Федеральное агентство по образованию Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владимирский государственный университет

Н.Н. СМИРНОВА, И.Б. ДОРОФЕЕВА

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА»

В двух частях

Часть 1

Зав. кафедрой Б.А. Кухтин

УДК 343.983.3 ББК 67.629.41.1.1 С50

### Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой химии Владимирского государственного педагогического университета *Н.П. Ларионов* 

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии Владимирского государственного педагогического университета  $C.HO.\ Mope 6$ 

Печатается по решению редакционного совета Владимирского государственного университета

### Смирнова, Н. Н.

С50 Лабораторный практикум по дисциплине "Химическая и экологическая экспертиза". В 2 ч. Ч. 1 / Н. Н. Смирнова, И. Б. Дорофеева; Владим. гос. ун-т. — Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2007. — 55 с.

ISBN 5-89368-722-1

Данный лабораторный практикум систематизирует методику проведения лабораторных занятий при изучении первой части курса "Химическая и экологическая экспертиза".

Предназначен для студентов специальности 020101 – химия очной формы обучения.

Табл. 6. Библиогр.: 14 назв.

УДК 343.983.3 ББК 67.629.41.1.1

ISBN 5-89368-722-1

© Владимирский государственный университет, 2007

# **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время актуальность проведения экспертных исследований является все более возрастающей. Это связано:

- с обострением экологической ситуации, принявшей во многих районах мира характер кризиса, имеющего тенденцию к расширению и глобализации;
- интенсификацией процессов интеграции России в мировую экономическую систему;
- расширением деятельности человека: возникновением новых производств, увеличением наименований выпускаемой продукции.

Курс химической и экологической экспертизы делится на две составляющие:

- химическая экспертиза;
- экологическая экспертиза.

Особенностью химической экспертизы является сочетание всего многообразия применяемых в химии методов анализа веществ и материалов (микроскопических, хроматографических, спектроскопических и т. д.) при диагностике и идентификации исследуемых объектов (например, спиртосодержащих жидкостей, нефтепродуктов, лакокрасочных материалов, бумаги, изделий из стекла и т. д.).

Задача этого курса заключается в приобретении навыков построения схем исследования анализируемых объектов, базирующихся, с одной стороны, на знании основных свойств этих объектов как части определенной группы веществ и материалов, а с другой — на особенностях различных методов исследования и возможности их совместного использования для получения ответа на конкретные поставленные перед экспертом вопросы.

Составной частью химической экспертизы является криминалистическая экспертиза и криминалистическое материаловедение.

Криминалистическое материаловедение как отрасль научного знания базируется на изучении:

- технологических процессов проектирования и производства веществ и материалов (назначение, ассортимент, рецептура, технология изготовления);
- процессов движения веществ и материалов от производителя к потребителю;
- процессов изготовления изделий из различных веществ и материалов;
- процессов изменения свойств объектов под влиянием внутренних и внешних факторов.

То есть криминалистическое материаловедение аккумулирует как данные общетехнических отраслей знания (например химии и технологии лакокрасочных материалов и покрытий), так и специально проводимых в целях разработки методик криминалистического исследования научных изысканий.

В становлении и развитии криминалистических материаловедческих исследований можно выделить ряд основных относительно самостоятельных направлений, каждое из которых характеризуется определенной спецификой общеметодического подхода в постановке и решении экспертных задач.

Первое направление можно охарактеризовать как прямое заимствование и использование специальных познаний естественных и технических отраслей знаний (физики, химии, биологии, металлургии, нефтепереработки и т. д.).

Второе направление связано с созданием в криминалистических экспертных учреждениях собственной химико-аналитической базы для исследования определенного круга объектов, формирования на ее основе специфических информационных фондов и разработки собственных экспертных технологий.

Третье направление непосредственно связано с токсикологией и характеризуется попыткой использования преимущественно химико-аналитических методов, используемых в судебно-токсикологических исследованиях.

В настоящее время существует предметная и методная специализация экспертов в учреждениях Министерства юстиции России (последнее обусловлено, например, выделением в отдельную группу специалистов, работающих в области применения методов молекулярной спектроскопии, атомной спектроскопии, рентгеновского анализа, электронной микроскопии, хроматографического анализа при исследовании различных объектов).

Первая часть данного лабораторного практикума посвящена химической экспертизе ряда веществ и материалов, а именно: спиртосодержащих жидкостей, бумаги, травящих веществ, нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов, полимерных пленочных материалов и клеев.

В приложениях к лабораторному практикуму в табличной форме представлены: зависимость показателя преломления водноспиртовых смесей от содержания спирта и температуры, плотность растворов органических соединений в воде (при 20 °C) и некоторых жидких веществ, динамическая вязкость жидких и газообразных веществ, основные способы химической переработки нефти и продуктов её перегонки, растворители для некоторых полимеров, а также образец экспертного заключения по результатам исследования окрашенных предметов и лакокрасочных покрытий с целью их идентификации и определения способа образования микроследов лакокрасочных материалов на поверхности предмета-носителя.

# Лабораторная работа №1 ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

### Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки экспертного исследования *ССЖ*.
- 2. Научить творчески применять полученные теоретические знания для решения конкретных практических задач.

Спиртосодержащие жидкости (ССЖ) — весьма распространенные в экспертной практике объекты, исследование которых направлено на установление вида спиртного напитка, способа его изготовления, факта и характера фальсификации.

Суть фальсификации — в преднамеренном изготовлении поддельных напитков, средств укупорки бутылок, а также других средств оформления готовой продукции (этикеток, штампов, специальных марок и прочего).

Объектами исследования при этом являются:

- средства укупорки (колпачки, пробки и т. п.) (экспертиза проводится экспертами-трассологами);
- специальные марки, этикетки, оттиски печатей и штампов на них (экспертиза проводится специалистами в области технико-криминалистической экспертизы документов);
- содержимое бутылки (экспертиза проводится криминалистами-материаловедами).

Один из способов фальсификации спиртных напитков и ССЖ – подмена спирта, входящего в их состав. Поэтому для квалифицированного проведения диагностических исследований спиртосодержащих жидкостей важное значение имеет знание классификации и технологии изготовления этиловых спиртов (этиловые спирты подразделяются на три большие группы: пищевые, технические и синтетические).

Все спиртные напитки и ССЖ классифицируют по двум основным признакам:

- способу изготовления;
- крепости или объемному содержанию этанола.

По способу изготовления ССЖ подразделяют на продукты:

- кустарного изготовления;
- заводского изготовления.

По крепости спиртные напитки подразделяют на следующие группы:

- слабоалкогольные (содержание этанола 5 15 oб.%);
- крепкие (содержание этанола 16 60 об.% и выше).

### Опыт № 1.

Визуальный осмотр и органолептическое исследование неизвестной жидкости, предположительно относящейся к спиртным напиткам

Посуда:

Мерная колба на 100 мл.

Порядок выполнения:

1. Определить цвет исследуемой жидкости, интенсивность окраски, степень прозрачности, наличие посторонних включений и осадка.

Для описания внешнего вида осадков использовать следующую терминологию: легкий, тяжелый, кристаллический, аморфный, пылевидный, хлопьевидный, слизистый, творожистый, тягучий.

