¹².

В этом параграфе рассмотрим возможности ряда физико-химических методов и научное обоснование их применения для поиска, выявления, изъятия и предварительного исследования с применением тонкослойной хроматографии.

Следы НП и ГСМ на предмете-носителе, а также их воздействие на предмет-носитель можно установить при визуальном осмотре объектов, в том числе с помощью луп. Различие в отражательной способности в местах наслоения (воздействия) НП и ГСМ может быть выявлено при освещении объектов под разными углами. Большую помощь при поиске может оказать специфический запах НП и ГСМ.

Особое значение при поиске следов ГСМ уделяется их способности люминесцировать под воздействием УФ-излучения. Наиболее интенсивная люминесценция проявляется для ГСМ, имеющих температуру кипения выше 200 °С. К последним относят большинство товарных ГСМ, в том числе моторные масла. В связи с этим поиск следов НП и ГСМ ведут, как правило, с использованием УФ-осветителей. При этом следует принимать во внимание следующие факторы:

а) цвет люминесценции зависит от чистоты, компонентного состава исследуемого ГСМ. Присутствие предельных углеводородов (этана, пропана, бутана) изменяет цвет люминесценции от зеленого до голубого, циклических углеводородов (бензола, толуола, ксилола) – от желтого до салатного, реже фиолетового цветов. Цвет и интенсивность люминесценции в значительной степени определяет толщина слоя ГСМ. Так, смазочные материалы наиболее стабильные результаты, характеризующие их эксплуатационные свойства, дают при толщине слоя 10 мм и более;

б) интенсивность люминесценции зависит от материала-носителя, в частности его способности впитывать ГСМ либо растворяться под его воздействием. Чем сильнее впитывающая способность материала-носителя, тем меньше интенсивность люминесценции. Сильное проникновение ГСМ в древесину позволяет обнаружить их незначительное количество лишь на спиле, сделанном в месте проникновения поперек волокон. На тканях наблюдение люминесценции затруднено вследствие возможности собственной люминесценции волокон ткани либо присутствия люминесцентных компонентов в красителях, которыми окрашена ткань;

в) определенные тип и количество примесей в ГСМ, попавших при взаимодействии с контактной поверхностью, могут привести к гашению люминесценции. Гашение люминесценции наблюдается при попадании ГСМ

¹² Кайргалиев, Д. В., Васильев, Д. В., Гудзенко, Ю. В. [и др.]. Особенности поиска, обнаружения, фиксации, изъятия, предварительного исследования и упаковки следов нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов на месте происшествия // Фундаментальные исследования. 2014. № 6–2. С. 430–434.

на некоторые виды тканей и резины. Пятна ГСМ при этом выглядят абсолютно черными на более светлом фоне¹³.

«При поиске следов ГСМ, в частности моторных масел, необходимо учитывать, что под воздействием высоких температур, солнечного света, открытого огня, нахождения в открытой емкости они в значительной степени меняют свой состав и свойства, расслаиваются, переходят в другое агрегатное состояние, теряют легколетучие компоненты. По этой причине следы легколетучих ГСМ (бензинов, керосинов) спустя определенное время после попадания на предмет-носитель становятся невидимыми не только в обычном свете, но и при воздействии УФ-лучей. По этой же причине с трудом обнаруживают ГСМ на обугленных поверхностях»¹⁴.

В соответствии с требованиями нормативных правовых актов описание (фиксация) обнаруженных следов ГСМ в протоколе осмотра обязательно включает в себя информацию о цвете, запахе, количестве ГСМ, локализации и конфигурации пятен на предмете-носителе. Последние две характеристики могут быть зарисованы на схеме или сфотографированы. Обязательно фиксируют факт взаимодействия ГСМ с материалом предмета-носителя¹⁵.

Изъятие следов НП и ГСМ по возможности необходимо производить с предметом-носителем. При этом пятна ГСМ предварительно изолируют с помощью не впитывающих их материалов, например, полиэтилена. При длительном хранении полиэтилен сверху накрывают бумагой, не пропускающей свет.

Следы-наслоения смазочных масел и твердых НП (битумов, парафинов) с преимущественно невпитывающих поверхностей изымают механическим путем: с помощью препаровальных игл, протирания участка с наслоениями поролоновой губкой с последующим срезанием поверхностной части поролона и отделения от него под микроскопом частиц НП либо соскабливания наслоений НП скальпелем с поверхности предмета-носителя.

Капли жидкости изымают с помощью капилляров, пипеток, шприцев, помещаемых затем в стеклянную тару с притертыми стеклянными или полихлорвиниловыми (ПВХ) пробками. Когда предмет-носитель пропитан ГСМ, а каплю жидкости собрать невозможно, производят извлечение ГСМ с помощью экстракции органическими растворителями: петролейным или диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом. Растворитель выбирают исходя из хорошей растворимости в нем углеводородов, из которых состоят ГСМ, и инертности по отношению к материалу предмета-носителя, а также его высокой летучести. В экспертной методике и в классических учебниках по осмотру места происшествия и изъятия следов, а также в учебниках КЭВМИ подробно описаны

¹³ Кайргалиев, Д. В., Васильев, Д. В., Гудзенко, Ю. В., Беченков, А. А. Особенности поиска, обнаружения, фиксации, изъятия, предварительного исследования и упаковки следов нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов на месте происшествия // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 6–2. С. 430–434.

¹⁴ Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий : учебник / В. Н. Хрусталева [и др.] ; под общ. ред. В. Н. Хрусталева. Иркутск : Типография «На Чехова», 2017. 444 с.

¹⁵ Кайргалиев, Д. В., Васильев, Д. В., Гудзенко, Ю. В., Беченков, А. А. Указ. соч.

указанные выше действия. В этой работе отметим только особенность данного подхода. «При экстракции вероятно попадание в экстракт веществ, не связанных с расследуемым событием (соэкстрактивных), поэтому обязательным является изготовление образцов сравнения, т. е. экстрактов с нейтральных, близко расположенных к исследуемому, но не имеющих следов наслоений участков образца»¹⁶.

Для сравнительных образцов может быть осуществлен отбор проб из емкостей с НП и ГСМ, который требует соблюдения следующих правил:

- отбор проб жидкости при отсутствии ее явного разделения производят в двух-трех местах: придонной, средней и поверхностной;

- при расслоении жидкости пробы необходимо изъять из каждого слоя, в том числе осадка, если он имеется.

Упаковку изъятых образцов производят с помощью материалов, не впитывающих ГСМ и не взаимодействующих с ним. Предметы-носители, пропитанные жидкими веществами, помещают в отдельные стеклянные емкости с притертыми стеклянными или ПВХ-пробками. Не допускается применение пробок из резины, поскольку большинство ГСМ растворяют резину. Следует помнить, что не допускается использовать для упаковки ГСМ тару из бумаги, картона, пластмассы, древесины. Изъятие образцов ГСМ в полиэтиленовую тару допускается лишь в исключительных случаях, так как полиэтилен пропускает пары ГСМ.

Влажные предметы-носители перед упаковкой необходимо просушить в тени при комнатной температуре. Для уменьшения испарения ГСМ при сушке пятно ГСМ прикрывают полиэтиленом, пятно на материи обшивают полиэтиленом по краям.

Предварительное исследование начинается с общеупотребительного и самого простого метода: визуального осмотра следов, а также описания их внешнего вида (твердые частицы, капли жидкости, следы (наслоение) на различных предметах, соскобы и пр.), агрегатного состояния изъятых объектов (твердое, смолообразное, мазеобразное, жидкое, газообразное), их количества и размерных характеристик, цвета, запаха.

Внешний осмотр НП и ГСМ производят под различными углами зрения. При этом изучают и оценивают фазовое состояние, отражательную способность, цвет НП или ГСМ при дневном свете и цвет люминесценции под действием УФ-излучения, запах, вязкость, подвижность, наличие механических примесей и других инородных включений, растворимость и испаряемость, наличие расслоения жидкости.

«Визуальным осмотром следов, образованных веществами, похожими на НП и ГСМ, выявляются: признаки их внешнего вида (твердые частицы, капли жидкости, следы (наслоения) на различных предметах, соскобы и пр.), агрегатное состояние обнаруженных объектов (твердое, смолообразное, мазеобразное, жидкое, газообразное), их количество и размерные характеристики, отражательная способность, цвет при дневном свете, цвет

¹⁶ Кайргалиев, Д. В., Васильев, Д. В., Гудзенко, Ю. В., Беченков, А. А. Указ. соч.

люминесценции под действием УФ-излучения; запах; вязкость, подвижность и испаряемость; при наличии инородных частиц в следах ГСМ – описывают их количество, внешний вид, размер, цвет; при наличии жидкостей с явными признаками расслоения – описывают характеристики каждого слоя»¹⁷.

Для моторных масел характерны следующие проявления специфичных для них признаков в процессе применения традиционных физико-химических методов. Так, цвет люминесценции под воздействием УФ-излучения для некоторых масел и пластичных смазок изменяется от желтого до коричневого с молочным оттенком.

На цвет моторных масел влияет его химический состав, степень и вид очистки, наличие различных добавок, а также условия хранения и эксплуатации химическим составом, степенью и видом очистки, наличием различных добавок, а также условиями хранения и эксплуатации. Цвет моторного масла определяет условия эксплуатации горюче-смазочного материала. На последнее указывают характерные продукты износа, темный осадок, наличие мелких твердых частиц в объеме рабочей жидкости.

Запах также специфичен для каждого вида НП и ГСМ. Однако, очищенные масла, практически не имеют запаха.

Вязкость, как уже описывалось в первом параграфе данной работы, также определяется составом, наличием вязкостных присадок, загустителей и наполнителей, характерных для пластичных смазок. Вязкость увеличивается при испарении легколетучих компонентов, например, при хранении в открытой емкости. Вязкость смазок уменьшается при эксплуатации.

