

в інші методи дослідження. Вирішення цих питань на сучасному етапі розвитку експертизи наркотичних засобів і психотропних речовин є актуальним у зв'язку з удосконаленням вже перевірених методів аналізу та впровадженням нових методів, прийомів дослідження.

АЛГОРИТМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАРКОТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ, ПСИХОТРОПНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРЕКУРСОРОВ

Н. Н. Космина

Доказано, что общая цель и однородность объектов исследования обуславливают стандартные алгоритмы решения типовых задач, которые ставятся перед экспертом. Исходя из особенностей типовых объектов, заданий и методов экспертизы наркотических средств, психотропных веществ и прекурсоров, предложены алгоритмы их исследования.

THE ALGORITHM OF EXAMINING NARCOTICS, PSYCHOTROPIC SUBSTANCES AND PRECURSORS

N. M. Kosmina

The article proves that the common aim and homogeneity of the objects for the examination dictate the use of standard algorithms to solve typical tasks facing the expert and suggests, taking into account the peculiarities of typical objects, tasks and methods used in the examination of narcotics, psychotropic substances and precursors, algorithms of their examination.

УДК 665.65(075.8)

В. А. Руднев, научный сотрудник Харьковского НИИ судебных экспертиз,
А. Ф. Климчук, старший судебный эксперт Харьковского НИИ судебных экспертиз,
Л. В. Нардид, ведущий судебный эксперт Харьковского НИИ судебных экспертиз,
В. И. Кривошеев, ведущий судебный эксперт Харьковского НИИ судебных экспертиз,
П. В. Карножицкий, доцент НТУ «ХПИ», кандидат технических наук

УСТАНОВЛЕНИЕ ИДЕНТИФИЦИРУЮЩИХ ПРИЗНАКОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ ШИРОКОГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

Предложен набор идентифицирующих признаков, которые позволяют установить факт смешения нефтепродуктов разных видов, а именно легких (бензиновых) и тяжелых (дизельных) дистиллятных фракций. Эти призна-

ки определяются методом газожидкостной хроматографии с последующей математической обработкой полученных результатов. Показана возможность использования предложенного подхода для исследования широкого ряда указанных нефтепродуктов, как товарных, так и сырьевых.

Практическая работа в области криминалистического исследования нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов свидетельствует о постоянном расширении спектра исследуемых объектов, а также вопросов, ставящихся на разрешение судебной экспертизы. Существующие методики, которые по праву можно считать «настойной книгой» эксперта-криминалиста¹, уже не всегда позволяют однозначно решать поставленные задачи. О необходимости расширения существующей методической базы свидетельствует ряд публикаций², в значительной мере связанных с выполнением научно-исследовательских работ плана Министерства юстиции Украины. Рассматриваемые вопросы в данных работах относятся к исследованию объектов, ставших актуальными в последние годы.

Одним из вопросов, требующих своего решения, является установление факта смешивания различных видов нефтепродуктов. Некоторые аспекты этой задачи показаны в литературе³, однако они относятся в основном к фальсификации различных видов топлива, особенно бензинов, путем добавления более дешевых нефтепродуктов. При этом применяются такие физико-химические методы, как ИК-спектроскопия, газовая хроматография, фракционная перегонка и др.

¹ См., напр.: Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горючесмазочных материалов : метод. пособие для экспертов, следователей и судей / [И. А. Золотаревская, Е. В. Шевырева, М. Л. Карабач и др.]. — М. : ВНИИСЭ, 1987. — Т. 1, 2; Гордон Б. Е. Количественный структурно-групповой анализ малых количеств нефтепродуктов по спектрам поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях при судебной экспертизе / Б. Е. Гордон, Т. Г. Мелюшко // — М. : ВНИИСЭ, 1979. — 99 с.

² См.: Юрченко Е. Н. Экспертное исследование азотсодержащих, высокооктановых присадок класса аминов к автомобильным бензинам / Е. Н. Юрченко, О. Б. Пагурец // Криминалистика и судебная экспертиза. — 2008. — Вып. 54. — С. 119–125; Руднев В. А. Установление примесей бензиновых фракций в дизельных топливах / В. А. Руднев, П. В. Карножицкий // Теорія та практика судової експертизи і криміналістики : зб. наук. праць. — 2009. — Вып. 9. — С. 332–337; Клімчук А. Ф. Система комплексного криміналістичного дослідження нафтопродуктів бензинового ряду / [А. Ф. Клімчук, В. А. Руднев, Л. В. Нардід та ін.] // Там же. — 2011. — Вып. 11. — С. 369–378.