Степень прозрачности ССЖ охарактеризовать следующими терминами: кристаллически прозрачная (искристая, прозрачная с блеском), очень прозрачная, прозрачная, довольно прозрачная, недостаточно прозрачная, опалесцирующая, сизая, тусклая, мутноватая, мутная, очень мутная.

Кристаллическая прозрачность характерна для качественных ССЖ: вин, коньяков, помутнение – для браг и самогонов; для вин помутнение является характерным признаком уксусного скисания.

В брагах и плохо очищенных самогонах помутнение может быть связано с присутствием дрожжей.

Для браг, в приготовлении которых использовали плоды, ягоды и овощи, характерно наличие соответствующих растительных остатков.

2. Установить запах исследуемой жидкости.

Запах исследуемой жидкости определять его сопоставлением с запахами, характерными для определенных ССЖ.

Для браг характерен резкий запах дрожжей, для самогонов – специфический запах сивушных масел, для водок – спиртовой запах. Для выдержанных спиртных напитков (вин, коньяков и т. д.) запах складывается из аромата, природа которого определяется исходными веществами, и букета, обусловленного выдержкой в бочках и бутылках.

# Опыт № 2. Определение наличия этилового спирта

Приборы, посуда:

Мерная колба на 250 мл,

мерный цилиндр на 100 м,

мерный цилиндр или градуированная мерная пипетка на 5 мл, колба на 10 мл.

водяная баня,

пробиркодержатель,

термометр.

Реактивы:

Дихромат калия,

концентрированная серная кислота,

дистиллированная вода.

Порядок выполнения:

- 1. Приготовить хромовую смесь следующего состава: 1,5 г дихромата калия, 25 мл концентрированной серной кислоты, 25 мл дистиллированной воды.
- 2. Провести качественную реакцию. Для этого к 2 мл исследуемой жидкости добавить 2 мл хромовой смеси и осторожно нагреть реакционную смесь до 60-80 °C на водяной бане.

Реакцию можно представить следующим образом:

 $3C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COH + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O_4$ 

На наличие этанола указывает изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемое явление.

### Опыт № 3.

# Количественное определение содержания этилового спирта

Приборы, посуда:

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3,

термостат,

пикнометр,

капельная пипетка,

стеклянная палочка.

A) Количественное определение содержания этилового спирта по плотности исследуемой жидкости или дистиллята

Для проведения корректных измерений непосредственно в исследуемой жидкости она должна представлять собой водно-спиртовую смесь. В противном случае на полученные результаты будет влиять наличие растворенных в жидкости веществ: сахара, органических кислот. Освобождение от последних проводят отгонкой исследуемых жидкостей с последующим определением содержания этанола в дистилляте. Полученное значение необходимо пересчитать на исходный объем раствора.

Порядок выполнения:

1. С помощью пикнометра определить плотность исследуемой жидкости при температуре 20 °C, для чего на аналитических весах взвесить сухой чистый пикнометр ( $m_{_{\rm II}}$ ), пикнометр, заполненный дистиллированной водой после термостатирования в течение 15 мин ( $m_{_{\rm B}}$ ), и определить объем пикнометра в миллилитрах (кубических сантиметрах):

$$V_{\rm m} = (m_{\rm m} - m_{\rm m})/\rho_{\rm m}$$

2. Этот же предварительно высушенный пикнометр заполнить исследуемым раствором, взвесить (после термостатирования)  $(m_{_{\Re}})$  и вычислить плотность по формуле

$$\rho = (m_{_{\text{TK}}} - m_{_{\text{TI}}})/V_{_{\text{TI}}}.$$

Каждое взвешивание должно проводиться не менее трех раз. Для расчетов использовать среднее полученное значение.

3. По полученному значению плотности определить количественное содержание этилового спирта в исследуемой жидкости.

Плотность водно-спиртовой смеси при 20 °C ( $\rho_{20}$ ) может быть определена по известному значению плотности при температуре из-

мерения (р,) с помощью расчетной формулы

$$\rho_{20} = \rho_t (1 - \beta (t - 20)),$$

где t – температура измерения, °C;  $\beta$  – коэффициент термического расширения спирта, значение которого в пределах температуры 0-30 °C в среднем равно 0,0011.

Б) Количественное определение содержания этилового спирта рефрактометрическим методом

Метод основан на зависимости значения показателя преломления света в водно-спиртовой смеси от содержания спирта в растворе.

Порядок выполнения:

- 4. Предварительно настроить рефактометр по дистиллированной воде при температуре 20 °C (термостатирование проводить не менее 15 мин). Показатель преломления воды в стандартных условиях  $n_D^{20} = 1,333$ .
- 5. Две-три капли анализируемой жидкости пипеткой или стеклянной палочкой поместить на поверхность нижней призмы и измерить показатель преломления при температуре 20 °C. Измерение повторить не менее трех раз. Вычислить среднее значение  $n_D^{\ 20}$ .

По полученному значению, используя справочные данные, определить количественное содержание этилового спирта в исследуемой жидкости.

Так как увеличение концентрации спирта в растворе приводит сначала к увеличению, а затем к уменьшению значения показателя преломления, то при высоких концентрациях спирта (более 80 % мас.) перед измерением показателя преломления необходимо исследуемый раствор в два раза разбавить дистиллированной водой, полученный раствор рефрактометрировать, а результаты удвоить.

Сопоставить результаты, полученные в опыте № 3.

# Опыт № 4. Определение наличия сивушных масел

Посуда:

Мерный стакан на 25 мл, мерный цилиндр или пипетка на 10 мл, стеклянная палочка.

### Реактивы:

0,1 н водный раствор перманганата калия.

Порядок выполнения:

- 1. В стакан налить 10 мл исследуемой жидкости и добавить одну каплю 0,1 н раствора перманганата калия.
- 2. Раствор перемешать и наблюдать за изменением его окраски в течение двух-трех минут.

На отсутствие сивушных масел либо на их наличие в количествах, меньших чувствительности метода, указывает бледно-розовая окраска раствора. При наличии более значительного количества сивушных масел раствор изменяет цвет от бесцветного до светложелтого и даже коричневого. Содержание сивушных масел пропорционально цвету и интенсивности окраски раствора.

### Опыт № 5.

# Микроскопическое исследование осадка

Исследование проводится с целью обнаружения дрожжевых клеток и растительных остатков, которые могут находиться в ССЖ домашней выработки. Клетки дрожжей имеют округлую, яйцевидную или овальную форму шириной 5-7 мкм, длиной 8-11 мкм.

Приборы:

Биологический микроскоп с увеличением до  $200^{x}$  типа "Биолам" или "МБИ-15".

Порядок выполнения:

- 1. Отфильтровать исследуемую жидкость. Снять осадок с фильтра.
- 2. На предметное стекло микроскопа поместить сначала каплю дистиллированной воды, а затем при помощи стеклянной палочки — небольшое количество осадка.
  - 3. Исследовать имеющийся осадок.

### Выводы:

Обобщить полученные в ходе предварительного исследования результаты. Сделать экспертное заключение о природе неизвестной ССЖ, способе ее производства, наличии и способе фальсификации.