Наличие механических включений и осадка может иметь различное происхождение, например, в процессе производства или эксплуатации моторного масла. Механические включения и осадок могут иметь прямое отношение к расследуемому событию. Механические примеси и твердые частицы вначале выявляют невооруженным взглядом, затем при помощи луп, оптических микроскопов, далее – в поляризованном свете при помощи поляризационных микроскопов. Микроскопические исследования инородных частиц различного рода, загрязнений, отдельных капель, слоев жидкости зачастую позволяют сделать предположительный вывод об общем источнике происхождения двух сравниваемых объектов.

Испаряемость НП или ГСМ связана с наличием и количеством легколетучих компонентов в них.

Для определения вязкости, наличия механических примесей, испаряемости каплю исследуемой жидкости помещают на фильтровальную бумагу. Вязкость качественно оценивают по диаметру образованного пятна, испаряемость – по времени его испарения. Наличие механических включений оценивают исходя из анализа инородных частиц, оставшихся на фильтровальной бумаге после «высыхания» пятна. Полученные результаты сопоставляют с

¹⁷ Там же.

соответствующими характеристиками сравниваемых образцов. Данный метод в литературе встречается под названием «метод пятна»¹⁸.

Растворимость рабочей жидкости транспортных средств оценивают по результатам воздействия стандартным набором растворителей: метанола, этанола, пропанола, бутанола. Так, масло растворяется только в бутаноле.

Совокупность перечисленных выше признаков позволяет дать лишь предварительное заключение о классификационной принадлежности исследуемых следов горюче-смазочных материалов. Определить вид или тип ГСМ при этом можно лишь с определенной степенью вероятности, зависящей, в частности, от характера и глубины изменений, произошедших с объектом. Марку вещества по этим признакам определить, как правило, не удастся.

Предварительное исследование экстрактов НП и ГСМ, как и исходных веществ, может быть продолжено с использованием совокупности физических и химических методов анализа, наиболее информативными из которых являются рефрактометрические (анализ показателей преломления) и хроматографические методы. «В основе методов хроматографии лежит разделение исследуемого вещества на компоненты с их качественным и количественным определением. Среди хроматографических методов особое значение имеет метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), не требующий дорогостоящего оборудования, обладающий быстротой, доступностью, сравнительной простотой выполнения анализа. Указанные преимущества обеспечивают возможность его широкого применения в предварительных исследованиях НП и ГСМ»¹⁹, в том числе моторных топлив и масел.

Контрольные вопросы

1. Особенности обнаружения следов ГСМ на месте происшествия.
2. Способы изъятия и хранения НП и ГСМ, изъятых с места происшествия.
3. Методы и их особенности предварительного исследования следов ГСМ, в том числе моторных масел.

¹⁸ Топливо, смазочные материалы и технические жидкости : учеб. пособ. / В. В. Остриков, С. А. Нагорнов, О. А. Клейменов, В. Д. Прохоренков, И. М. Курочкин, А. О. Хренников, Д. В. Доровских. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 304 с. ; Бадзюк, И. Л., Чепурных, Н. К. Экспертные исследования микроструктуры следов горюче-смазочных материалов с целью идентификации транспортного средства, скрывшегося с места происшествия // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2019. № 3. С. 109–111.

¹⁹ Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий : учебник / В. Н. Хрусталева [и др.] ; под общ. ред. В. Н. Хрусталева. Иркутск : Типография «На Чехова», 2017. 444 с.

§ 1.4. Особенности исследования ГСМ методом тонкослойной хроматографии

Техническое оформление ТСХ достаточно просто. Сам процесс ТСХ может быть сведен к пяти основным стадиям: подготовке пробы, ее нанесению, разделению компонентов (непосредственно хроматографированию) (рис. 1а), проявлению хроматограмм (рис. 1б), расчету и анализу результатов. Особенностью проведения исследования масел является предварительное растворение в петролейном эфире, пентане, гексане либо ином неполярном растворителе с последующим нанесением на пластину.

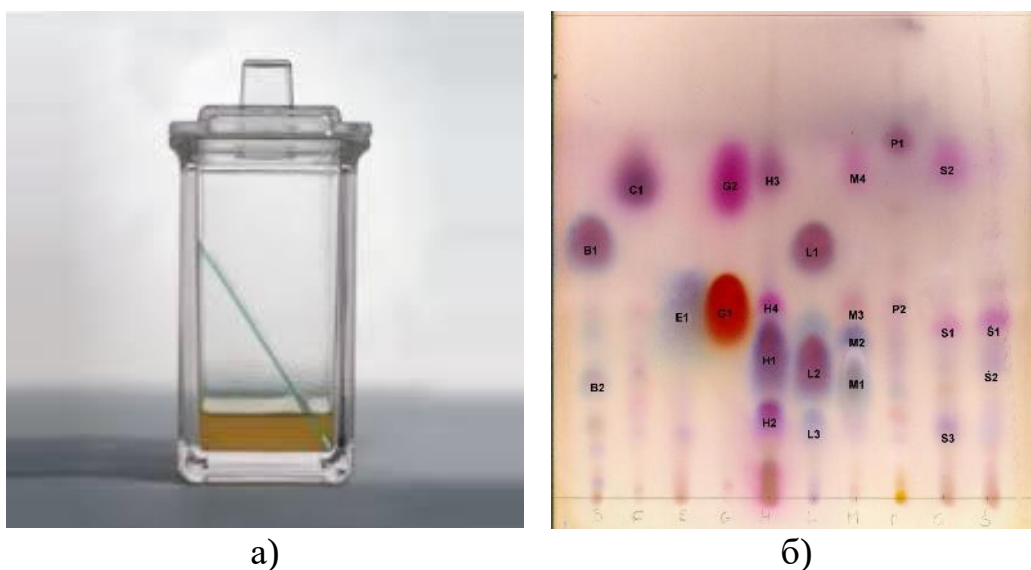


Рис. 1. Пример выполнения ТСХ: а) разделение компонентов – элюирование; б) результат проявления хроматограммы

Разделение исследуемого вещества на компоненты при движении системы растворитель-вещество по сорбенту происходит вследствие различной сорбционной способности молекул отдельных компонентов, что связано с различием в строении молекул. Выбор жидкой фазы (системы растворителей) зависит в первую очередь от полярности разделяемых веществ. Так, для полярных разделяемых веществ (например, некоторых видов присадок) используются полярные растворители. В качестве подвижной фазы – системы растворителей для горюче-смазочных материалов выбирают определенные смеси, например, октан : бензол в соотношении объемов 5 : 1, либо гексан : петролейный эфир : уксусная кислота – в соотношении 70 : 30 : 2.

После указанных процедур пластину высушивают и определяют наличие и положение пятен (зон) отдельных компонентов на хроматограммах следующими приемами:

1) осмотром пластины в УФ-лучах. При этом отмечают расположение пятен, их размер, цвет, замеряют расстояния от линии старта, вычисляют R_f (рис. 2);

2) обработкой пластины парами йода в специальной камере (рис. 3);

3) обработкой пластины 1 %-ным раствором формалина в концентрированной серной кислоте (рис.4).

Каждый из перечисленных подходов позволяет выявить свои классы углеводородов: в УФ-лучах наиболее ярко люминесцируют ароматические соединения (нафталин, антрацен). Парами йода можно выявить олефины, обработкой раствором формалина – олефины (красно-бурого цвета), моноциклические ароматические углеводороды (красного цвета), би- и полициклические углеводороды (нафталин и антрацен) – зеленого и синезеленого цветов (рис. 4).

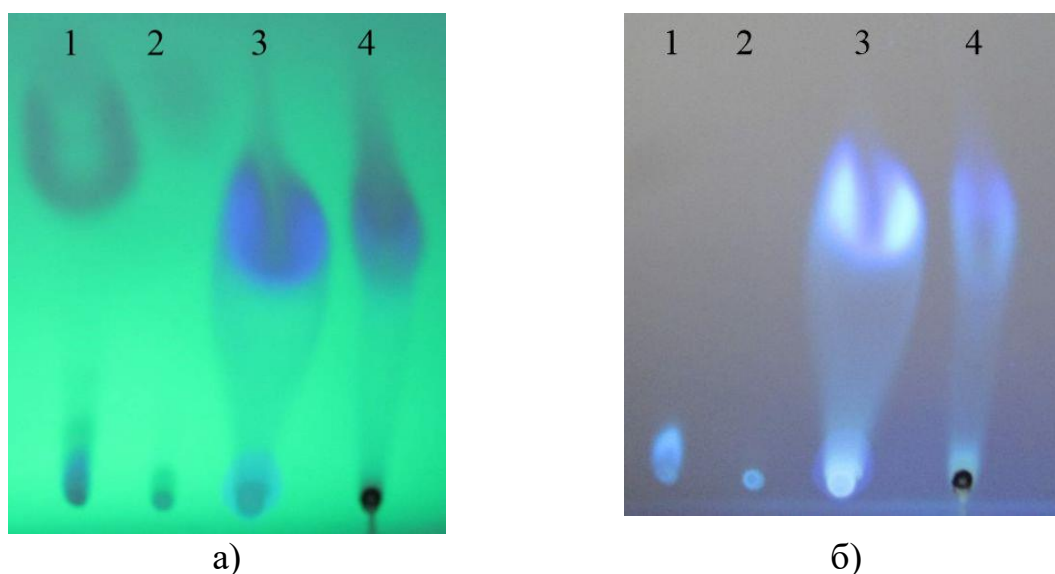


Рис. 2. Пример осмотра хроматографических пластин (ТСХ) горючесмазочных материалов в УФ-лучах: а) $\lambda=254$ нм; б) $\lambda=365$ нм; 1) дизельное топливо; 2) бензин; 3) минеральное моторное масло; 4) отработанное минеральное моторное масло



Рис. 3. Пример проявления хроматограммы (метод ТСХ) синтетических моторных масел парами йода: 1) «Шелл»; 2) «Субару»; 3) «Мобил»

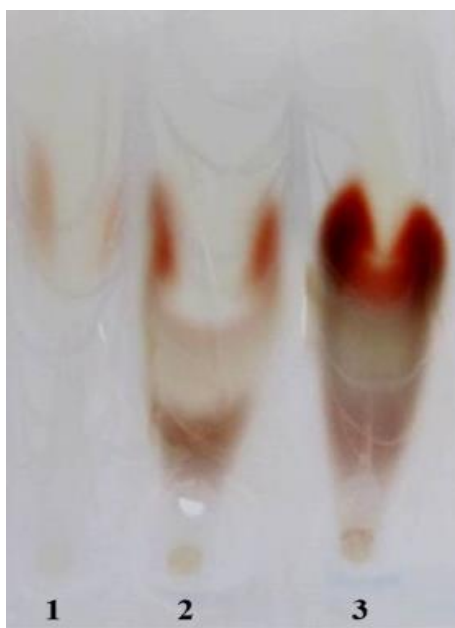


Рис. 4. Пример проявления хроматограммы (метод ТСХ) моторных масел формалитовой смесью: 1) синтетическое «IDEMITSU 5W-30»; 2) смешанное (полусинтетическое) «ZIC X5 10W-40»; 3) на минеральной основе «М-8В»

Величина R_f – коэффициент подвижности, является важным показателем в хроматографии. R_f – это отношение расстояния от центра пятна к расстоянию, пройденному растворителем. Измерение расстояний проводят от линии старта (рис. 5).

