Для формулювання позитивного категоричного висновку про факт контактної взаємодії об'єктів необхідне виконання таких умов:

— на досліджуваних об'єктах має бути встановлене двостороннє (взаємоперехідне) перенесення мікрочастинок;

— склад досліджуваних об'єктів повинен бути різноманітним і численним за видовим і колірним складом;

— перенесені мікрочастинки повинні відповідати більшій частині складу досліджуваних об'єктів;

— наявність однакових сторонніх мікрочастинок (волокнистого або іншого походження), що індивідуалізують взаємодіючу систему.

Узагальнивши сукупність установлених ознак і оцінивши те, що виконані всі умови для вирішення питання про контактну взаємодію, у цьому конкретному випадку зроблено висновок, що надані на дослідження об'єкти – саморобні ручки, виготовлені із трьох стрічок із мотузкою, які зняті зі згортка, контактували з курткою підозрюваного.

УДК 343.98:543.544.9

В. А. Руднєв, завідувач лабораторії Харківського НДІСЕ, кандидат хімічних наук,
А. Ф. Клімчук, старший науковий співробітник Харківського НДІСЕ,
Л. В. Нардід, старший науковий співробітник Харківського НДІСЕ,
О. Д. Буй, провідний науковий співробітник Харківського НДІСЕ, кандидат хімічних наук,
Д. М. Дзюбак, співробітник Служби безпеки України

КРИМІНАЛІСТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ІНОЗЕМНОГО ТА ВІТЧИЗНЯНОГО ВИРОБНИЦТВА

Установлено характеристики зовнішнього вигляду моторних олив в УФ-променях, параметри розчинності. Наведено результати досліджень структурно-групового складу деяких напівсинтетичних олив іноземного й вітчизняного виробництва із використанням методів тонкошарової хроматографії та ІЧ-спектроскопії. Визначено відмінності в спектральних характеристиках напівсинтетичних олив від моторних олив. Показано, що найбільш інформативним методом, який дозволяє виявляти характеристичні ознаки напівсинтетичних олив, є метод тонкошарової хроматографії. При цьому картина хроматографічного розділення напівсинтетичних олив при огляді хроматографічних пластинок в УФ-променях, обробленні парами йоду та реактивом Маркі включає ряд зон, характерних як для мінеральних, так і для синтетичних олив.

 © Руднєв В. А., Клімчук А. Ф., Нардід Л. В., Буй О. Д., Дзюбак Д. М., 2017

Ключові слова: напівсинтетичні моторні оливи, тонкошарова хроматографія, ІЧ-спектроскопія.

Протягом останніх років автомобільний ринок України поповнюється автомобілями іноземного виробництва, обслуговування яких потребує використання паливно-мастильних матеріалів, у тому числі олив іноземного виробництва. Двигуни сучасних автомобілів експлуатуються в екстремальних умовах, що призводить до проблем їх змащування, які не можуть бути вирішені тільки за допомогою вуглеводневих (мінеральних) олив. Останніми роками іноземні виробники автомобілів працюють над підвищенням потужності та надійності двигунів, що потребує розроблення спеціальних рецептур моторних олив. Залежно від типу двигунів і їх робочих характеристик використовують різні за експлуатаційними властивостями оливи.

Із літературних джерел[1] відомо, що за кордоном розроблено декілька класів сполук, які сьогодні використовуються у виробництві синтетичних і напівсинтетичних моторних олив. До них належать: полі-α-олефіни, ефіри двохосновних кислот, алкілбензоли, неопентилові поліоли та ін. Найчастіше використовуються моторні оливи на основі полі-α-олефінів і складних ефірів. Полімеризації високомолекулярних олефінів зараз надають великого значення, оскільки структура цих полімерів наближена до ідеальної конфігурації молекул вуглеводнів нафтової (мінеральної) природи.

Заслуговують на увагу так звані напівсинтетичні оливи. Ці оливи мають у своєму складі як синтетичну, так і мінеральну складову. Тобто напівсинтетичні оливи – це суміш мінеральних і синтетичних олив, де вміст останніх коливається від 20 до 40 % залежно від виробника.