### Контрольные вопросы:

- 1. Классификация и технологические этапы изготовления спиртов.
- 2. Классификация спиртных напитков по содержанию этилового спирта и способу их изготовления.
- 3. Методы и технические средства экспертного исследования спиртосодержащих жидкостей.
  - 4. Основные способы фальсификации спиртных напитков.
  - 5. Задачи и возможности данного вида экспертизы.

# Лабораторная работа № 2 ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА БУМАГИ

### Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки предварительного исследования бумаги различного вида.
- 2. Научить творчески применять полученные теоретические знания для решения практических экспертных задач.

Бумага представляет собой упругопластичный капиллярно-пористый материал, основу которого составляют волокна растительного происхождения, переплетенные и соединенные между собой в процессе формирования бумажного листа.

Бумага является материалом композитным, так как содержит разные по качественному и количественному составу компоненты: волокнистое сырье, проклеивающие вещества (обычную и модифицированную канифоль, парафин, латекс, синтетические смолы, животный клей, крахмал), минеральные наполнители (каолин, гипс, мел, асбестин, тальк, бланфикс и др.), красящие вещества минерального (карбонат кальция, диоксид титана, сульфат цинка, ультрамарин, охра, хромовые пигменты) или органического (аурамин, метиленовый голубой, кислотный голубой) происхождения, синтетические вещества для придания специальных свойств (ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы, хлорированный каучук, полиэтилен и т. д.).

К основным свойствам материала бумаги, которые выявляются при ее экспертном исследовании, относятся: механические свойства (жесткость, сопротивление бумаги разрыву, излому, продавливанию и скручиванию); толщина; масса 1 м²; плотность; внутреннее строение (облачность, направленность волокон, слоистость); структура поверхности (гладкость, выраженность сетки, водяные знаки, графление); цвет, белизна, характер люминесценции; композиция по волокну, помол волокна, степень отбелки волокна; вид и степень проклейки; зольность, минеральный состав золы.

### Опыт № 1.

### Определение толщины бумаги

Приборы:

Толщиномер.

Порядок выполнения:

- 1. Сделать 7 10 измерений в различных (не менее пяти) точках листа.
- 2. Рассчитать среднеарифметический результат толщины бумаги (б) в миллиметрах (мм).

### Опыт № 2.

# Определение массы 1 м<sup>2</sup> бумаги

Приборы:

Аналитические весы.

Порядок выполнения:

- 1. Приготовить три образца бумаги, каждый площадью 1 дм<sup>2</sup>.
- 2. Определить их массу путем взвешивания на аналитических весах.
  - 3. Рассчитать массу 1 м² бумаги M, г/м², по формуле  $M = 10 \ m \ / \ (Sn)$ ,

где m — суммарная масса образцов бумаги, мг;

S – площадь образца, см<sup>2</sup>;

n – количество образцов.

### Опыт № 3.

### Определение плотности бумаги

Порядок выполнения:

1. Рассчитать плотность исследуемого образца бумаги по формуле  $\rho = 0.001~(M/\delta),$ 

где  $\rho$  – плотность бумаги, г/см<sup>3</sup>;

M – масса 1 м<sup>2</sup> бумаги, г;

 $\delta$  – толщина бумаги, мм.

### Опыт № 4.

# Определение внутреннего строения бумаги

Внутреннее строение бумаги характеризуется ее просветом (облачностью — строением материала на просвет), направленностью волокон и слоистостью.

Просвет бумаги характеризует степень однородности ее структуры, т. е. равномерность распределения волокон в бумаге. Вид просвета зависит от технологии изготовления бумаги.

В бумаге различают продольное (машинное) направление – по ходу материала на бумагоделательной машине и перпендикулярное ему – поперечное направление. Подавляющее число волокон у большинства бумаг расположено в продольном направлении.

Под слоистостью материала понимают число его слоев и способность к расслаиванию.

Приборы, посуда:

Микроскоп (увеличение  $12 - 25^x$ ),

капельная пипетка,

препаровальные иглы,

чашка Петри.

Порядок выполнения:

1. Оценить визуально в проходящем свете при равномерном освещении просвет бумаги.

Бумага может иметь равномерный (сомкнутый) просвет при равномерной структуре и облачный просвет при неравномерном

распределении волокон. Определение просвета в определенной мере зависит от цвета бумаги (синие бумаги кажутся более облачными, чем белые или желтые).

- 2. Изучить поверхность бумаги под микроскопом с целью определения направления волокон.
- 3. Вырезать из листа бумаги в продольном и поперечном направлениях по три полоски шириной 1 см и длиной 10 см. Поставив полоски вертикально, наблюдать их сгибание под тяжестью собственного веса. При сгибании полоски бумаги с продольным направлением волокон покажут меньший угол сгиба, нежели с поперечным.
- 4. Вырезать из листа бумаги полоску, поместить ее в чашку Петри, смочить несколькими каплями воды. Определить способность исследуемого материала к расслаиванию путем разволакивания его с помощью препаровальных игл. Для склеенного картона аналогично определяется число слоев.

Судить о способности к расслаиванию можно путем микроскопического исследования поперечных срезов образцов бумаги.

# Опыт № 5. Определение состава бумаги по волокну

Приборы, посуда:

Микроскоп (увеличение  $56^{x}$ ),

капельная пипетка,

препаровальные иглы.

Реактивы:

Раствор хлор-цинк-йод.

Порядок выполнения:

1. Приготовить препараты, для чего взять соскобы волокна с различных участков бумаги, поместить их на предметное стекло в каплю дистиллированной воды, разделить на отдельные волоконца с помощью препаровальных игл, промакнуть фильтровальной бумагой, обработать тремя-четырьмя каплями реактива, вновь равномерно распределить и накрыть покровным стеклом. Избыток реактива необходимо удалить при помощи фильтровальной бумаги.

2. Наблюдать окрашивание волокон в результате микрохимических реакций (табл. 1).

Таблица 1

Таблица 1 Окрашивание волокон бумаги реактивом хлор-цинк-йод

| Наименование волокна                       | Цвет волокна при воздействии реактива    |
|--|--|
| Тряпичная полумасса:                       |  |
| – хлопок, лен;                             | Винно-красный                            |
| <ul> <li>небеленый джут, кенаф;</li> </ul> | Коричнево-желтый                         |
| <ul> <li>шерстяные волокна</li> </ul>      | Желто-зеленый                            |
| Целлюлоза:                                 |  |
| – древесная;                               | Сине-фиолетовый (в зависимости от степе- |
|  | ни проварки)                             |
| <ul><li>соломенная</li></ul>               | Синий                                    |
| Древесная масса:                           |  |
| <ul><li>белая;</li></ul>                   | Желто-оранжевый (для лиственных по-      |
|  | род – зеленоватый)                       |
| – белимая;                                 | Лимонно-желтый                           |
| <ul><li>бурая и химическая</li></ul>       | Почти коричневый                         |
| Соломенная масса                           | Пестрая окраска (желтый, коричневый, зе- |
|  | леный, фиолетовый)                       |

# Опыт № 6. Определение зольности

Оборудование, посуда: Муфельная печь, сушильный шкаф, аналитические весы, эксикатор, тигель или фарфоровая чашка. Порядок выполнения:

- 1. Чистый тигель высушить в сушильном шкафу, доведя его до постоянной массы, поместить в эксикатор, а затем взвесить на аналитических весах  $(m_1, \Gamma)$ .
- 2. Вырезать образец бумаги размером не менее  $10\times10$  см, поместить его в тигель, высушить в сушильном шкафу до постоянного значения массы, взвесить тигель с воздушно-сухой бумагой ( $m_2$ , г).