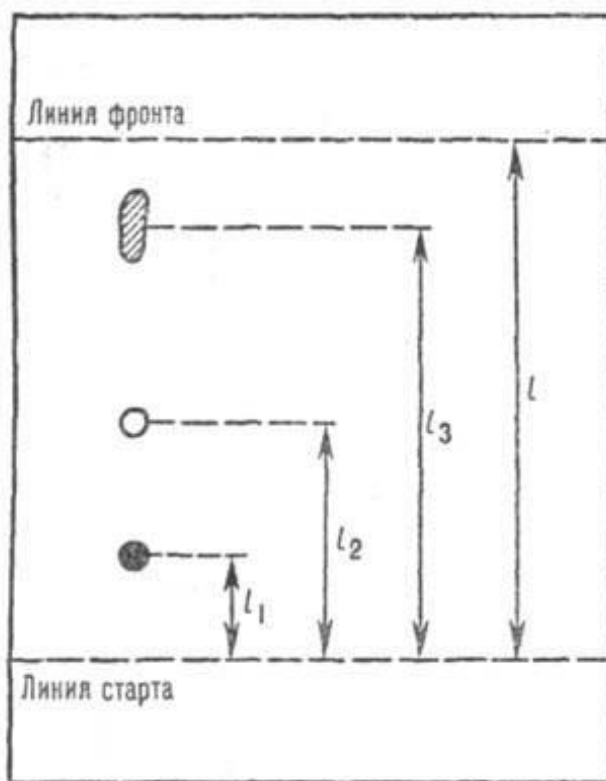


Рис. 5. Определение R_f

Величина R_f характеризует природу определяемого соединения и зависит от условий хроматографирования. Для идентификации веществ по значению R_f часто используют «свидетелей». Это вещества, коэффициент подвижности для которых известен. Они наносятся на линию старта рядом с разделяемой смесью и хроматографируются в одних и тех же условиях.

$$R_f = l_n/l,$$

где l_n – расстояние от стартовой линии до центра пятна исследуемого вещества, l – расстояние от стартовой линии до фронта растворителя.

По величине коэффициента удерживания зоны на хроматограмме в зависимости от вида углеводов распределены следующим образом:

«1) предельные углеводороды (парафины): $R_f = 0,8-0,95$. В парах йода они выглядят в виде белых пятен на желтом фоне, в УФ-лучах – в виде пятен голубого, фиолетового или зеленого цветов;

2) олефины: $R_f = 0,65-0,75$. После обработки парами йода выглядят как коричневые пятна на желтом фоне;

3) ароматические или циклические углеводороды: $R_f = 0,30-0,60$. В УФ-лучах выглядят как пятна фиолетового, голубого, салатного, желтого и других цветов»²⁰.

Следует отметить, что последовательное исследование хроматографических пластин в УФ-лучах и проявление хроматограмм парами йода, форомалитовой смесью является комплексным, взаимодополняющим подходом к изучению состава сложнокомпонентных систем. В качестве примера изучения состава биоорганического дизельного топлива методом ТСХ можно привести работу авторов.²¹ Такой комплексный подход позволил выявить в составе биотоплива (*F. Verticillioides*) особенный компонент (рис. 6). При сравнительном анализе состава различных природных масел исследователям удалось с помощью метода ТСХ подтвердить наличие «обычных» групп веществ триглицеридов, свободных жирных кислот и диацилглицеринов (TAG, FFA, DAG). УФ-лучи выявили специфичную для данного вида масел группу веществ – стерины (Sterols), природа которых была подтверждена позже спектральными методами.

Таким образом, данный метод позволяет разделить компоненты и установить примерный химический состав исследуемой жидкости, помимо сравнительного анализа, при достаточно малых трудозатратах.

Одним из вариантов методов хроматографии является «метод пятна», упоминаемый выше, наиболее легко и эффективно реализуемый при исследовании ГСМ. Хроматографической пластиной в этом случае служит

²⁰ Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них : учеб. пособие / В. С. Митричев, В. Н. Хрусталева. СПб. : Питер, 2003. 591 с.

²¹ Kamoun, O., Ayadi, I., Guerfali, M., Belghith, H., Trigui-Lahiani, H. *Fusarium verticillioides* as a single-cell oil source for biodiesel production and dietary supplements // Process Safety and Environmental Protection. 2018. Vol. 118. P. 68-78.

прямоугольный или круглый лист хроматографической или фильтровальной бумаги диаметром 8-10 см, в центр которого наносят 1-3 капли исследуемого вещества. Листы бумаги необходимо поместить в специальную рамку (по размерам листа) для исключения возможности их касания с посторонними предметами. Растекание пятна приводит к образованию 27 колец, характеризующих процесс разделения. Для улучшения процесса твердые, смолообразные и мажеобразные вещества предварительно растворяют в высокоочищенном керосине или другом не люминесцирующем органическом растворителе.

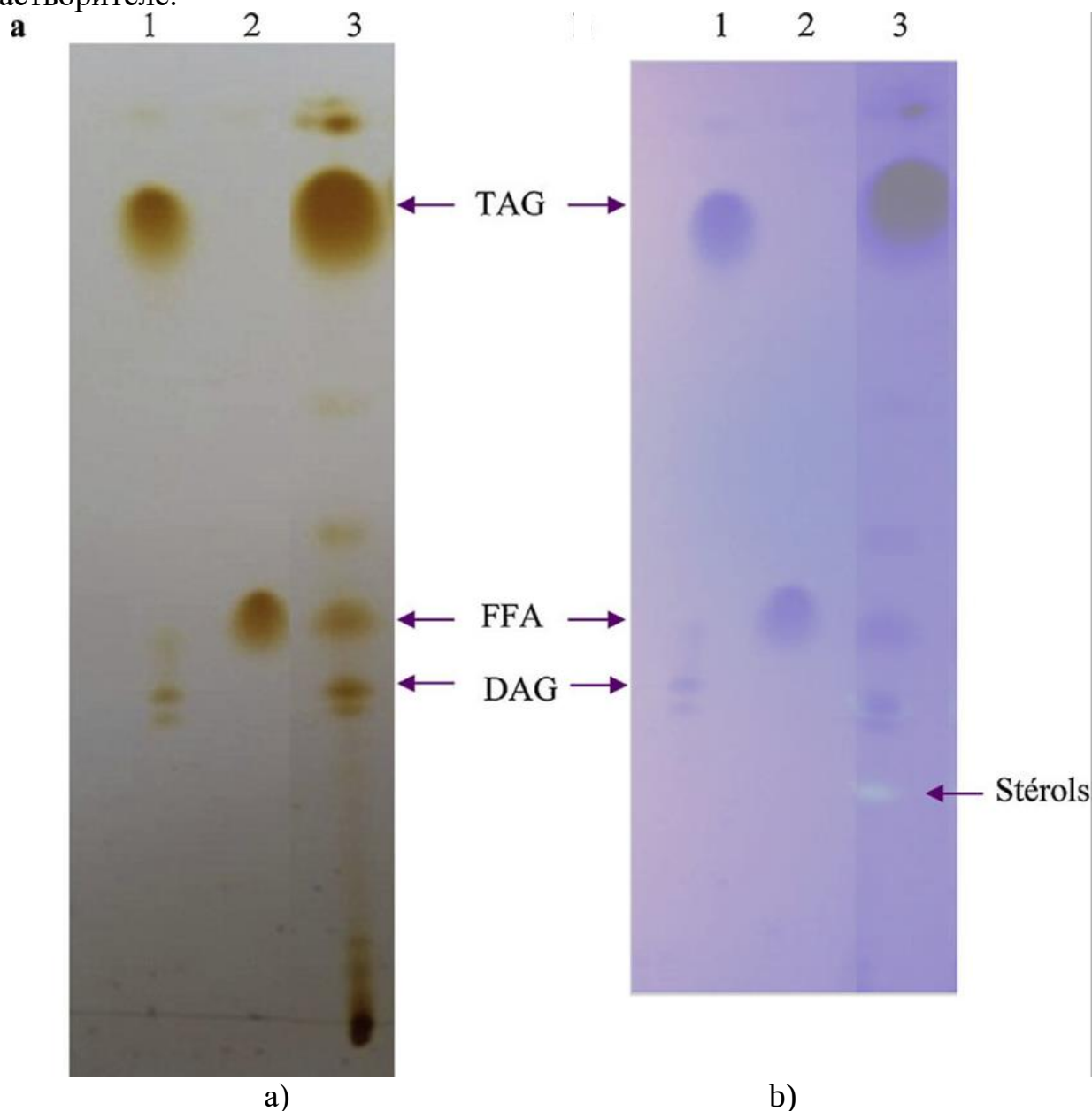


Рис. 6. Тонкослойная хроматография природных масел (1) оливковое масло; 2) олеиновая кислота; 3) экстрагированные липиды из биотоплива):
а) обнаружение с помощью паров йода; б) обнаружение с помощью паров йода и наблюдение под УФ-излучением

Частыми объектами экспертных исследований методами тонкослойной хроматографии из ГСМ становятся так называемые светлые нефтепродукты, моторные топлива, например, как инициаторы поджога. Моторные масла в качестве подобных объектов экспертных исследований встречаются редко. В литературе им уделено меньше внимания, однако эти материалы широко используются в повседневной жизни и могут оказаться на месте происшествия одним из «свидетелей», исследования которого будут способствовать выяснению обстоятельств какого-либо инцидента, например, с участием транспортного средства. Установить химический состав синтетического моторного масла только с помощью тонкослойной хроматографии невозможно, для этого необходимы физико-химические методы другого уровня, например, спектральные. ТСХ может быть использована для разделения компонентов на группы для дальнейшего исследования их химического состава (также и для других видов ГСМ).