На практиці напівсинтетичні моторні оливи мають дещо гірші показники в'язкості, окиснюваності, а також більш низький рівень присадок, ніж синтетичні оливи, однак їх рекомендують використовувати для автомобілів із великим пробігом. Слід також відзначити, що напівсинтетичні моторні оливи більш ніж у два рази дешевші за синтетичні оливи, а це має важливе значення для користувачів автотранспорту.

Напівсинтетичні мастильні матеріали іноземного виробництва досить часто стають об'єктами інженерно-транспортних, пожежно-технічних та товарознавчих експертиз.

Відповідно до загальних положень методики криміналістичних досліджень матеріалів, речовин і виробів, віднесення об'єкта до множини подібних до нього здійснюється за умов наявності відомостей, які характеризують властивості або особливості складу об'єкта. Оскільки нині в риміналістичній літературі не існує достатньої інформації про структурно-груповий склад напівсинтетичних моторних олив іноземного виробництва, їх дослідження значно ускладнюється.

[1] *Виппер А. Б., Виленкин А. В., Гайснер Д. А.* Зарубежные масла и присадки. М.: Химия, 1981. 185 с.; *Кламан Д.* Смазки и родственные продукты. М.: Химия, 1988. 453 с.

Ураховуючи зазначене, нами були досліджені напівсинтетичні моторні оливи декількох закордонних виробників із метою одержання інформації про особливості їх структурно-групового складу й виявлення ознак для вирішення класифікаційних та ідентифікаційних завдань.

Для дослідження було обрано три групи моторних олив європейського та вітчизняного виробництв:

— напівсинтетичні оливи: Super Dunamic 10w-40 (Німеччина), ZIC 10w-40 (Південна Корея); Pemco 10w-40 (Польща), Semi sinthetik 10w-40 (Україна), Premium Semi sinthetik 10w-40 (Україна);

— повністю синтетична олива: ESSO Ultron Fuly Sinthetik 5w-40 (Німеччина);

— мінеральні оливи: Universal Mineral oil (Україна), Standart Venol 15w-40 (Німеччина).

Дослідження проводилося за такими етапами:

1. Визначення кольору олив у видимій ділянці спектра та УФ-променях ртутно-кварцової лампи.

2. Установлення розчинності зразків олив в органічних розчинниках.

3. Дослідження методом тонкошарової хроматографії.

4. Дослідження методом спектрометрії в середній ІЧ-ділянці спектра.

1. Для дослідження кольору олив у видимій ділянці спектра та УФ-променях ртутно-кварцової лампи було використано стереомікроскоп МБС-2 (збільшення до 25$^{\times}$, відбите світло), лампа люмінесцентна УК-1. Отримані дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кольорові характеристики олив

№	Назва оливи	Колір оливи	Колір в УФ-променях
1	Super Dunamic 10w-40	темно-жовтий	біло-блакитний
2	ZIC 10w-40	світло-жовтий	біло-блакитний
3	Pemco 10w-40	темно-жовтий	біло-блакитний
4	Semi sinthetik 10w-40	світло-жовтий	біло-блакитний
5	Premium Semi sinthetik	світло-жовтий	біло-блакитний
6	ESSO Ultron Fuly Sinthetik5w-40	жовтий	блакитний
7	Universal Mineral oil	світло-жовтий	біло-блакитний
8	Standart Venol 15w-40	світло-жовтий	біло-блакитний

2. Дослідження розчинності олив в органічних розчинниках проводилося в полі зору стереомікроскопа МБС-2 (збільшення до 25$^{\times}$, відбите світло). Результати дослідження наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Розчинність олив в органічних розчинниках

№	Назва оливи	Гексан	Хлороформ	Спирт етиловий	Діетиловий ефір
1	Super Dunamic 10w-40	р	р	н	р
2	ZIC 10w-40	р	р	н	р
3	Pemco 10w-40	р	р	н	р
4	Semi sinthetik 10w-40	р	р	н	р
5	Premium Semi sinthetik	р	р	н	р
6	ESSO Ultron Fuly Sinthetik 5w-40	р	р	н	р
7	Universal Mineral oil	р	р	н	р
8	Standart Venol 15w-40	р	р	н	р

Умовні позначення: «н» – не розчиняється; «р» – розчиняється.