- 3. Тигель вместе с бумагой поместить в муфельную печь на 20 мин при температуре 800 °С. Взвесить тигель вместе с золой  $(m_4, \Gamma)$  (зола представляет собой остаток, состоящий из минеральных веществ), а затем тигель без золы  $(m_2, \Gamma)$ .
  - 4. Вычислить зольность бумаги в процентах:

$$3 = (m_4 - m_3) / (m_2 - m_1) \cdot 100.$$

# Опыт № 7. Определение степени проклейки бумаги

Приборы, посуда:

Секундомер,

чашка Петри,

капельная пипетка,

фарфоровая ступка и пестик.

Реактивы:

Индикатор метиловый фиолетовый, водный раствор любого красителя.

Порядок выполнения:

- 1. Вырезать пять образцов бумаги одинакового размера, в чашку Петри капнуть 8-10 капель дистиллированной воды, на поверхность вырезанных образцов насыпать сухой индикатор и поместить образцы по очереди на воду (после каждого опыта воду необходимо добавлять).
- 2. Измерить время прохождения воды через толщу бумаги, фиксируя его от момента соприкосновения образца с водой до момента изменения окраски помещенного на его поверхность индикатора.
  - 3. Вычислить степень проклейки D, c/мм, по формуле

$$D = \tau / \delta$$
,

где  $\tau$  – время, c;

 $\delta$  – толщина бумаги, мм.

Результаты опыта выразить средним арифметическим пяти определений.

3. Определить степень проклейки бумаги при сравнительном исследовании, для этого вырезать по три образца бумаги из каждого исследуемого листа, на каждый из образцов поместить каплю воды или какого-либо красителя и фиксировать время их впитывания. Сравнение проводить по средним арифметическим значениям для каждого из исследуемых листов. Меньшее время впитывания свидетельствует о более низкой степени проклейки бумаги.

### Выводы:

Обобщить результаты предварительного исследования. Сравнить полученные опытным путем данные для нескольких образцов бумаги. Сделать экспертное заключение по результатам сравнительных испытаний. Установить принадлежность сравниваемых объектов к одному целому (пачке, рулону или бумажному изделию — блокноту, тетради и т. д.).

# Контрольные вопросы:

- 1. Технологические этапы изготовления, состав и виды бумаги.
- 2. Методы и технические средства химической экспертизы бумаги.
- 3. Последовательность проведения предварительного исследования объектов.
  - 4. Задачи и возможности данного вида экспертизы.

# Лабораторная работа № 3 КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАВЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

# Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки криминалистического исследования травящих веществ.
- 2. Научить применять полученные теоретические знания для решения практических задач.

Процесс травления основан на способности красящего вещества материалов письма (чернил на основе органических красителей, паст для шариковых ручек, штемпельных красок и др.) обесцвечиваться под действием определенных химических реактивов.

Полного обесцвечивания большинства используемых материалов письма без существенного изменения внешнего вида бумаги документа можно добиться при использовании веществ, обладающих сильными окислительными свойствами (перманганат калия, хлорная вода, гипохлориты натрия и калия, перекись водорода и др.). Органические кислоты пригодны для обесцвечивания красителей

только некоторых видов чернил. Восстановители способны обесцветить красители лишь на короткий период, после чего штрихи приобретают свой первоначальный цвет. Минеральные кислоты и щелочи разрушают как красители, так и бумагу, но обычно используются в качестве добавок к окислителям.

Перманганат калия  $(KMnO_{\phi})$  как окислитель сильнее действует в условиях кислой среды (на практике используют 0,1-8%-ные водные растворы, подкисленные серной, соляной, уксусной кислотами). Обесцвечивает красители всех чернил и цветной туши, а концентрированные растворы перманганата калия, подкисленные азотной кислотой, обесцвечивают и пасты для шариковых ручек.

*Хлорная известь* представляет собой комплекс соединений кальция: хлорида гипохлорита кальция и гидроксида кальция [3Ca(OCl)Cl · Ca(OH) $_2$  · H $_2$ O]. В воде она растворяется лишь частично, образуя осадок Ca(OH) $_2$ .

Хлорная известь полностью или частично обесцвечивает все чернила и цветную тушь. Особенно легко обесцвечиваются чернила, изготовленные на базе кислотных красителей.

Гипохлориты натрия и калия (NaOCl, KOCl) по своему действию аналогичны хлорной извести, но являются более эффективными травящими средствами: обесцвечивают красители практически всех (кроме железодубильных) чернил и цветной туши. От действия гипохлоритов на бумаге, содержащей древесную массу, образуются желто-оранжевые пятна.

Органические кислоты (уксусная, лимонная) применяются как для подкисления растворов травящих веществ, так и в качестве самостоятельных травящих средств. Уксусная кислота может быть использована как растворитель для вымывания красителей из бумаги.

Минеральные кислоты (азотная, серная, соляная) в основном применяются для подкисления растворов окислителей. При непосредственном травлении записей минеральными кислотами бумага существенно повреждается.

*Щелочи и аммиак*. Водные растворы гидроксидов натрия и калия сравнительно хорошо обесцвечивают многие красители, особенно кислотные. Омыляя алкидные смолы, они удаляют с бумаги пасты для шариковых ручек. Однако случаи их использования для травления чрезвычайно редки, так как они существенно повреждают бумагу.

Для обесцвечивания некоторых красителей могут использоваться пары аммиака или нашатырный спирт.

Щелочи и аммиак нередко применяются для нейтрализации кислот, использованных при подделке документов.

### Опыт № 1.

Установление наличия травящих веществ на исследуемом документе

Приборы, посуда:

Секундомер,

чашка Петри,

капельная пипетка.

Реактивы:

Водный раствор любого красителя.

Порядок выполнения:

1. Исследовать представленный образец документа с целью определения возможного применения травящих веществ.

Документы, измененные путем травления, характеризуются следующими признаками:

- бумага в местах травления, как правило, имеет следы посторонних воздействий взъерошенность волокон, иной блеск, нарушенную проклейку, что выражается в повышении ее впитываемости; при травлении на документах могут быть нарушены защитные сетки, линии граф;
- при применении для травления минеральных кислот и щелочей нарушается механическая прочность бумаги: использование кислот приводит к тому, что бумага в местах их воздействия становится хрупкой и ломкой; при воздействии щелочей бумага обычно набухает, увеличивает свою толщину, становится рыхлой;
- бумага вытравленных документов в большинстве случаев меняет свои оптические свойства и люминесценцию, наиболее отчетливо это заметно на низких сортах бумаги, изготовленной из макулатуры и содержащей древесную и соломенную массу.
- 2. С помощью водного раствора красителя оценить степень проклейки бумаги в предполагаемом месте обработки травящими веществами и сравнить ее со значением на участке, не подвергавшемся травлению (опыт N cdot 2).