Наиболее эффективно применение ТСХ при сравнительном анализе, например, известных образцов моторных масел и пробы изучаемого (неизвестного вида, производителя и т. п.) объекта ГСМ. В литературе представлен небольшой ряд исследований, результаты которых демонстрируют применимость ТСХ для решения подобной задачи. Используя результаты исследований работ²², предварительные этапы групповой идентификации синтетического моторного масла можно выполнять при соблюдении следующих условий.

Примером может служить исследование синтетических моторных масел (всесезонные) трех различных производителей с одинаковыми эксплуатационными характеристиками, для которых маркировка в системе SAE соответствует «5W-40»²³. Предварительно образцы исследуемых моторных масел смешивают с октаном в соотношении 1:1. Хроматографирование проводится на пластинах Силуфол UV. В качестве элюентов используются известные системы растворителей на основе – гексан : толуол : четыреххлористый углерод : уксусная кислота с соотношением компонентов 7 : 1 : 1 : 1 (система 1), а также 3 : 1 : 1 : 1 (система 2), по примеру работы²⁴, октан : бензол (5:1) (система 3). Определение наличия и положения пятен (зон) отдельных компонентов на хроматограммах производится следующими способами:

²² Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения : учеб.-метод. пособие / И. Д. Чешко, М. А. Галишев, С. В. Шарапов, Н. Н. Кривых. СПб. : Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. 103 с. ; Солозובה, Н. С. Исследование горюче-смазочных материалов методом ТСХ / Н. С. Солозובה, И. Н. Мельников, С. Я. Пичхидзе // Молодой ученый. 2015. № 24.1 (104.1). С. 91-92.

²³ Бадзюк, И. Л. Особенности применения метода тонкослойной хроматографии в судебно-экспертных исследованиях следов моторного масла // Право и управление. 2023. № 7. С. 282–285.

²⁴ Солозובה, Н. С. Исследование горюче-смазочных материалов методом ТСХ / Н. С. Солозובה, И. Н. Мельников, С. Я. Пичхидзе. // Молодой ученый. 2015. № 24.1 (104.1). С. 91–92.

1) осматриваются пластины в УФ-лучах, при этом отмечаются расположение пятен, их размер, цвет, измеряется расстояние от линии старта, вычисление R_f ;

2) пластина обрабатывается парами йода в специальной камере, также отмечается расположение пятен, их размер, цвет, проводится замер расстояния от линии старта, вычислить R_f .

Системы 1 и 2 направлены на разделение смесей, содержащих полярные по природе добавки. Разделение смесей моторных масел на компоненты происходит в зависимости от вида масла и производителя, а также времени эксплуатации.

Вопрос о принадлежности представленного на исследование образца моторного масла к одному из известных образцов сравнения, наиболее показательно решился при выборе системы растворителей 3 (неполярные растворители).

Выявление компонентов образцов парами йода дает четкую картину примерного состава (по классам органических соединений) по цветам пятен и их расположению от «старта», размерам зон на качественном и количественном уровнях. Учитывая, что йод является общим реагентом для всех групп органических соединений, содержащихся в нефтепродукте²⁵, проявлять хроматограммы раствором формальдегида в серной кислоте необходимо только для дополнительного «проявления» олефинов и полициклических ароматических углеводородов. Для предварительного вывода и планирования дальнейших исследований неизвестного образца достаточно описанных в данной работе этапов проявления и анализа хроматограмм.

При проявлении в парах йода вся пластинка окрашивается в желтый цвет (рис. 3), пятна, содержащие углеводороды ненасыщенной структуры, – в коричневый цвет, пятна, содержащие насыщенные углеводороды, остаются белыми на желтом фоне. У исследуемых образцов масел проявляются коричневое и темно-желтое пятна в зоне $R_f = 0,2-0,4$. И два белых пятна на желтом фоне в зонах $R_f = 0,4-0,6$ (серповидной формы) и $R_f = 0,7-0,9$ (продолговатой формы). Отличием образцов моторных масел по производителям являются положение пятен от линии старта и их размер (табл. 2).

Таблица 2

Значения коэффициентов подвижности для исследуемых образцов
моторных масел (элюент октан : бензол (5:1))

Производитель	R_{f1}	R_{f2}	R_{f3}	R_{f4}
«Субару»	0,26	0,37	0,53	0,79
«Мобил»	0,23	0,28	0,39	0,63
«Шелл»	0,24	0,30	0,45	-

²⁵ Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: учеб.-метод. пособие / И. Д. Чешко, М. А. Галишев, С. В. Шарапов, Н. Н. Кривых. СПб. : Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. 103 с.

Воспроизводимость данных результатов подтверждается повтором выполнения эксперимента при одинаковых условиях.

Исследование экстрактов ЛВЖ и ГЖ с объектов, изъятых с места пожара, методом тонкослойной хроматографии подробно описано в работе И. Д. Чешко и соавторов²⁶. Там же приведены результаты разделения светлых нефтепродуктов и минеральных масел методом ТСХ. Из приведенных авторами данных видно, что нативные нефтепродукты по виду хроматограмм можно разделить на группы: бензины, среднестиллятные топлива, масла (в качестве иллюстрации см. рис. 2). А в группе масел удастся выделить индустриальные, моторные, трансмиссионные и масла для коробок передач. Перечисленные группы НП имеют явные отличия в количестве проявляющихся пятен, их цвете и Rf.

Наличие полимерных присадок в моторных маслах можно наблюдать при проявлении хроматограмм реактивом Марки – формалиновой смесью (рис. 7). Химический состав присадок можно определить комплексом хроматографических и спектральных методов.

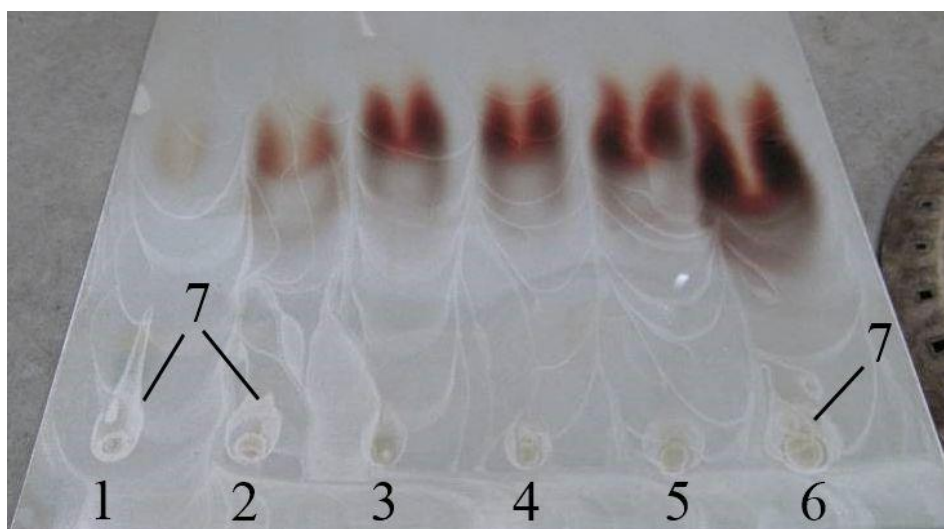


Рис. 7. Пример проявленной хроматограммы моторных масел реактивом Марки: моторные масла-«свидетели» – 1) синтетическое; 2) полусинтетическое; исследуемые образцы – 3-6; 7) каплевидные несмачиваемые зоны (присадки полимерной природы)

Необходимо отметить, что в настоящее время разработано и широко используется специальное оборудование для экспресс-анализа ГСМ, в частности переносные лабораторные комплексы экспресс-анализа топлив, масел. В состав указанных переносных лабораторий входят пробоотборник, ареометры, различные электронные тестеры, определяющие диэлектрическую проницаемость, и др. Технические возможности указанных комплексов позволяют проводить определение цвета, содержание свинца и смол в ГСМ, наличие присадок аминной группы и моющей присадки, определение плотности

²⁶ Там же.

нефтепродуктов, щелочность, содержание в них механических примесей и воды, тяжелых углеводородов. Целевое назначение переносных лабораторий – анализ качества и критериев работоспособности моторных масел, для проведения которого необходим объем исследуемой жидкости не менее 50 мл.

Кроме того, существуют портативные приборы, также определяющие отдельные критерии качества моторных масел при так называемом «on-line контроле». Работа таких приборов основывается на методах ИК-спектроскопии, для которых требуется объем исследуемых жидкостей от 10 до 50 мл. Приведенные примеры портативных лабораторий и устройств для оценки качества и критериев работоспособности моторных масел могут быть применены при наличии образцов сравнения в экспертной практике для установления групповой принадлежности исследуемых рабочих жидкостей транспортных средств. Однако следовые количества исследовать указанными средствами не представляется возможным.

На данном этапе наиболее популярными и эффективными методами экспертных исследований следов ГСМ, в частности моторных масел, являются ставшие классическими и для предварительного, и для основного экспертного исследования методы хроматографии и оптической спектроскопии. Данные физико-химические методы в экспертной практике зарекомендовали себя как эффективные, быстрые и доступные в техническом оформлении методы анализа.

Контрольные вопросы и задания

1. Изучить материалы по исследованию методами ТСХ проб ЛВЖ и ГЖ, изъятых с места пожара (Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения : учеб.-метод. пособие / И. Д. Чешко, М. А. Галишев, С. В. Шарапов и др. СПб. : Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. 103 с.).
2. Сформулировать особенности исследования моторных масел с применением метода ТСХ.