³ Evaluation of alternative methods for the determination of gasohol fuel properties when compared to standart methods / [J. L. Padilha, R. W. S. Pessoa, J. G. A. Pacheco et al.] // Computer aided chemical engineering. — 2009. — Vol. 27. — P. 753–758; Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulteration in Brazilian gasoline / [L. S. G. Teixeira, F. S. Oliveira, H. C. dos Santos et al.] // Fuel. — 2008. — Vol. 87, Is. 3. — P. 346–352; Screening analysis to detect adulteration in Brazilian gasoline samples using distillation curves / [F. S. Oliveira, L. S. G. Teixeira, M. C. U. Araujo et al.] // Fuel. — 2004. — Vol. 83, Is. 7–8. — P. 917–923; Al-Ghouti M. A. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration / M. A. Al-Ghouti, Y. S. Al-Degs, M. Amer // Talanta. — 2008. — Vol. 76, Is. 5. — P. 1105–1112.

В отечественной экспертной практике известны случаи смешивания дистиллятных легких (бензиновых) и дизельных фракций, а также товарных нефтепродуктов. Полученные при этом смеси оказываются весьма схожими по таким своим физико-химическим параметрам, как плотность, фракционный и компонентный составы, с газовыми конденсатами или широкими дистиллятными фракциями газовых конденсатов и нефтей. Очевидно, что переработка такой смеси с целью получения автомобильных топлив требует меньших затрат, поскольку она содержит заранее известное количество сырьевых фракций для получения того или иного нефтепродукта и может быть заранее «скорректирована» по составу для получения уже готовых товарных продуктов после ректификации или даже обычной дистилляции. Искусственные смеси могут ввозиться в Украину под видом газовых конденсатов, а не переработанных продуктов – «полуфабрикатов», облагаясь существенно меньшей таможенной пошлиной.

В этой статье предлагается подход к установлению искусственного или природного происхождения смесей углеводородов широкого фракционного состава. Под природным происхождением здесь понимается отсутствие смешивания низко- и высококипящих фракций (легких (бензиновых) и дизельных). Подход заключается в газохроматографическом исследовании образцов с последующей обработкой и оценкой результатов.

Исследования проводились на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» с использованием программы «Хроматэк-Аналитик 2.5» при таких технических условиях: газ-носитель – азот; тип детектора – пламенно-ионизационный; колонка – Agilent (50 м × 0,20 мм); неподвижная фаза – полидиметилсилоксан; температура детектора – 240 °С; температура испарителя – 230 °С; расход газа-носителя – 20 мл/мин.

Программирование температуры: начальная температура колонки – 50 °С; скорость нагрева I – 4 °С/мин; скорость нагрева II – 8 °С/мин; длительность изотермического участка – 20 мин; скорость нагрева III – 5 °С/мин; максимальная температура колонки – 250 °С; длительность анализа – 150 мин.

Результаты газовой хроматографии типичных представителей прямогонного (стабильного) бензина, товарного бензина марки А-76 и дизельного топлива (ДТ) показаны на рис. 1 в виде ломаной линии, характеризующей содержание н-алканов, выраженное в процентах площади хроматографических пиков. Учитывая близкие коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора к различным углеводородам, полученные результаты концентрации, выраженные в процентах площади пиков, близки и пропорциональны процентам массовым.

Анализ компонентного состава значительного количества бензиновых фракций показывает монотонное изменение содержания н-алканов при одном максимуме, который соответствует, как правило, н-гексану (C_6) или н-гептану (C_7). Для дизельных фракций наблюдается подобная картина с концентрационным максимумом от н-ундекана (C_{11}) до н-тетрадекана (C_{14}).