### Опыт № 2.

### Определение реакции среды

Оценивая результаты определения реакции среды и последующих качественных химических реакций, следует иметь в виду, что в бумаге в виде примесей в небольших количествах всегда содержатся соединения элементов, входящих в состав многих травящих веществ (соединения хлора, кальция, натрия, калия и др.), а также случайные загрязнения. Поэтому при химическом исследовании необходимо изучать не только участки, предположительно подвергшиеся травлению, но и участки со случайными загрязнениями и не имеющие признаков травления и загрязнения.

Посуда:

Капельная пипетка.

Реактивы:

Индикаторная бумага.

Порядок выполнения:

- 1. Смочить дистиллированной водой полоски индикаторной бумаги, прикосновением к предположительно обработанной и необработанной поверхности исследуемого документа определить реакцию среды.
- 2. Полоску индикаторной бумаги погрузить в каплю раствора, полученного извлечением травящего вещества из бумаги документа (см. опыт № 3), определить реакцию среды.

Примечание: первым из методов определения реакции среды можно пользоваться лишь в том случае, когда признаки воздействия травящего вещества наблюдаются на значительной поверхности документа и в последующем для химического исследования можно будет отобрать пробу травящего вещества с участка поверхности, не загрязненного веществами, входящими в состав индикаторной бумаги.

Наличие сильнокислой или сильнощелочной среды на обработанной травящими веществами поверхности указывает на присутствие в составе травящих веществ соответственно минеральных кислот или оснований.

# Опыт № 3. *Пробоподготовка*

Посуда:

Чашка Петри,

пипетка,

фарфоровая чашка,

фарфоровый пестик,

фарфоровая ступка,

стеклянная палочка.

Реактивы:

Фильтровальная бумага,

парафин.

Порядок выполнения:

Подготовить пробу для анализов одним из следующих методов:

1. Капельный метод.

Исследуемый участок документа по краям пропитать парафином (для этого границы участка очертить кусочком парафина и прогреть нагретой стеклянной палочкой или узким шпателем).

Нанести на исследуемый участок несколько капель соответствующего растворителя (воды, этанола и др.). По истечении двух-трех минут втянуть полученный экстракт пипеткой. Эту операцию повторить четыре-пять раз. Экстракты собрать вместе и использовать для дальнейшего анализа.

2. Метод экстрагирования кусочков бумаги.

Исследуемый участок бумаги растереть с помощью фарфорового пестика в фарфоровой ступке и добавить с помощью пипетки около 1 мл растворителя. Полученный экстракт очистить центрифугированием или фильтрованием\*.

Общий объем полученного экстракта должен составлять не менее 3 мл.

<sup>\*</sup>Во избежание потери раствора с края его помещают узкую полоску фильтрованной бумаги, к выступающему концу которой прижимают пипетку. Проходя через фильтрованную бумагу, раствор освобождается от взвешенных частиц и поднимается в пипетку.

### Опыт № 4.

# Проведение качественных химических реакций

Посуда:

Пробирки.

Реактивы:

Раствор нитрата серебра (0,1%-ный),

раствор нитрата серебра (1%-ный),

раствор серной кислоты (0,1%-ный),

насыщенный раствор ацетата уранила в 5%-ной уксусной кислоте, хлорид бария (крист.),

этанол,

дистиллированная вода.

Порядок выполнения:

1. Основываясь на результатах органолептического исследования и данных, полученных в опытах N 1, 2, провести необходимые качественные химические реакции на ионы, входящие в состав тех или иных травящих веществ. Для этого в пробирку поместить четыре капли раствора травящего вещества, полученного в опыте N 3, и по каплям прибавлять раствор соответствующего реактива.

Качественные химические реакции на ионы некоторых травящих веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2 Качественные химические реакции на ионы травящих веществ

| Исследуемый<br>ион  | Применяемый<br>реактив            | Характерная<br>реакция                           | Предполагае-<br>мое травящее<br>вещество  |
|---|-----------------------------------|--|---|
| Хлорид-ион<br>(экстрагируют<br>дистиллирован-<br>ной водой) | 1%-ный раствор<br>нитрата серебра | Белый творо-<br>жистый осадок<br>хлорида серебра | Соляная кис-<br>лота, хлорная<br>известь (прово-<br>дят реакцию на<br>ион кальция),<br>гипохлорит<br>натрия (прово-<br>дят определение<br>ионов натрия) |

# Окончание табл. 2

| Исследуемый<br>ион  | Применяемый<br>реактив  | Характерная<br>реакция  | Предполагае-<br>мое травящее<br>вещество             |
|---|---|---|--|
| Ион кальция (экстрагируют дистиллированной водой)                                 | 0,1%-ный раствор серной кислоты   | Осадок в виде длинных игл, розеток из них, ромбовидных пластинок            | Хлорная известь                                      |
| Цитрат-ион (экстрагируют дистиллирован-ной водой)                                 | Кристаллик<br>хлорида бария   | Розетки цитрата<br>бария  | Лимонная кис-<br>лота                                |
| Ион марганца (экстрагируют дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой) | 1 – 2 мг персульфата аммония, по 3 – 5 капель 10%-ного раствора серной кислоты и 1%-ного раствора нитрата серебра | После подогревания смеси (до 50 °C) наблюдается красное окрашивание         | Перманганат калия (проводят определение ионов калия) |
| Ион калия (экстрагируют дистиллированной водой)                                   | 10%-ный рас-<br>твор платино-<br>хлористоводо-<br>родной кислоты  | Блестящие лимонно-желтые кубы и октаэдры хлорплатината калия                | Едкий калий и соли, содержа-<br>щие калий            |
| Ацетат-ион<br>(экстрагируют<br>этиловым спир-<br>том)                             | 0,1%-ный раствор нитрата серебра  | Бесцветные треугольники, ромбы, иглы ацетата серебра                        | Уксусная кислота                                     |
| Ион натрия (экстрагируют дистиллированной водой)                                  | Насыщенный раствор ацетата уранила в 5%-ной уксусной кислоте  | Тетраэдры,<br>треугольники,<br>реже – октаэдры<br>натрий уранила-<br>цетата | Едкий натр, ги-<br>похлорит натрия                   |

### Выводы:

Обобщить полученные в ходе предварительного исследования результаты. Сделать экспертное заключение о наличии на исследуемом документе следов травящих веществ и о виде или родовой принадлежности использованного травящего вещества.

### Контрольные вопросы:

- 1. Понятие и классификация травящих веществ.
- 2. Экспертиза травящих веществ как составная часть экспертизы документов.
- 3. Методы обнаружения следов травящих веществ на исследуемых документах.
- 4. Методы и технические средства экспертного исследования травящих веществ.
  - 5. Задачи и возможности экспертизы травящих веществ.

# Лабораторная работа № 4

# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА НЕФТЕПРОДУКТОВ И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

# Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки предварительного и сравнительного исследований нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов (ГСМ).
- 2. Научить применять полученные теоретические знания для решения практических экспертных задач.
- С химической точки зрения НП представляют смесь:
- предельных углеводородов (парафинов и нафтенов), имеющих общую формулу  $C_{_{n}}H_{_{2n+2}}$ ;
- непредельных (ненасыщенных) углеводородов, имеющих общую формулу  $C_{u}H_{2u}$  и  $C_{u}H_{2u}$ ;
- циклических соединений (алициклических и ароматических).