ГЛАВА 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛЕДОВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

«Криминалистическая экспертиза НП и ГСМ является самостоятельным родом экспертизы, входящим в криминалистические экспертизы веществ, материалов и изделий из них (КЭВМИ). Различают следующие виды экспертизы НП и ГСМ: экспертиза легковоспламеняющихся НП, экспертиза смазочных материалов, экспертиза твердых НП, экспертиза видоизмененных НП и ГСМ»²⁷.

«Объектами исследования в рассматриваемом роде экспертизы являются отдельные объемы топлив, масел, растворителей, пластичных смазок, парафинов, битумов, в том числе их смеси с другими техническими продуктами, а также предметы с наслоениями горюче-смазочных материалов и др.»²⁸.

В зависимости от агрегатного состояния, количества вещества, обнаруженного на месте происшествия, от обстоятельств взаимодействия с другими объектами НП и ГСМ в качестве вещественных доказательств могут быть представлены на экспертное исследование в виде:

индивидуально-определенных объемов (масс) в конкретных емкостях, в том числе в виде смесей с другими техническими продуктами;

следов поверхностных загрязнений на предметах-носителях;

следов, распределенных в массе предметов-носителей.

Типовые задачи данного вида судебной экспертизы можно разделить на два больших класса: диагностические и идентификационные. К диагностическим задачам относятся: «обнаружение следов НП и ГСМ, не воспринимаемых органолептическим способом», «установление природы вещества неизвестного происхождения в целях отнесения его к продуктам переработки нефти и к смазочным материалам», «определение вида, сорта, марки представленных на исследование НП и ГСМ в соответствии с существующими научными, техническими и товарными классификациями», «определение характера и причин видоизменения НП и ГСМ»²⁷.

К идентификационным задачам относятся: «установление общей родовой или групповой принадлежности исследуемых объектов (НП и ГСМ), т. е. выявление признаков, свидетельствующих о принадлежности сравниваемых объектов к множеству, выделенному в соответствии с общепринятыми в науке и технике классификационными системами (например, установление принадлежности сравниваемых объектов к одному виду, сорту, марке НП и ГСМ

²⁷ Хрусталева, В. Н. Концептуальные основы криминалистического исследования веществ, материалов и изделий из них : автореф. дис. ... д-ра юрид. наук. М. : Моск. ун-т МВД РФ, 2004. 50 с. ; Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. II / под ред. А. Ю. Семёнова ; общая редакция канд. техн. наук В. В. Мартынова. М. : ЭКЦ МВД России, 2012. 800 с.

²⁸ Практическое руководство по производству судебных экспертиз для экспертов и специалистов : науч.-практ. пособие / под ред. Т. В. Аверьяновой, В. Ф. Статкуса. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Юрайт, 2011. 720 с.

– общая родовая принадлежность), либо о едином источнике их происхождения по месту изготовления (конкретном нефтеперерабатывающем заводе), принадлежности к одной партии выпуска, об одинаковых условиях хранения, транспортировки, эксплуатации (общая групповая принадлежность)», «отождествление индивидуально-определенного объема НП и ГСМ по отделенной в связи с расследуемым событием части»²⁹.

Кроме указанных, в ходе производства комплексной экспертизы может быть решена задача установления факта контактного взаимодействия (ФКВ) отдельных предметов. Так, например, при установлении ФКВ транспортного средства с одеждой пострадавшего наряду с НП и ГСМ исследуются частицы лакокрасочного покрытия, металла, текстильные волокна, почвенные наслоения.

В специальных отраслях знаний применительно к НП и ГСМ рассматриваются следующие виды составов:

рецептурный – определяется совокупностью компонентов, взятых в определенных соотношениях для получения товарного продукта с заданными свойствами;

фракционный – определяется количеством веществ НП, выкипающих в определенных температурных пределах, и устанавливается перегонкой НП;

групповой – определяется количественным содержанием классов химических соединений, входящих в состав НП;

элементный – определяется качественным и количественным содержанием химических элементов в НП.

Методы, применяемые в экспертном исследовании НП и ГСМ, должны позволять либо непосредственно проводить изучение различных видов состава НП и ГСМ либо физических и химических свойств исследуемых веществ, обусловленных данным составом. Часть таких свойств является важнейшими техническими характеристиками, стандартизированными в ГОСТ и определяющими эксплуатационные качества моторных масел как товарных продуктов. К ним относятся плотность, показатель преломления, пределы выкипания объема НП или его части (что характеризует фракционный состав НП), температуры плавления и кристаллизации (для твердых нефтепродуктов), воспламенения, вспышки (для легковоспламеняемых нефтепродуктов), вязкость (основной показатель смазочных материалов), содержание различных примесей и т. д. Технические требования к моторным маслам и методы их определения установлены в ГОСТ 17479.1-2015, ГОСТ 10541-2020 и т. д.³⁰

²⁹ Хрусталева, В. Н. Концептуальные основы криминалистического исследования веществ, материалов и изделий из них: автореф. дис.... юрид. наук. М. : Моск. ун-т МВД РФ. 2004, 50 с. ; Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. II / под ред. А. Ю. Семёнова ; общая редакция канд. техн. наук В. В. Мартынова. М. : ЭКЦ МВД России, 2012. 800 с.

³⁰ ГОСТ 17479.1–2015. Масла моторные. Классификация и обозначение (Переиздание). М. : Стандартинформ, 2019. 12 с. ; ГОСТ 10541–2020. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2020. 12 с.

Однако исследования следов моторных масел по ГОСТу проводятся редко, поскольку на анализ поступают, как правило, количества веществ (часто микроколичества), недостаточные для проведения таких испытаний. Кроме того, в подавляющем большинстве случаев поступающие на экспертное исследование вещества оказываются измененными под влиянием разнообразных факторов (см. главу 1), поэтому в процессе экспертных исследований выявляются наиболее устойчивые признаки состава, связанные с первоначальным видом моторных масел и их эксплуатационными свойствами, для чего используются следующие инструментальные аналитические методы:

«микроскопические – оптическая микроскопия в различных вариантах (в том числе анализ в поляризованном свете), наблюдение люминесценции в ультрафиолетовых лучах, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ); хроматография – газожидкостная (ГЖХ), тонкослойная (ТСХ); спектральные – спектроскопия в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра, эмиссионный спектральный анализ (ЭСА), лазерный микроспектральный анализ (ЛМА), метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР)».

Для решения вопроса о нефтехимической природе неизвестных веществ исследуется их групповой (структурно-групповой) состав, который характеризуется наличием конкретных классов углеводородов.

Установление родового и группового состава производится методами ТСХ, ГЖХ и инфракрасной микроскопии, установление фракционного состава – через определение состава индивидуальных углеводородов с помощью метода ГЖХ. Для определения элементного состава используют методы ЭСА, ЛМА и атомно-абсорбционный анализ (ААА). Кристаллическая микроструктура загустителей, используемых в пластичных смазках, определяется методом ПЭМ. В определенных случаях возникает задача обнаружения и исследования НП в смеси с другими веществами. Для указанных целей используют оптическую микроскопию в поляризованном свете, а также метод ЭПР.

О полном и всестороннем исследовании моторных масел может свидетельствовать комплекс инструментальных методов исследования из существующего арсенала криминалистической экспертизы веществ, материалов и изделий.

Среди хроматографических методов особое значение имеет метод тонкослойной хроматографии, не требующий дорогостоящего оборудования, обладающий быстротой, доступностью, сравнительной простотой выполнения анализа. Указанные преимущества обеспечивают возможность его широкого применения в предварительных исследованиях НП и ГСМ.

При проведении исследований методом ТСХ необходимо учитывать следующие недостатки данного метода.

Один из недостатков ТСХ, который может повлиять на результаты исследования, является ограниченная разрешающая способность. В ТСХ используются достаточно короткие пластинки, обеспечивающие путь элюции

в 5–15 см, что при ограниченной разделяющей способности может оказаться недостаточным для надежного разделения веществ.

Из-за низкой чувствительности определения, которой характеризуется метод ТСХ, при «следовых» количествах одного из компонентов есть большая вероятность его не обнаружить.

При всей «простоте» выполнения исследований методом ТСХ полученные данные могут зависеть от трудноконтролируемых внешних условий. Для разделения компонентов смесей используется «открытая» система, поэтому параметры окружающей среды оказывают влияние на результаты эксперимента. Например, относительная влажность влияет на состояние гидрофильных слоев, что приводит к необходимости контроля влажности среды. Кроме того, поверхность пластинки способна улавливать загрязняющие вещества из воздуха, из-за чего могут искажаться количественные результаты. При работе с летучими образцами или с веществами, чувствительными к кислороду или к свету, выполнение самого эксперимента осложнено риском потери основных результатов.

Очевидно, влияние субъективного фактора на ход и результат эксперимента является не последним. Для того чтобы использовать в полной мере выгодные возможности и универсальность метода, необходимы некий минимальный уровень знаний, понимание основ и существенных особенностей тонкослойной хроматографии. Большинство людей, занимающихся анализом, старается не затруднять себя подобным освоением. Отсутствие контроля за относительно большим числом параметров приводит к невоспроизводимости результатов. При планировании эксперимента с использованием ТСХ необходимо учитывать описанные выше недостатки данного метода, обеспечивая оптимальные условия даже при проведении предварительных исследований объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ТСХ в экспертной практике для проведения предварительных и основных исследований следов ГСМ на качественном, количественном уровне является эффективным при решении вопросов принадлежности к определенному виду, в исключительных случаях – к конкретному производителю. При комплексном исследовании, применяя ТСХ совместно с методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии, исследователи получают информацию о примерном составе ГСМ.

В пособии представлена только небольшая часть возможностей метода ТСХ. Тонкослойная хроматография применяется для исследования различных криминалистических объектов, например, для предварительных исследований пищевых растительных масел, косметических средств, в качестве «индикатора» наличия наркотических средств или взрывчатых веществ. Области знаний, где успешно применяется данный хроматографический метод, также очень разнообразны – от медицины до металлургии.