3. Дослідження олив методом тонкошарової хроматографії здійснювалося відповідно до загальноприйнятої методики[1] з використанням хроматографічних пластинок Sorbfil.

Досліджувані зразки олив у кількості 0,2–0,4 мкл наносили на стартову лінію двох хроматографічних пластинок Sorbfil. Як рухому фазу використовували суміш розчинників: октан – бензол (5:1). Після підняття фронту елюенту на 10 см, пластинки виймалися з хроматографічної камери та висушувалися на повітрі до повного видалення розчинника. Аналізували пластинки за схемою:

— огляд пластинок в УФ-променях ртутно-кварцової лампи;

— витримування пластинок у камері, насиченій парами йоду;

— оброблення пластинок 2 % розчином формаліну в концентрованій сірчаній кислоті (реактив Маркі).

Характер проявлення та значення показників наведені в табл. 3.

При визначенні структурно-групового складу олив методом тонкошарової хроматографії між мінеральними, синтетичними та напівсинтетичними оливами виявлені такі розбіжності:

— на хроматограмах мінеральних олив № 7, 8 та напівсинтетичних олив № 1–5 виявлені чіткі плями дворогої форми з переходом кольорів від

[1] 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.

Таблиця 3

Характер хроматографічного розділення зразків олив

№	Назва оливи	Колір люмінесценції	Показник R_f	Проявлення в парах йоду	Показник R_f	Реактив Маркі	Показник R_f
1	Super Dunamic 10w-40	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,30–0,55	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий пляма білого кольору	 0,10 0,13 0,16 0,75	Пляма буро-червоного кольору витягнутої форми	Від 0,30 до 0,90
2	ZIC 10w-40	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,30–0,53	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий пляма білого кольору	 0,10 0,13 0,17 0,80	Пляма буро-червоного кольору витягнутої форми	Від 0,30 до 0,90
3	Pemco 10w-40	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,30–0,55	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий пляма білого кольору	 0,10 0,13 0,17 0,85	Пляма буро-червоного кольору витягнутої форми	Від 0,30 до 0,95
4	Semi sinthetik 10w-40	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,30–0,53	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий пляма білого кольору	 0,10 0,12, 0,18 0,83	Пляма буро-червоного кольору витягнутої форми	Від 0,30 до 0,85
5	Premium Semi sinthetik	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,30–0,53	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий пляма білого кольору	 0,10 0,12, 0,16 0,85	Пляма буро-червоного кольору витягнутої форми	Від 0,30 до 0,85

Закінчення табл. 3

№	Назва оливи	Колір люмінесценції	Показник R_f	Проявлення в парах йоду	Показник R_f	Реактив Маркі	Показник R_f
6	ESS0 Ultron Fuly Sinthetik	Пляма у вигляді витягнутої свічки молочно-фіолетового кольору	Від старту до 0,65	Кольори плям: жовтий буро-зелений жовтогарячий	 0,10 0,12, 0,16	Пляма буро-червоного кольору	Від 0,30 до 0,85
7	Universal Mineral oil	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,25–0,55	Дві плями білого кольору	0,70–0,90	Кольори плям: коричневий синє-зелений синій буро-червоний	 0,45 0,55 0,60 0,75
8	Standart Venol 15w-40	Пляма дворогої форми з переходом кольорів від фіолетового до блакитного	0,25–0,55	Дві плями білого кольору	0,70–0,90	Кольори плям: коричневий синє-зелений синій буро-червоний	 0,45 0,55 0,60 0,75

Примітка: при дослідженні відмічено, що яскравість кольорових зон на хроматограмах не завжди однакова, що може бути зумовлено різницею відсоткового співвідношення мінеральної та синтетичної складових у зразках напівсинтетичних олив.