В состав нефти помимо углеродсодержащих соединений входят соединения серы, азота, кислорода.

Источником получения НП служит нефть, основным или первичным процессом переработки которой является перегонка. При перегонке получают бензин, лигроин, керосин, соляровые масла, мазут, вазелин, парафин, гудрон.

Вторичный процесс переработки нефти – ее крекинг, в результате которого могут быть получены очищенное жидкое топливо и ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и др.). Протекает крекинг обычно при высоких температурах, без доступа воздуха и в присутствии катализатора. Существует несколько разновидностей крекинга нефти: термический ( $450-500\,^{\circ}$ C,  $2-7\,$  МПа); крекинг при низких давлениях ( $550-600\,^{\circ}$ C,  $0,3-0,5\,$  МПа); каталитический ( $450\,^{\circ}$ C, атмосферное давление, катализатор (активированные алюмосиликаты)).

Классификация НП и ГСМ проводится по следующим параметрам:

- назначению;
- цвету;
- летучести.

Объектами экспертных исследований в основном являются два больших класса товарных НП и ГСМ: топлива и смазочные материалы.

Топлива подразделяются на следующие виды:

- бензины;
- дизельное топливо;
- керосины;
- топливо для реактивных двигателей.

Смазочные материалы изготавливаются из мазута, который представляет собой остаток после атмосферной перегонки нефти ( $T_{\text{кип}} = 300 \, ^{\circ}\text{C}$ ) и гудрона (остатка после вакуумной перегонки мазута).

Смазочные материалы делятся на следующие группы:

- масла (моторные, трансмиссионные, турбинные, энергетические, электроизоляционные, компрессорные, индустриальные);
  - смазки (полужидкие, пластичные, твердые).

### Опыт № 1.

# Визуальный осмотр и органолептическое исследование

Посуда:

Мерная колба на 50 мл, капельная пипетка.

Порядок выполнения:

1. Определить цвет НП и ГСМ.

Цвет НП и ГСМ зависит от их химического состава, степени и вида очистки, наличия добавок: цвет ДТ может изменяться от светло-желтого до темно-желтого; неэтилированных бензинов — от бесцветного до светло-желтого; цвет этилированных бензинов различен: красный — для АИ-93, желтый — для А-76, синий — для АИ-98.

Цвет НП и ГСМ определяется условиями их хранения и эксплуатации: бесцветный бензин при хранении в открытой емкости в зависимости от времени хранения меняет цвет до желтого и далее до коричневато-красного за счет увеличения содержания смолистых соединений при окислении углеводородов.

2. Определить степень прозрачности, наличие посторонних включений и осадка в исследуемом образце, для чего нанести несколько капель жидкости на фильтровальную бумагу.

Наличие механических включений и осадка может иметь различное происхождение, их внедрение может происходить как на стадии производства, так и в процессе эксплуатации НП и ГСМ: присутствие темного осадка и мелких твердых частиц в объеме ГСМ указывает на возможность последнего.

3. Установить запах исследуемого образца.

Запах определять его сопоставлением с запахами, характерными для различных видов НП и  $\Gamma$ CM.

Наиболее резкий запах характерен для легколетучих нефтепродуктов. Запах НП и ГСМ может быть обусловлен присутствием специфических добавок (например в реактивном топливе). Очищенные масла, например вазелиновое или парфюмерное, практически не имеют запаха.

### Опыт № 2.

# Оценка растворимости исследуемого вещества

Посуда:

Пробирки – 3 шт.,

мерный цилиндр на 10 мл,

стеклянная палочка.

Реактивы:

Этанол.

пропанол,

бутанол.

Порядок выполнения:

- 1. В каждую из трех пробирок поместить небольшое количество исследуемого вещества, прилить 3 мл соответствующего растворителя и перемешать.
- 2. По результатам наблюдений сделать заключение о растворимости вещества.

Учесть, что ДТ растворяется только в пропаноле и бутаноле, масло — только в бутаноле, бензин растворяется во всех трех указанных растворителях.

### Опыт № 3.

# Определение плотности НП и ГСМ

Приборы, посуда:

Термостат,

пикнометр,

пипетка на 10 мл.

Порядок выполнения:

1. С помощью аналитических весов определить массу в граммах сухого чистого пикнометра ( $m_{_{\rm II}}$ ) и пикнометра, заполненного дистиллированной водой ( $m_{_{\rm B}}$ ), после термостатирования в течение 15 мин при 20 °C. Определить объем пикнометра  $V_{_{\rm II}}$ , мл/см<sup>3</sup>:

$$V_{_{\Pi}} = (m_{_{\rm R}} - m_{_{\Pi}})/\rho_{_{\rm R}}.$$

2. Этот же предварительно высушенный пикнометр заполнить с помощью пипетки исследуемым НП, взвесить (после термостатирования)  $(m_{...})$  и вычислить плотность,  $\Gamma/\text{см}^3$ :

$$\rho = (m_{_{\text{TK}}} - m_{_{\text{TI}}})/V_{_{\text{TI}}}.$$

Каждое взвешивание должно проводиться не менее трех раз. Для расчетов использовать среднее полученное значение.

### Опыт № 4.

### Определение вязкости

Вязкость (динамическая и кинематическая) является одной из важнейших технических характеристик смазочных материалов, стандартизированных в ГОСТе и определяющих эксплуатационные качества ГСМ как товарного продукта.

Динамическая вязкость выражается в паскаль-секундах ( $\Pi a \cdot c$ ) или килограммах на метр-секунду ( $\kappa r/(m \cdot c)$ ).

Кинематическая вязкость определяется как отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности и выражается в квадратных метрах на секунду ( $M^2/c$ ).

Приборы, посуда:

Термостат,

капиллярный вискозиметр,

фильтр,

пипетка на 10 мл,

резиновая груша.

Порядок выполнения:

- 1. Исследуемую жидкость с помощью пипетки через фильтр залить в вискозиметр, установленный в термостате и термостатировать не менее 15 мин.
- 2. При помощи секундомера определить время истечения раствора между верхней и нижней метками вискозиметра. За результат принять среднее арифметическое из трех параллельных опытов.
- 3. На том же вискозиметре и в тех же условиях определить время истечения жидкости с известной плотностью и вязкостью.
  - 4. Рассчитать динамическую вязкость исследуемой жидкости:

$$\eta_{_{\mathbf{X}}} = \eta_{_{\mathbf{T}}} \left( \tau_{_{\mathbf{X}}} / \tau_{_{\mathbf{T}}} \right),$$

 $\tau_{_{xx}}$ ,  $\tau_{_{xx}}$  – время истечения исследуемой и эталонной жидкости, с.

5. Вычислить кинематическую вязкость, м<sup>2</sup>/с:

$$v_{_{\mathfrak{R}}}=\eta_{_{\mathfrak{R}}}/\rho_{_{\mathfrak{R}}},$$

где  $\rho_{_{\!M}}-$  плотность исследуемой жидкости, кг/м³.

### Опыт № 5.

# Сравнительная оценка вязкости и испаряемости исследуемых образцов с помощью метода пятна

Приборы, посуда:

Секундомер,

чашка Петри,

капельная пипетка.