Материал пособия может быть использован на лабораторных и практических занятиях с целью формирования профессионально-специализированных компетенций у обучающихся при изучении дисциплин «Методы судебной экспертизы», «Судебная экспертиза веществ, материалов и изделий из них», «Органическая химия» обучающимися по специальности 40.05.03 Судебная экспертиза.

Теоретический и практический материал пособия способствует более эффективному усвоению знаний, касающихся методов планарной хроматографии. Выполнение предложенной в пособии лабораторной работы формирует у обучающихся практические навыки работы с реактивами и лабораторным оборудованием. Кроме того, приобретенные знания и навыки закладывают основу для дальнейшего грамотного планирования эксперимента как научного, так и экспертного. Хорошие знания теоретического материала (состав, физико-химические свойства исследуемых объектов (ГСМ), научная основа и методика проведения исследований методом ТСХ), правильный анализ полученных эмпирических данных, адекватный прогноз возможных ошибок при проведении эксперимента – это фундамент, позволяющий сформулировать выводы в научных и экспертных заключениях.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Стандарты

1. ГОСТ 17479.1–2015. Масла моторные. Классификация и обозначение (Переиздание) Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 декабря 2015 г. № 2153-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации : взамен ГОСТ 17479.1–85 : дата введения 2017-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». – Москва : Стандартиформ, 2016. – 12 с. – Текст : непосредственный.

2. ГОСТ 10541–2020. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 октября 2020 г. № 899-ст : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2020 г. № 133-П) : взамен ГОСТ 10541–78 : дата введения. 2021–07–01). – Москва : Стандартиформ, 2020. – 12 с. – Текст : непосредственный.

3. ГОСТ Р 51105-2020. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 октября 2020 г. № 725-ст : взамен ГОСТ Р 51105–97 : дата введения 2021-07-02 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия». – Москва : Стандартиформ, 2020. – 15 с. – 2020. – Текст : непосредственный.

4. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие Постановлением Государственным комитетом СССР по стандартам от 29 сентября 1977 г. № 2344 : взамен ГОСТ 5.818-71, ГОСТ 5.268-69, ГОСТ 2084-67 : дата введения 1979-01-01 / разработан Министерство химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1979. – 12 с. – Текст : непосредственный.

5. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1864-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / разработан Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». – Москва : Стандартиформ, 2019. – 21 с. – Текст : непосредственный.

6. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. ЕН 590:2009 : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 августа 2005 г. № 217 : введен впервые : дата

введения 2006-07-01 / разработан Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» на основе собственного аутентичного перевода стандарта Открытым акционерным обществом «ЛУКОЙЛ». – Москва : Стандартинформ, 2009. – 28 с. – Текст : непосредственный.

Монографии, учебники и учебные пособия

7. Богомолов, А. И. Современные методы исследования нефтей / А. И. Богомолов, Н. Н. Абрютин. – Л. : Недра, 1984. – 431 с. – Текст : непосредственный.

8. Глинка, Н. Л. Общая химия. / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. – 13-е изд., исправл. – Л. : Химия. 2003. – 728 с.

9. Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий : учебник / В. Н. Хрусталева [и др.] ; под общ. ред. В. Н. Хрусталева. – Иркутск : Типография «На Чехова», 2017. – 444 с. – Текст : непосредственный.

10. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов : учебное пособие / Э. В. Сысоев, А. В. Селезнев, Е. В. Бурцева, И. П. Рак. — 2007. — URL: https://tstu.ru/book/elib/pdf/2007/k_Sqsoev1.pdf (дата обращения: 25.09.2024). Текст : электронный.

11. Митричев, В. С. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них : учебное пособие / В. С. Митричев, В. Н. Хрусталева. – Санкт-Петербург : Питер, 2003. – 591 с. Текст : непосредственный

12. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения : учебно-методическое пособие / И. Д. Чешко, М. А. Галишев, С. В. Шарапов, Н. Н. Кривых. – СПб. : Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. – 103 с.

13. Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. II / под ред. А. Ю. Семёнова ; общая редакция кандидата технических наук В. В. Мартынова. – Москва : ЭКЦ МВД России, 2012. – 800 с. – Текст : непосредственный.

14. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости : учебное пособие / В. В. Остриков, С. А. Нагорнов, О. А. Клейменов [и др.]. – Тамбов : Издательство Тамбовского государственного технического университета, 2008. – 304 с. – Текст : непосредственный.

15. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов : методическое пособие для экспертов, следователей и судей (выпуск I). – Москва, 1987. – URL: <https://asuneft.ru/dobycha/ekspertiza-nefti-i-nefteproduktov-gsm-tseli-printsipy.html> (дата обращения: 25.07.2024). – Текст : электронный.

16. Практическое руководство по производству судебных экспертиз для экспертов и специалистов : научно-практическое пособие / под ред. Т. В. Аверьяновой, В. Ф. Статкуса. – 2-е изд., перераб. и доп. – «Издательство Юрайт», 2011 – 720 с. – Текст : непосредственный.

Статьи и научные публикации, авторефераты диссертаций

17. Бадзюк, И. Л. Особенности применения метода тонкослойной хроматографии в судебно-экспертных исследованиях следов моторного масла // Право и управление. – 2023. – № 7. – С. 282–285.

18. Бадзюк, И. Л. Экспертные исследования микроструктуры следов горючесмазочных материалов / И. Л. Бадзюк, А. Р. Ермаков. – Текст : электронный // Криминалистика: вчера, сегодня, завтра. – 2018. – № 4 (8). – С. 25–28. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36694121> (дата обращения: 25.07.2024). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

19. Бадзюк, И. Л. Экспертные исследования микроструктуры следов горючесмазочных материалов с целью идентификации транспортного средства скрывшегося с места происшествия / И. Л. Бадзюк, Н. К. Чепурных. – Текст : электронный // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2019, № 3. – С. 109–111. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40928351> (дата обращения: 22.08.2024). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

20. Бадзюк, И. Л. Комплексные исследования следов моторных масел / И. Л. Бадзюк. – Текст : электронный // Вестник Алтайской академии экономики и права. – 2021, № 11–1. – С. 114–122. – URL : <https://elibrary.ru/item.asp?id=47235116> (дата обращения: 22.08.2024). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

21. Кайргалиев, Д. В. Особенности поиска, обнаружения, фиксации, изъятия, предварительного исследования и упаковки следов нефтепродуктов, горючесмазочных материалов на месте происшествия / Д. В. Кайргалиев, Д. В. Васильев, Ю. В. Гудзенко [и др.]. – Текст : электронный // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6–2. – С. 430–434. – URL : <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34179> (дата обращения: 25.09.2024). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

22. Солозобова, Н. С. Исследование горюче-смазочных материалов методом ТСХ / Н. С. Солозобова, И. Н. Мельников, С. Я. Пичхидзе. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2015. – № 24.1 (104.1). – С. 91–92.

23. Хрусталева В. Н. Концептуальные основы криминалистического исследования веществ, материалов и изделий из них: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора юридических наук : специальность 12.00.09 «Уголовный процесс, криминалистика; оперативно-розыскная деятельность» / Хрусталева Виталий Николаевич. – Москва : Московский университет МВД РФ. – 2004. – 50 с. – Текст : непосредственный.

24. Kamoun, O., Ayadi, I., Guerfali M., Belghith, H., Trigui-Lahiani, H. Fusarium verticillioides as a single-cell oil source for biodiesel production and dietary supplements // Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – Vol. 118. – P. 68-78.

Интернет-ресурсы

25. Статистика ДТП по России. – Текст : электронный. // Сайт RusDTP 2010 – 2024 – URL: <https://rusdtp.ru/stat-dtp/> (дата обращения: 09.11.2024).

26. Экспертиза нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов (ГСМ). – Текст : электронный // Судебный эксперт : сайт. – URL: <https://sudexpa.ru/expertises/ekspertiza-nefteproduktov-i-goriuche-smazochnykh-materialov-gsm/> (дата обращения: 25.11.2024).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ТСХ»

В данном пособии предлагается проведение исследования синтетических моторных масел методом ТСХ с целью решения диагностических задач: установление групповой принадлежности, типа, марки. Выполнение данной работы позволяет освоить методику выполнения экспериментов с применением ТСХ, сформировать и закрепить практические навыки работы с объектами экспертных исследований в целом, в частности – с химическими реактивами и лабораторным оборудованием. Условия проведения лабораторной работы закладывают основу для грамотного планирования эксперимента как научного, так и экспертного, анализа полученных результатов.

Объекты исследования: синтетические моторные масла (всесезонные) трех различных производителей с одинаковыми эксплуатационными характеристиками, для которых маркировка в системе SAE соответствует «5W-40».

Реактивы и оборудование: образцы синтетических моторных масел известных производителей, система растворителей (октан, бензол (толуол) в соотношении 5:1, гексан (октан), четыреххлористый углерод, уксусная кислота в соотношениях 3:1:1, 35:15:1), кристаллы йода, 1 %-ный раствор формалина в H_2SO_4 (конц.), хроматографическая камера, пластины «Силуфол UV», капилляры (медицинский одноразовый шприц), пульверизатор стеклянный, сушильный шкаф (электрическая плитка), ультрафиолетовый облучатель – ТСХ 254/365.

Ход работы

Подготовка пробы и хроматографической пластины

Капли исследуемых веществ (могут отличаться от образцов-«свидетелей» по составу, например, минеральное моторное масло или их смесь) и образцов-«свидетелей» известного состава нанесите на линию старта хроматографической пластины, находящейся на расстоянии 1–2 см от ее нижнего края. Предварительно от края хроматографической пластинки на расстоянии 1–2 см карандашом отметьте стартовую линию и линию фронта с противоположной стороны, не касаясь центральной зоны пластины. Хроматографическую пластину необходимо держать за края (при необходимости пинцетом), не нарушая рабочего слоя силикагеля. Диаметр пятен должен быть 1.5–3.0 мм, расстояние между пятнами – 10–15 мм (бензины, керосины непосредственно наносите на пластинку, дизельные топлива, масла, пластичные смазки предварительно растворите в петролейном эфире, пентане, гексане либо ином неполярном растворителе). Пластины высушите.