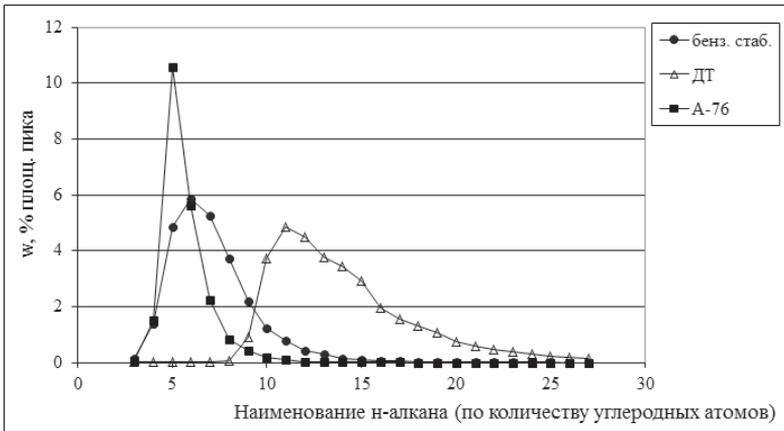


Рис. 1. Розподілення вмісту n-алканів у прямогонному (стабільному) бензині, товарному бензині марки А-76 і дизельному паливі

Для семи образців широких газоконденсатних (рис. 2 а, б) і семи нафтяних (рис. 3 а, б) фракцій (отобраних перегонкою від температури початку кипіння до температури кінця кипіння) характерен переважно один концентраційний максимум з монотонним зміненням вмісту n-алканів. Подібне розподілення справедливо також для легких газових конденсатів, які мають температуру кінця кипіння менше 350 °С і можуть бути безпосередньо підв'язані газохроматографічному аналізу.

Для окремих образців газоконденсатних і нафтяних фракцій спостерігаються відхилення від монотонності і поява додаткових максимумів в межах окремих компонентів. Це можна пояснити достатньо низкою ступенем розділення n-алканів, в області яких спостерігається скачкообразне змінення концентрації, з вуглеводородами, які мають близькі параметри газохроматографічного утримання (як правило, для n-алканів C₁₂ і C₁₃). Немонотонність змінення вмісту n-алканів (багаторазова, в межах декількох компонентів) може також свідчити про ректифікаційну природу виробництва нафтопродукта¹.

В разі більш значимих відхилень від монотонності, як для зразка № 1 на рис. 3 а, форма розподілення нагадує бінарну суміш, однак відрізняється від неї при більш близькому розгляді.

¹ См.: Руднев В. А. Установлення диференціюючих ознак для об'єктів ректифікаційного і дистильного способу виробництва / [В. А. Руднев, А. Ф. Климчук, П. В. Карножицький, О. М. Пашкова] // Теорія та практика судової експертизи і криміналістики : зб. наук. праць. — 2010. — Вип. 10. — С. 389–398.

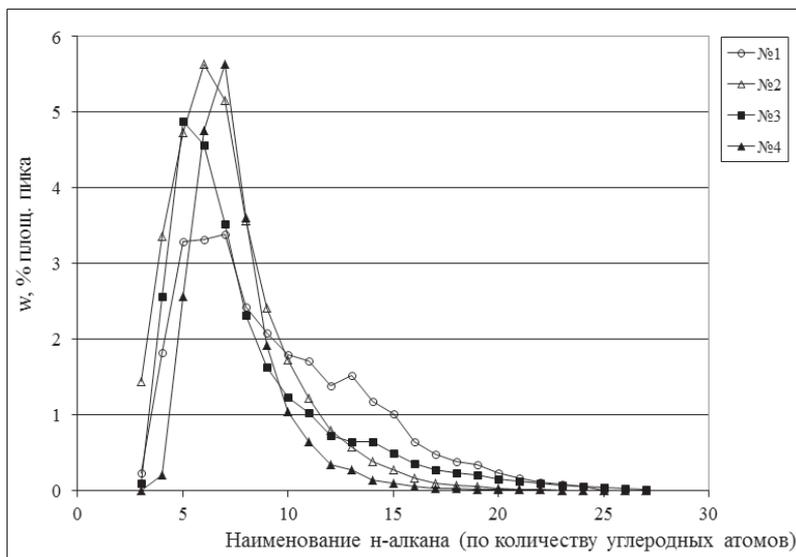


Рис. 2 а. Распределение содержания n-алканов в широких дистиллятных газо-конденсатных фракциях