Реактивы:

Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения:

- 1. С помощью пипетки нанести по капле исследуемых образцов НП или ГСМ на фильтровальную бумагу.
- 2. Замерив диаметр образовавшегося пятна, качественно оценить вязкость каждого из образцов.
- 3. Определив время испарения НП или ГСМ, оценить их испаряемость.
- 4. Сравнить полученные результаты для исследуемых объектов и сделать выводы об их идентичности.

### Опыт № 6.

# Хроматографическое исследование состава НП и ГСМ

Приборы, посуда:

Капельная пипетка,

мерный цилиндр на 10 мл,

хроматографические пластины для TCX «Силуфол» или «Сорбфил», кювета для TCX.

Реактивы:

Смесь октан – бензол 1:1,

2%-ный раствор формалина в концентрированной серной кислоте, ацетон или бензол.

Порядок выполнения:

1. Нанести каплю исследуемого вещества и образцов-свидетелей известного состава на линию старта хроматографической пластины, находящейся на расстоянии 1-2 см от ее нижнего края. Диаметр пятен 1,5-3,0 мм, расстояние между пятнами -10-15 мм. Бензины,

керосины непосредственно наносятся на пластинку, дизельные топлива, масла, пластичные смазки предварительно растворяют в любом неполярном растворителе (ацетон, гексан, бензол, толуол и т. д.).

- 2. После высыхания капель пластину поместить в кювету, на дно которой предварительно налить около 10 мл смеси растворителей октан бензол.
- 3. Вынуть пластину и высушить ее после достижения жидкой фазой линии финиша, расположенной вблизи верхней границы пластины.
- 4. Проявить результаты хроматографирования путем обработки пластины 2%-ным раствором формалина в концентрированной серной кислоте. При этом отметить расположение на полученной хроматограмме пятен, их размер, цвет, оттенок, для каждого пятна определить коэффициент хромато-графической подвижности.
- 5. По результатам хроматографического исследования для исследуемого и сравнительного образцов определить вид и марку НП

### Выводы:

Обобщить полученные в ходе экспертного исследования результаты. Сделать заключение о виде и идентичности представленных для изучения веществ.

# Контрольные вопросы:

- 1. Классификация нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов ( $\Gamma$ CM).
- 2. Методы, последовательность и технические средства предварительного исследования НП и ГСМ.
- 3. Методы и технические средства экспертного исследования НП и ГСМ.
- 4. Метод тонкослойной хроматографии как один из наиболее информативных экспресс-методов экспертного исследования НП и ГСМ
  - 5. Задачи и возможности данного вида экспертизы.

# Лабораторная работа № 5

# ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки предварительного исследования полимерных пленочных материалов.
- 2. Научить применять полученные теоретические знания для решения практических экспертных задач.

Предварительное исследование полимерных пленок с целью ориентировочного установления типа используемого для изготовления образцов полимера обычно проводится по следующей схеме:

- 1. Испытание пленок на растяжение:
  - а) легко растягивающиеся:
    - полиэтиленовая,
    - неориентированная полипропиленовая,
    - на основе поливинилового спирта,
    - на основе гидрохлорированного каучука,
    - мягкая ПВХ.
  - б) плохо растягивающиеся:
    - ориентированная полипропиленовая,
    - целлофан,
    - полистирольная,
    - полиэтилентерефталатная,
    - поликарбонатная,
    - найлоновая,
    - поливинилиденхлоридная,
    - жесткая ПВХ.
- 2. Испытание пленок на растворение:
  - а) водорастворимые:
    - из поливинилового спирта.
  - б) нерастворимые в воде:
    - все остальные.
- 3. Испытание пленок на горение:
  - а) неплавящиеся:
    - целлофан.
  - б) плавящиеся:
    - все остальные

- в) дающие сильную усадку при нагревании:
  - ориентированная полипропиленовая,
  - полиэтилентерефталатная,
  - ΠΒΧ.
  - поливинилиденхлоридная.
- г) не дающие усадку:
  - ацататцеллюлозная,
  - поликарбонатная,
  - найлоновая,
  - жесткая ПВХ.

### Опыт № 1.

# Визуальный осмотр и микроскопическое исследование

Приборы:

Микроскоп,

микрометр.

Порядок выполнения:

- 1. Исследовать признаки внешней и внутренней морфологии изучаемого объекта для выявления следующих характеристик: цвета, прозрачности, однородности материала, наличия включений.
- 2. С помощью микрометра определить толщину пленки (сделать не менее 7-10 измерений в различных точках).
- 3. Рассчитать среднеарифметический результат толщины образца (δ) в микрометрах (мкм).

### Опыт № 2.

# Испытание материала па растяжение

Порядок выполнения:

Взяв образец материала, попробовать растянуть его руками в разных направлениях.

Полученные результаты могут позволить предварительно определить тип полимера:

- легко растягивающиеся полимерные пленки: полиэтиленовая, неориентированная полипропиленовая, мягкая поливинилхлоридная, на основе поливинилового спирта, на основе гидрохлорированного каучука;
- плохо растягивающиеся полимерные пленки: ориентированная полипропиленовая, целлофан, жесткая поливинилхлоридная, поливинилиденхлоридная, полистирольная, полиэтилентерефталатная поликарбонатная, найлоновая.

### Опыт № 3.

# Оценка растворимости исследуемого материала.

Посуда:

Стаканы на 25 мл,

мерный цилиндр на 25 мл,

стеклянная палочка.

Реактивы:

Дистиллированная вода,

водный раствор медно-аммиачного комплекса,

ксилол,

диоксан

четыреххлористый углерод.

Порядок выполнения:

- $1.\ B$  стакан поместить небольшое количество пленки, прилить 5 мл соответствующего растворителя.
- 2. По результатам наблюдений сделать заключение о растворимости исследуемого образца.

Данные о растворимости некоторых полимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3 Растворимость некоторых полимеров

| Тип полимера                 | Растворители   |
|------------------------------|--|
| Полиэтилен                   | Четыреххлористый углерод, бензол, ксилол (при нагревании)        |
| Полипропилен                 | Дихлорэтан, четыреххлористый углерод, толуол (при нагревании)    |
| Поливинилхлорид              | Дихлорэтан, тетрагидрофуран, диоксан (при нагревании)            |
| Политетрафторэтилен (тефлон) | Нерастворим  |
| Поливиниловый спирт          | Вода, диметилформамид, водные растворы спиртов (при нагревании)  |
| Полиэтилентерефталат         | Анилин, циклогексанон, диметилформамид, пиридин (при нагревании) |
| Целлофан (гидратцеллюлоза)   | Водный раствор медно-аммиачного комплекса                        |
| Полистирол                   | Ароматические углеводороды, кетоны                               |

### Опыт № 4.

# Проба на горение (проба Бельштейна)

Приборы, посуда:

Спиртовка,

медная сетка.

Порядок выполнения:

- 1. Медную сетку прокалить на спиртовой горелке до обесцвечивания пламени.
- 2. Часть исследуемого образца поместить на медную сетку, сначала нагреть, а потом сжечь.
- 3. По результатам наблюдений сделать заключение о природе исследуемого материала.

При нагревании пленки на основе полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида дают сильную усадку, а ацетатцеллюлозная, жесткая поливинилхлоридная, поликарбонатная и найлоновая пленки практически не дают усадку.