Разделение компонентов (хроматографирование)

После высыхания капле пластину поместите в специальную камеру, на дне которой находится система растворителей. Высота слоя камеры составляет около 0,5 см (рис. 8). Систему растворителей необходимо заблаговременно налить в камеру для заполнения ее парами растворителей. По мере продвижения растворителей по слою сорбента происходит разделение вещества на компоненты вследствие различной сорбционной способности молекул отдельных компонентов. Последнее связано с различием в строении молекул, что, в свою очередь, обуславливает различную способность к осаждению из раствора на слое сорбента.



Рис. 8. Хроматографическая камера

Выбор жидкой фазы (системы растворителей) зависит в первую очередь от полярности разделяемых веществ. Для неполярных веществ необходимо выбрать неполярные растворители (ацетон, гексан, бензол, толуол, четыреххлористый углерод), для полярных разделяемых веществ (например, некоторых видов присадок) – полярные растворители. Наиболее распространенными полярными растворителями, расположенными по степени убывания полярности, являются: вода, метанол, пиридин, сероуглерод, уксусная кислота.

Обычно в качестве подвижной фазы – системы растворителей для НП и ГСМ выбирают смесь – октан : бензол (5:1) либо гексан : петролейный эфир : уксусная кислота (70:30:2). При необходимости систему растворителей можно менять. В конце работы проанализируйте результаты для исследования одних и тех же веществ, но с разной подвижной фазой. За процессом элюирования следите, доставайте пластины только при достижении растворителя линии фронта и не позже.

После проведения процесса пластину высушите.

Проявление хроматограмм, расчет и анализ результатов

Определение наличия и положения пятен (зон) отдельных компонентов на хроматограммах производите следующими способами:

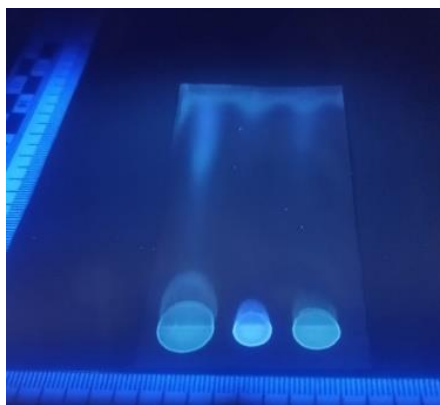
1) осмотр пластины в УФ-лучах с длиной волны 254 и 365 нм (по выбору либо совместно) с помощью ультрафиолетового облучателя (рис. 9). При этом отмечайте расположение пятен, их размер, цвет. Замерьте расстояния от линии старта, вычислите R_f , результаты фиксируйте для излучений с обеими длинами волн и их совместном применении;

2) обработка пластины парами йода в специальной камере в течение 5–10 минут (рис. 10). Замерьте расстояния от линии старта, вычислите R_f , результаты фиксируйте посредством фотографии или рисунка;

3) обработка пластины 1 %-ным раствором формалина в концентрированной серной кислоте. Замерьте расстояния от линии старта, вычислите R_f , результаты фиксируйте посредством фотографии (рис. 11) или рисунка.



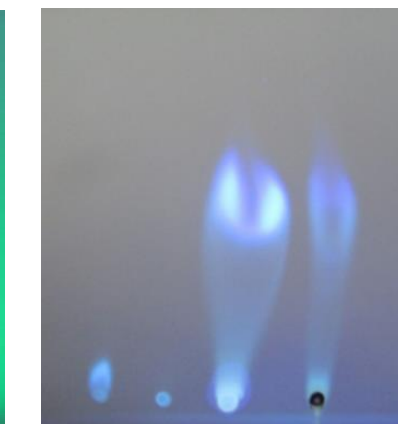
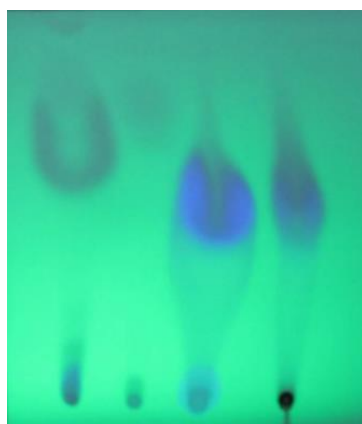
а)



б)



в)



г)

Рис. 9. Ультрафиолетовый облучатель ТСХ 254/365:
а) прибор ТСХ 254/365; б) вид пластины после хроматографирования в разных диапазонах УФ-излучения



а)



б)

Рис. 10. Обработка хроматографической пластины парами йода:
а) вид пластины в камере с кристаллами йода; б) результат проявления хроматограммы синтетических моторных масел (1) «Шелл»; 2) «Мобил»; 3) «Субару»)



а)



б)

Рис. 11. Обработка хроматографической пластины реактивом Марки:
а) стеклянный распылитель для реактива Марки; б) результат проявления хроматограммы («с», «п/с» – образцы-«свидетели» синтетического и полусинтетического моторного масла; «1», «2», «4», «12» – образцы жидкостей, представленных для исследования)

Каждый из перечисленных способов позволяет выявить свои классы углеводородов (см. главу 1). Обработка пластины формалиновой смесью

проводится при необходимости, например, при наличии минеральных моторных масел и моторных топлив.

Следует соблюдать меры безопасности при проявлении хроматограмм парами йода, работать в маске и перчатках, при открытой камере пары йода не вдыхать. Формалиновая смесь требует такой же чрезвычайной осторожности.

Для исследования моторных топлив эксперимент проводите в той же последовательности, кроме предварительного «разбавления» образцов в растворителе. Выбор элюирующих систем определяется природой (химическим составом) исследуемых образцов.

При выполнении эксперимента будьте внимательными, аккуратными, последовательными. Для получения достоверных результатов по возможности необходимо повторить эксперимент в тех же условиях.

Оформление результатов

Отчет лабораторной работы должен содержать следующие данные.

1. Формулировка поставленной цели работы.
2. Оборудование и реактивы.
3. Подробное описание хода работы.
4. Полученные результаты, расчеты коэффициента R_f на всех этапах проявления хроматограмм (в УФ-лучах, парах йода, при обработке формалиновой смесью). Проявленные хроматограммы должны быть представлены в отчете в виде схем или по возможности в виде фотографий каждого этапа.
5. Выводы. Предположите возможный компонентный состав (классы органических соединений) исследуемых ГСМ.

Контрольные вопросы

1. Диагностические и идентификационные задачи, решаемые экспертными исследованиями ГСМ методом ТСХ.
2. Чем определяется выбор подвижной фазы?
3. Преимущества и недостатки метода ТСХ при исследовании ГСМ.
4. Особенности качественного и количественного анализа результатов исследования ГСМ методом ТСХ.

ПРИМЕР ЭКСПЕРТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ «ОБНАРУЖЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ТСХ)»

Метод ТСХ применялся для исследования качественного структурно-группового состава объектов. Результаты интерпретировались по характерному для НП качественному составу, выявляемому в тонком слое сорбента в УФ-лучах, и по ароматическим углеводородам различной степени конденсации, обнаруживаемым с помощью 1 %-ного раствора формалина в концентрированной серной кислоте (реактив Марки).

Исследование проводилось на пластинах «Сорбфилл ПТСХ-ПА-УФ» в системе растворителей октан-бензол (5:1). В качестве образцов-«свидетелей» использовались различные масла: синтетическое «IDEMITSU 5W-30», смешанное (полусинтетическое) «ZIC X5 10W-40» и на минеральной основе «М-8В» (рис. 12).

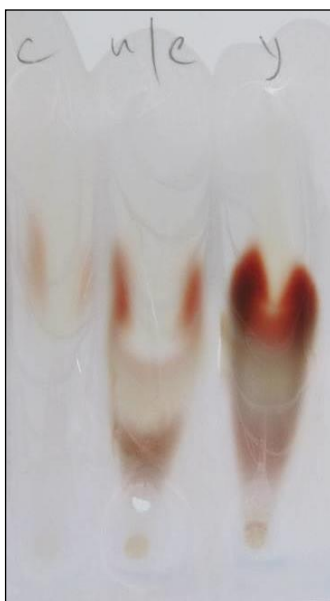


Рис. 12. ТСХ образцов сравнения (синтетического масла, полусинтетического и минерального масла)

На хроматографическую пластину отдельно наносились жидкости из бутылок (объекты № 1–№ 46) в количестве по 2 мкл, образцы масел. Пластины помещались в систему октан-бензол (5:1) с высотой поднятия фронта элюента 80 мм. После хроматографирования пластины высушивались в потоке воздуха в течение 20 минут. Обнаружение хроматографических зон проводилось осмотром хроматограммы при видимом свете, в УФ-лучах при 254 нм, обработкой ее 1 %-ным раствором формалина в концентрированной серной кислоте (формалиновой смесью).

В результате хроматографирования выявлено (рис. 13–24):

- для объектов № 2, 3, 4, 5, 6 проявилась зона с $R_f = 0,55-06$ в виде «узкой подковы» зеленовато-светло-коричневого цвета, схожая по форме и интенсивности окрашивания с образцом сравнения синтетического масла (рис. 13–14);

- для объектов № 1, № 7–№ 46 проявилась зона с $R_f = 0,5-07$ в виде подковы красно-коричневого цвета, набор зон различных цветов (серо-фиолетовый – зеленый – фиолетовый) с $R_f = 0,2-05$, свидетельствующих о наличии минеральной (нефтяной) основы представленных объектов (рис. 13, 15–24);

- для объектов № 1–№ 46 на старте проявилась несмачиваемая зона каплевидной формы различной величины, начиная от $R_f = 0,00$ до $R_f = 0,3$, что свидетельствует о наличии полимерной основы. (рис. 13–24).