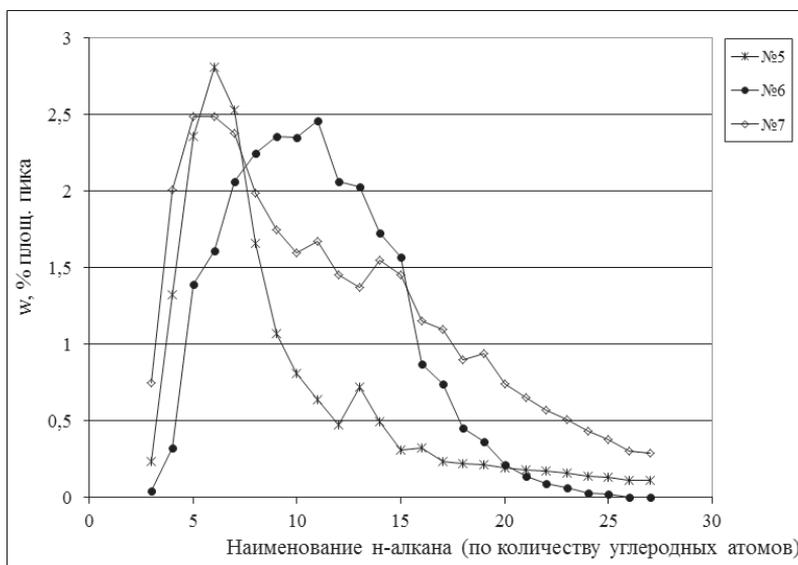


Рис. 2 б. Распределение содержания n-алканов в широких дистиллятных газо-конденсатных фракциях

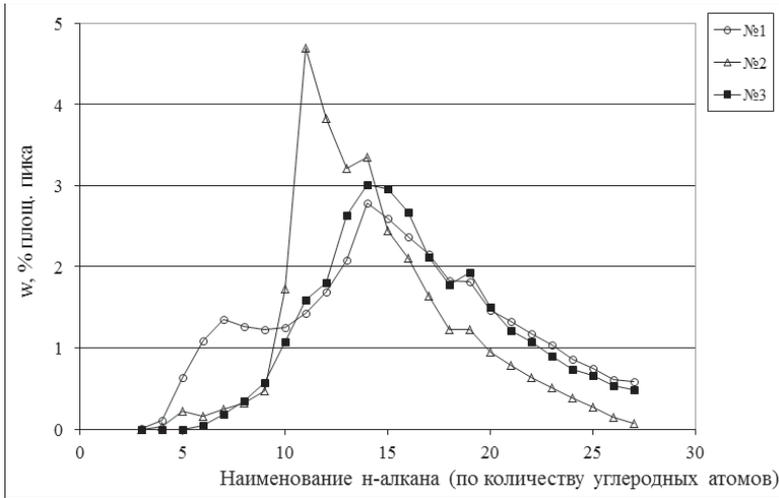


Рис. 3 а. Распределение содержания n-алканов в широких дистиллятных нефтяных фракциях

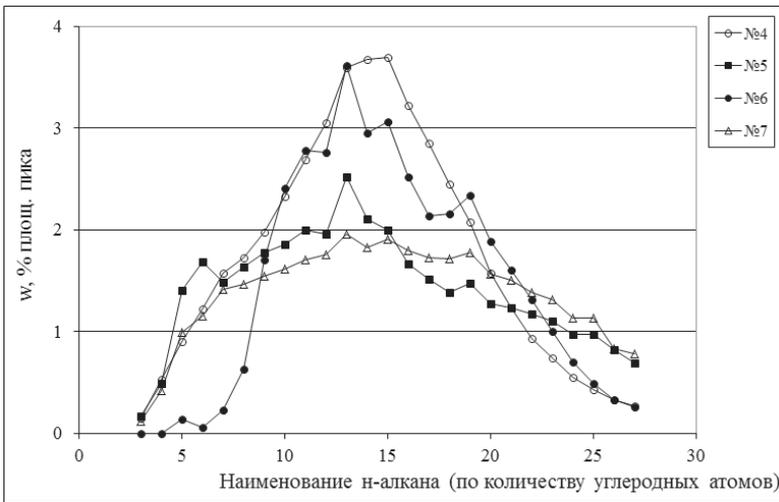


Рис. 3 б. Распределение содержания n-алканов в широких дистиллятных нефтяных фракциях

Формы концентрационного распределения n-алканов в бинарных смесях бензин – дизельное топливо для прямогонных (стабильных) бензинов и товарных (марка А-76) показаны на рис. 4 а, б и рис. 5 а, б соответственно. При этом, заметны отличия в составе смесей для содержания прямогонного бензина от 10 до 60 % и марки А-76 от 10 до 90 % об. от газоконденсатных и нефтяных фракций.