фіолетового до блакитного на ділянці хроматографічної рухливості з R_f = = 0,25–0,55, що свідчить про наявність ароматичних вуглеводнів різного ступеня циклічності в складі як мінеральних, так і напівсинтетичних моторних олив. На хроматограмі зразка синтетичної оливи подібної картини не спостерігалося;

— при проявленні парами йоду на хроматограмах зразків синтетичної оливи № 6 та напівсинтетичних олив № 1–5 відмічені плями жовтого, бурозеленого та жовтогарячого кольорів від лінії старту;

— на хроматограмах зразків напівсинтетичних олив на ділянці хроматографічної рухливості парафінових вуглеводнів відмічено наявність плям білого кольору, як і на хроматограмах мінеральних моторних олив.

Отже, картина хроматографічного розподілення вуглеводнів напівсинтетичних олив значно відрізняється від картини хроматографічного розподілення вуглеводнів мінеральних олив.

4. Дослідження напівсинтетичних моторних олив методом ІЧ-спектрометрії проводилося з метою встановлення основи олив, а також для отримання інформації про можливість застосування методу для виявлення наявності в оливах комплексу присадок.

Реєстрація спектрів поглинання проводилася на спектрофотометрі NICOLET-380 (приставка SMART PERFORMER, фірма Thermo Electron Corporation, США) в стандартних умовах. ІЧ-спектри реєструвалися на ділянці хвильових чисел від 650 до 4000 $см^{-1}$ (свідоцтво про державну метрологічну атестацію № 87782/1).

Проби зразків моторних олив наносилися на пластину з бромистого калію (KBr), накривалися другою пластиною та закріплялися в тримачі. Товщина шару оливи між пластинами регулювалася за допомогою прокладок різної товщини (0,05–0,15 мм), виготовлених з алюмінієвої фольги.

Параметри проведення аналізу: ділянка вимірювання – 400–4000 $см^{-1}$; роздільна здатність – 4; швидкість запису – 0,6329; посилення – 4; кількість сканів – 32.

ІЧ-спектри моторних олив містять:

— інтенсивні смуги поглинання на ділянці 2800–3000 $см^{-1}$, зумовлені валентними коливаннями зв'язку *C-H*;

— інтенсивну смугу поглинання на 1460 $см^{-1}$, що характеризує деформаційні коливання зв'язків *C-H* у метильній і метиленових групах;

— смугу середньої інтенсивності на 1380 $см^{-1}$, зумовлену симетричними деформаційними коливаннями метильних груп;

— дублет середньої інтенсивності на 720 $см^{-1}$, що відповідає маятниковим коливанням ланцюгів $(CH_2)_n$;

— смуга поглинання на ділянці 1604–1640 $см^{-1}$ відповідає площинним коливанням груп *C=C* ароматичного кільця;

— смуги поглинання на ділянці 800–1100 $см^{-1}$ свідчать про наявність нафтенових вуглеводнів.

ІЧ-спектри напівсинтетичних моторних олив містять:

— смуги поглинання на ділянці 972–974 $см^{-1}$, які свідчать про наявність антиокислювальної присадки (діалкілдітіофосфат цинку);

— смуги поглинання на ділянці 1061, 1078 $см^{-1}$, що свідчать про наявність присадки диспергуючої дії (кальцій – магній сульфонат);

— смуги поглинання на ділянці 1158, 1739 $см^{-1}$, які свідчать про наявність в'язкісної присадки (поліметилметакрилат).

Результати спектрометричного дослідження свідчать про те, що:

1. Мінеральні та напівсинтетичні моторні оливи в основному містять у своєму складі парафінові вуглеводні (смуги поглинання 720, 1380, 1440–1460, 2800–3000 $см^{-1}$) і в невеликих кількостях ароматичні вуглеводні (смуга поглинання 1604–1640 $см^{-1}$).

2. Напівсинтетичні моторні оливи за ІЧ-спектрами не виявилося можливим відрізнити від мінеральних моторних олив через накладання характеристичних смуг компонентів олив і маскуючих речовин. Виняток становлять синтетичні моторні оливи, виготовлені на основі діефірів (наявність смуги поглинання 1704–1740 $см^{-1}$ (наприклад, ESSO Ultron Fuly Sinthetik 5w-40).

3. Метод ІЧ-спектроскопії дає змогу виявити наявність антиокислювальної, антидиспергуючої та в'язкісної присадок в досліджуваних напівсинтетичних оливах.