Рис. 13. ТСХ объектов № 1, № 2, № 4, № 12

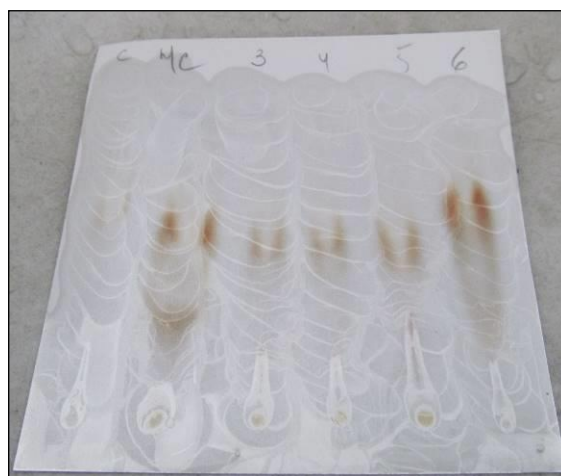


Рис. 14. ТСХ объектов № 3, № 4, № 5, № 6

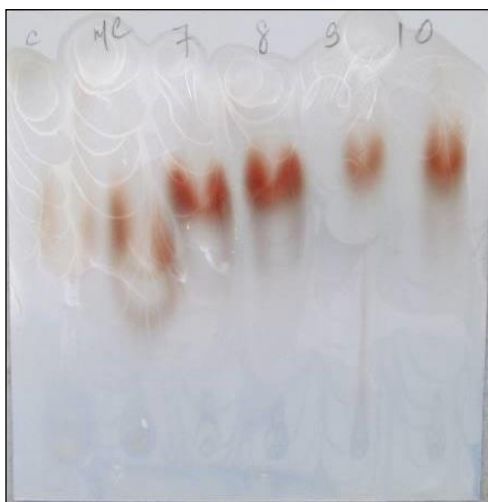


Рис. 15. ТСХ объектов № 7, № 8, № 9, № 10

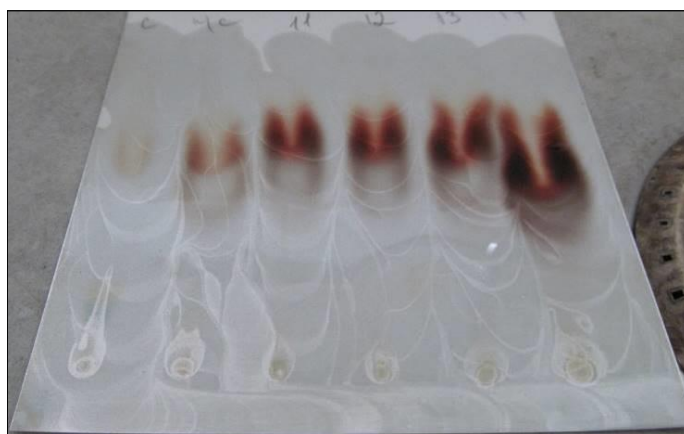


Рис. 16. ТСХ объектов № 11, № 12, № 13, № 14

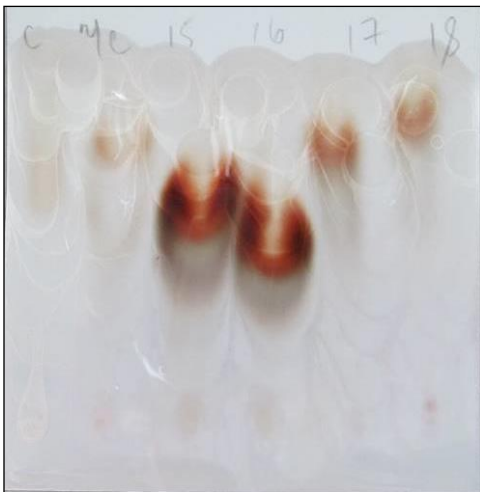


Рис. 17. ТСХ объектов № 15–18

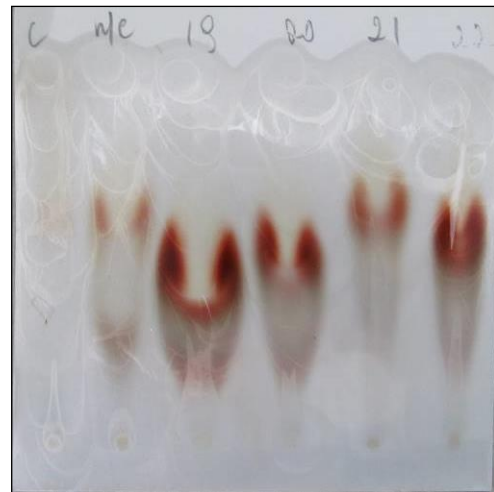


Рис. 18. ТСХ объектов № 19–22

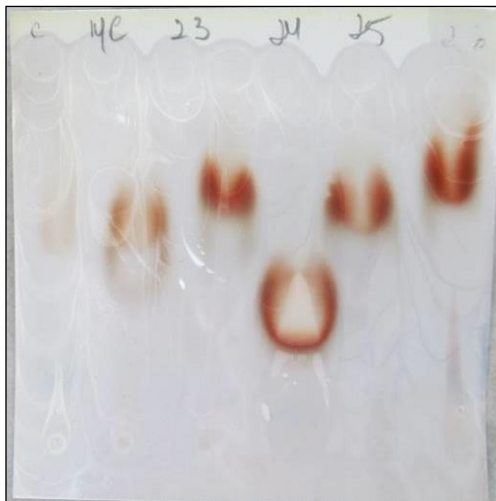


Рис. 19. ТСХ объектов № 23–26

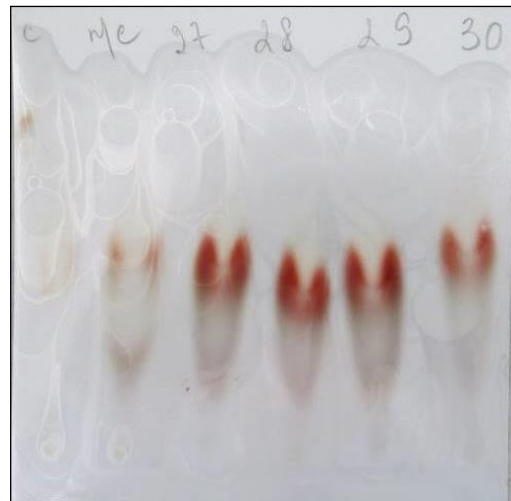


Рис. 20. ТСХ объектов № 27–30

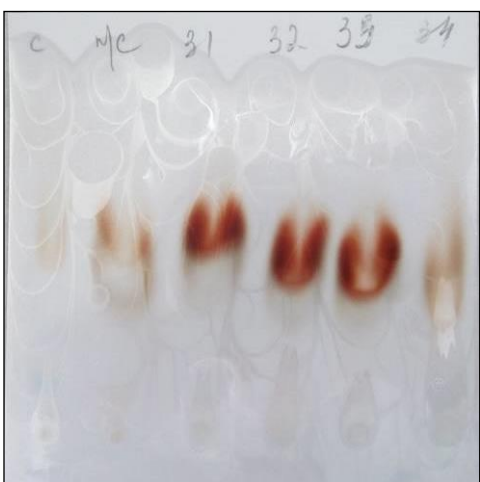


Рис. 21. ТСХ объектов № 31–36

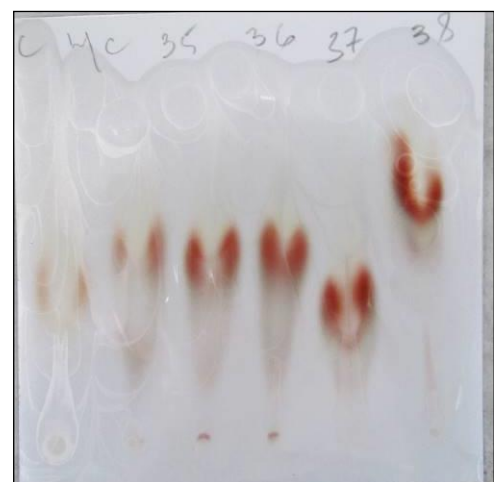


Рис. 22. ТСХ объектов № 35–38

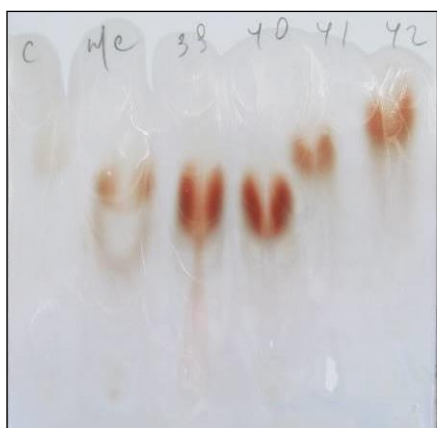


Рис. 23. ТСХ объектов № 39–42

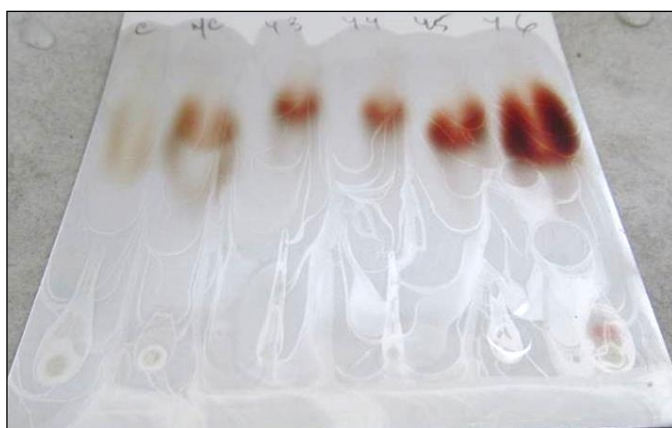


Рис. 24. ТСХ объектов № 43–46

Учебное издание

Бадзюк Ирина Леонидовна
Ермаков Алексей Рудольфович
Сергеева Ольга Витольдовна

**СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор С. В. Капранова
Технический редактор Л. Е. Ким
Дизайн Д. А. Кузнецова

Подписано в печать 15.11. 2024. Формат 60 х 84/16.
Усл. печ. л. 3,0. Тираж 80 экз. Заказ № 38

Восточно-Сибирский институт МВД России,
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 110.
Отпечатано в НИиРИО Восточно-Сибирского института МВД России,
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 110.