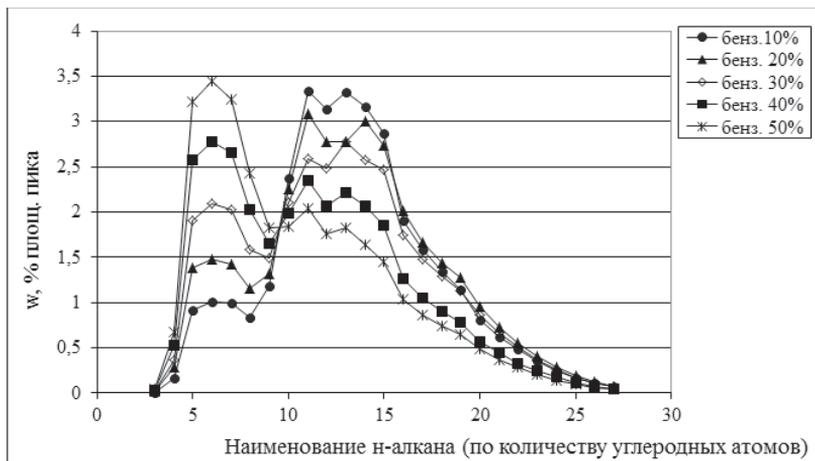


Рис. 4 а. Распределение содержания n-алканов в смеси прямогонного бензина с дизельным топливом с содержанием бензина от 10 до 50 % об.

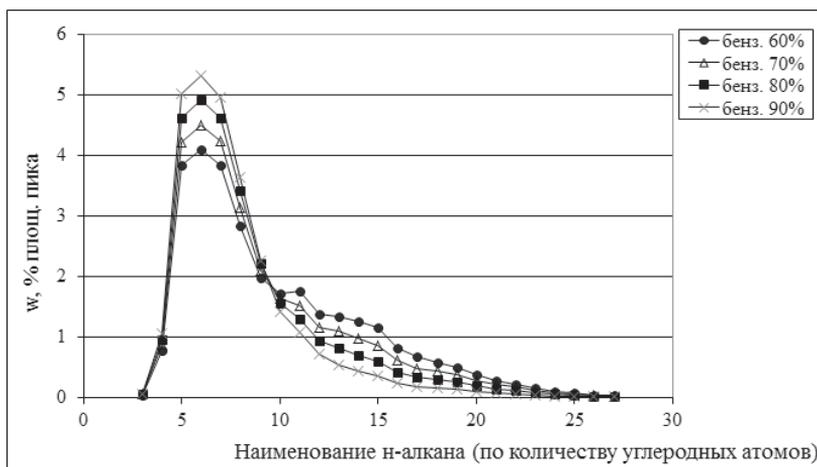


Рис. 4 б. Распределение содержания n-алканов в смеси прямогонного бензина с дизельным топливом с содержанием бензина от 60 до 90 % об.

Основные отличия заключаются в систематическом отклонении от монотонности и наличии двух концентрационных углеводородных максимумов или одного концентрационного максимума и широкого «плато» в диапазоне n-алканов $C_{10} - C_{15}$. Следует принимать во внимание разнообразие составов газовых конденсатов и нефтей, а также бензинов и дизельных топлив, и их отличие от образцов, исследованных в данной работе. Это, однако, не пре-