4. При дослідженні методом ІЧ-спектроскопії доцільно використовувати звичайний метод реєстрації між пластинами з KBr або в рідинній кюветі. Це дозволяє змінювати товщину поглинаючого шару, збільшуючи інформативність отриманого спектра. Застосування більш сучасного методу – порушеного повного внутрішнього відбиття з ZnSe кристалом – звужує спектральний діапазон (до 650 $см^{-1}$ замість 400 $см^{-1}$) і призводить до отримання спектрів із більш високим рівнем шумів, що унеможливлює реєстрацію малоінтенсивних смуг поглинання (в умовах застосованого обладнання).

Таким чином, оцінюючи результати проведених досліджень, можна констатувати таке:

— використання методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту дозволяє встановити відмінність у структурно-груповому складі вуглеводнів, які складають основу напівсинтетичних, синтетичних і мінеральних моторних олив;

— метод ІЧ-спектоскопії дає змогу визначити комплекс присадок у складі олив, але однозначно ідентифікувати мінеральні та напівсинтетичні оливи в межах проведеного дослідження не виявилося можливим.

На сьогодні вважається необхідним продовження науково-дослідних і пошукових робіт з розроблення методик дослідження напівсинтетичних моторних олив вітчизняного та закордонного виробництва.

КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ ЗАРУБЕЖНОГО И ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Руднев В. А., Климчук А. Ф., Нардид Л. В., Буй О. Д., Дзюбак Д. М.

Установлены характеристики внешнего вида моторных масел в УФ-лучах, параметры растворимости. Приведены результаты исследований структурно-

группового состава некоторых полусинтетических масел иностранного и отечественного производства с использованием методов тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии. Определены отличия в спектральных характеристиках полусинтетических масел от моторных масел. Показано, что наиболее информативным методом, позволяющим выявлять характеристические признаки полусинтетических масел, является метод тонкослойной хроматографии. При этом картина хроматографического разделения полусинтетических масел при осмотре хроматографических пластинок в УФ-лучах, обработке парами йода и реактивом Марки включает ряд зон, характерных как для минеральных, так и для синтетических масел.

Ключевые слова: полусинтетические моторные масла, тонкослойная хроматография, ИК-спектроскопия.

CRIMINALISTICS RESEARCH OF SEMISYNTHETIC MOTOR OILS OF FOREING AND DOMESTIC PRODUCTION

Rudniev V. A., Klimchuk A. F., Nardid L. V., Bui O. D., Dziubak D. M.

Characteristics of engine oils exterior in spectrum UV region, solubility parametres are determined. By results of research it's established that all types of the investigated engine oils are characterized by similar colour characteristics, ability to solubility in liquids of various nature and polarity. The results of researches of structurally-group composition of some semisynthetic oils of foreign and domestic production with the use of methods of thin-layer chromatography and IR-spectroscopy are presented. The use of IR-spectroscopy method gives the basic information on the structure of investigated objects under condition of registration of corresponding absorption bands, and also makes it possible to detect the presence of additives of antioxidant, dispersive and viscous purpose. An obstacle for reliable interpretation of IR spectra at an establishment of oil concrete type (mineral, semisynthetic or synthetic) is the presence of common intensive absorption bands, and also imposing of more intensive bands on less intensive (masking). Efficiency of this method use for an establishment of oil type is situational. It depends on composition which is defined by the manufacturer. In order to obtain more informative IR spectra we may recommend a classical method of registration – using liquid cuvettes or in a thin layer between the plates made from KBr. The use of the thin-layer chromatography method has shown possibility of semisynthetic oils differentiation from mineral and synthetic oils under condition of complex processing of chromatograms with the Marki reactant, iodine vapors and examination in UV-beams. It's ascertained that received chromatograms of semisynthetic oils have an overall separation pattern with motor and synthetic oils. At that chromatograms of mineral and synthetic oils essentially differ from each other. Thus, attributing oils to semisynthetic becomes possible when obtaining a chromatographic separation pattern in a thin layer of a sorbent at set of signs characteristic both for mineral and for synthetic oils.

Keywords: semisynthetic motor oils, thin-layer chromatography, IR-spectroscopy.