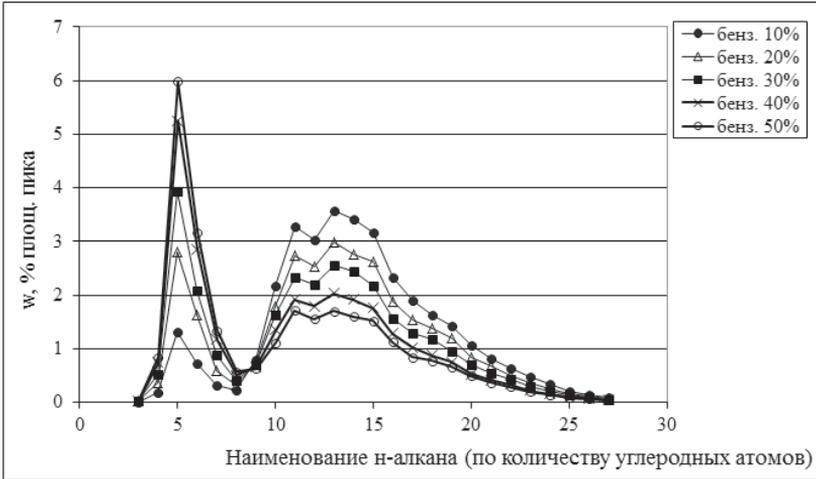


Рис. 5 а. Распределение содержания n-алканов в смеси бензина марки А-76 с дизельным топливом с содержанием бензина от 10 до 50 % об.

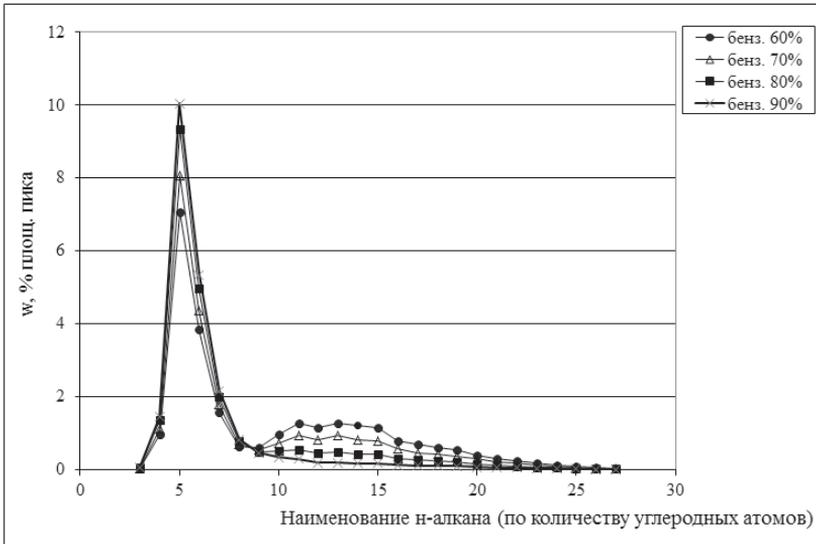


Рис. 5 б. Распределение содержания n-алканов в смеси бензина марки А-76 с дизельным топливом с содержанием бензина от 60 до 90 % об.

пятствует использовать принцип идентификации бинарных смесей, заключающийся в установлении принципиальных отклонений от монотонности состава, для широкого ряда объектов.

Несмотря на схожесть некоторых «природных» образцов и искусственных смесей, представляется возможным надежно и качественно установить

факт смешения для объектов, содержащих бензиновые фракции в диапазоне 10–60 % об. Расширение диапазона возможно за счет повышения степени газохроматографического разделения. При исследовании искусственных смесей, обладающих более узким фракционным и компонентным составами исходных компонентов, концентрационный диапазон, допускающий установление смешения, очевидно, также будет расширяться.

Использование в составе смесей товарных бензинов, имеющих сугубо углеводородную природу, позволяет надежно расширить диапазон от 10 до 90 % об. При наличии в составе бензинов кислород-, азот- или железосодержащих компонентов (метил-трет-бутилового эфира, спиртов, N-метиланилина, ферроцена), которые применяются для повышения октанового числа, качественное установление смеси не должно представлять затруднений даже в более широком диапазоне. В этом случае возможно применение не только газовой хроматографии, но и других методов, таких как методы молекулярного и атомного спектрального анализа и качественные реакции¹.

Таким образом, для идентификации бинарных смесей нефтепродуктов целесообразен следующий порядок исследования:

— предварительный анализ, включающий методы молекулярной и атомной спектроскопии, тонкослойной хроматографии, качественных реакций с целью установления всевозможных добавок и присадок, наличие которых нехарактерно для нефтей, газовых конденсатов и их дистиллятных фракций;

— газохроматографический анализ, условия которого позволяют устанавливать полный компонентный состав (за исключением нелетучего остатка, который можно отделить фракционной перегонкой);

— анализ полученной хроматограммы с идентификацией n-алканов ($C_5 - C_{25-30}$);

— расчет количественного содержания n-алканов. Мера количественного содержания может быть представлена в массовой, объемной долях, а также выражена в долях от площади пиков;

— установление характера изменения концентрации n-алканов с изменением их молекулярной массы (количество концентрационных максимумов);

— при наличии двух явно выраженных концентрационных максимумов следует вывод о том, что исследуемый нефтепродукт – бинарная смесь. Его подтверждением могут служить результаты предварительных исследований;

— при наличии одного явно выраженного концентрационного максимума, монотонности изменения содержания n-алканов при отсутствии концентрационных «скачков» следует вывод о принадлежности исследуемого нефтепродукта к широкому дистиллятным фракциям, нефтям или газовым конденсатам (в зависимости от фракционного состава);

— при отсутствии указанных признаков следует вывод о принадлежности исследуемого нефтепродукта к широкому дистиллятным фракциям, нефтям или газовым конденсатам, а также смесям нефтепродуктов.

¹ Следует отметить необходимость тщательного анализа канала хроматограммы, чтобы избежать неправильной разметки хроматографических пиков. Одной из наиболее часто встречающихся ошибок можно считать завышение или занижение площади пиков (особенно $C_{12} - C_{14}$) для плохо разделенных компонентов, приводящее к «выбросу». Учтявая, что хроматографическое оборудование не всегда отвечает требованиям, необходимым для достаточной степени разделения, категорически оценивать состав нужно только при наличии очевидной тенденции в изменении содержания n-алканов.

УСТАНОВЛЕННЯ ІДЕНТИФІКУЮЧИХ ОЗНАК БІНАРНИХ СУМІШЕЙ НАФТОПРОДУКТІВ ШИРОКОГО ФРАКЦІЙНОГО СКЛАДУ

*В. А. Руднєв, А. Ф. Клімчук, Л. В. Нардід, В. І. Кривошеєв,
П. В. Карножицькій*

Запропоновано набір ідентифікаційних ознак, які дають змогу встановити факт змішування нафтопродуктів різних видів, а саме легких (бензинових) і важких (дизельних) дистильованих фракцій. Ці ознаки визначаються методом газорідної хроматографії з наступним математичним обробленням отриманих результатів. Показано можливість використання запропонованого підходу для дослідження широкого ряду зазначених нафтопродуктів, як товарних, так і сировинних.

THE ESTABLISHMENT OF IDENTIFYING FEATURES IN BINARY MIXTURES OF PETROCHEMICAL PRODUCTS OF WIDE FRACTIONAL COMPOSITION

V. A. Rudnev, A. F. Klimchuk, L. V. Nardid, V. I. Krivosheiev, P. V. Karnozhytskii

The article presents a set of identifying features to establish the fact of mixing petrochemical products of different types, namely light (petroleum) and heavy (diesel) distillation fractions. These features are determined using the gas-liquid chromatography method followed by mathematical procession of the collected data. The article also shows the application of the suggested approach to examine a wide range of both commercial and resource petrochemical products.

УДК 543.544

Г. П. Петюнин, заведуючий кафедрою клінічної біохімії, судово-медичної токсикології та фармації Харківської медичної академії послєдипломного образования, доктор фармацевтичних наук, професор,
А. В. Чубенко, доцент кафедри клінічної біохімії, судово-медичної токсикології та фармації Харківської медичної академії послєдипломного образования, кандидат фармацевтичних наук,
Н. В. Гузенко, старший преподаватель кафедри клінічної біохімії, судово-медичної токсикології та фармації Харківської медичної академії послєдипломного образования, кандидат фармацевтичних наук

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА НАРКОТИЧЕСКИХ И ПСИХОТРОПНЫХ ВЕЩЕСТВ

Приведены экспериментальные данные по разработке метода исследования некоторых наркотических и психотропных веществ, которые полу-