Результаты пробы полимера на горение представлены в табл. 4.

Таблица 4 Результаты пробы полимера на горение

| Полимер  | Наблюдаемая при сгорании картина   |
|--|--|
| Углеводородные полимеры (полиэтилен, полипропилен) | Сгорают ярким коптящим пламенем без остатка  |
| Фторопласты  | Универсальная индикаторная бумага, смоченная каплей воды и внесенная в образующиеся при горении пары, приобретает красноватую окраску  |
| Хлорсодержащие<br>полимеры                         | Окрашивают пламя в зеленый цвет  |
| Полиуретаны и                                      | Частицы сначала плавятся, а потом горят ярким коп-   |
| полиамиды  | тящим пламенем   |
| Полистирол   | Сгорание сопровождается сильным стирольным запахом   |
| Поликарбонат                                       | Сгорает с большим трудом после «вспучивания».<br>Значительно увеличивается объем за счет выделения<br>углекислого газа при разложении полимера   |
| Полиимиды  | Образцы загораются с большим трудом, а после сгорания оставляют на сетке обугленные частицы той же формы, что и исходный материал, легко рассыпающиеся до мелкодисперсного порошка черного цвета |

При сжигании композиций с минеральными наполнителями и пигментами на медной сетке остается минеральный остаток черного или серого цвета, который не следует путать с продуктом горения полиимидов.

Результаты пробы Бельштейна можно трактовать однозначно только для однослойных полимеров. Пробу на горение многослойных образцов можно проводить только раздельно с материалом каждого слоя.

### Выводы:

Обобщить результаты предварительного исследования полимерных пленок. Ориентировочно установить тип используемого для изготовления образцов полимера.

### Контрольные вопросы:

- 1. Понятие и классификация полимеров.
- 2. Состав пленочных полимерных материалов.
- 3. Методы и технические средства химической экспертизы полимерных материалов.
- 4. Последовательность проведения предварительного исследования объектов.

# Лабораторная работа № 6 ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА КЛЕЕВ

# Цель работы:

- 1. Выработать умение и навыки предварительного исследования клеев.
- 2. Научить применять полученные теоретические знания для решения практических экспертных задач.

Клеи – вещество или смесь веществ растительного, животного, органического или неорганического происхождения, которые благодаря сочетанию определенных свойств (адгезии, механической прочности и т. п.) используются для прочного соединения различных

материалов (бумаги, тканей, кожи, керамики, стекла, древесины, металлов и т. д.). В состав клея входит основное клеящее вещество, благодаря которому осуществляется процесс склеивания, и вспомогательные компоненты, придающие клею дополнительные свойства.

В качестве клеящих веществ используются белки, полисахариды, эфиры целлюлозы, фенолформальдегидные, поливинилацетатные, эпоксидные смолы и т. д.

Клеи подразделяются по следующим основным признакам:

- происхождению основного клеящего вещества;
- химическому составу клеящего вещества;
- реакционной способности клея;
- назначению клея.

Основные задачи исследования клеев:

- определение групповой принадлежности клеящего вещества означает отнесение его к множеству, целенаправленно выделенному по признакам общности его изготовления или существования (например, установление принадлежности клея продукции конкретного предприятия, конкретной партии, нанесенным и хранящимся в определенных условиях);
- определение родовой принадлежности клеящего вещества означает отнесение его к множеству, выделенному в соответствии с существующими классификационными системами (например, установление его происхождения, химического состава, соответствия определенному ГОСТу или рецептуре и т. д.).

#### Опыт № 1.

# Определение цвета, структуры и характера распределения клея на объектах-носителях

Приборы, посуда:

Стеклянная палочка,

лист белой бумаги.

Порядок выполнения:

1. Нанести с помощью стеклянной палочки слой клея на поверхность листа белой бумаги. Дать ему высохнуть в течение 10-15 мин. Исследовать цвет и структуру образовавшейся пленки (исследования могут проводиться под микроскопом).

В табл. 5 даны морфологические признаки различных клеев.

Таблица 5 Морфологические признаки различного вида клеев

| Вид, марка клея                                 | Структура клея  | Цвет                                 |
|---|---|--------------------------------------|
| На основе крахмала                              | Матовая гладкая плен-<br>ка различной зернис-<br>тости                      | Серо-белый                           |
| Декстриновый кон-<br>торский                    | Роговидная гладкая пленка   | Желто-коричневый                     |
| Канцелярский казеи-<br>новый                    | Роговидная пленка, состоящая из бесформенных мелких крупинок                | Желто-коричневый                     |
| Силикатный контор-<br>ский                      | Хрупкая плотная пленка с трещинами и блестящими бесформенными образованиями | Прозрачный, матовый                  |
| БФ-2, БФ-4, БФ-6                                |   |                                      |
| Фенолформальдегид-<br>ные клеящие вещес-<br>тва | Тонкая блестящая пленка   | Светло-желтый,<br>желтый             |
| На основе нитратов целлюлозы                    | Блестящая пленка  | Бесцветный,<br>светло-желтый         |
| Бустилат «М»                                    | Плотная пленка  | Серо-белый                           |
| КМЦ-Н   | Плотная пленка  | Серо-белый                           |
| «Момент»  | Полупрозрачная<br>пленка  | Бесцветный с желтым оттенком         |
| Эпоксидный                                      | Плотная масса   | Желто-коричневый                     |
| На основе поливини- лацетатных смол             | Полупрозрачная<br>пленка  | Светло-серый с желтоватым оттенком   |
| На основе ПВС                                   | Тонкая пленка   | Бесцветный с серова-<br>тым оттенком |

#### Опыт № 2.

#### Установление происхождения клея

Приборы, посуда:

Спиртовка,

металлическая сетка.

Порядок выполнения:

- 1. Сделать соскобы клея с поверхности листа бумаги (см. опыт N 1), положить полученные частицы на металлическую сетку и исследовать их в пламени горелки:
  - животный клей издает запах жженого рогового вещества;
  - растительный запах жженой бумаги;
  - клей типа БФ запах фенола;
  - резиновый клей запах горящей резины;
- силикатный клей окрашивает пламя горелки в желтый цвет и образует «стеклянные» пузырьки.

#### Опыт № 3.

#### Исследование растворимости клея

Приборы, посуда:

Пробирки – 5 шт.,

мерный цилиндр на 25 мл,

стеклянная палочка.

Реактивы:

Бензин,

горячая вода (70 °C),

96%-ный этиловый спирт,

четыреххлористый углерод,

ацетон.

Порядок выполнения:

1. В каждую из пяти пробирок поместить небольшое количество исследуемого вещества, прилить 5 мл соответствующего растворителя и перемешать.

Растворители следует применять в следующей последовательности: бензин, горячая вода (70 °C), этанол, четыреххлористый углерод, ацетон.

2. По результатам наблюдений сделать заключение о растворимости вещества.

В табл. 6. приведены данные о растворимости клеев.

Таблица 6

## Растворимость клеев

| Используемый<br>растворитель                         | Вид клея  |
|--|---|
| Бензин   | Клей резиновый, «Момент-1»  |
| Горячая вода (70 °C)                                 | Клеи на основе крахмала, декстрина, казеина, ПВС, КМЦ-Nа, КМЦ (вначале набухает, затем растворяется), поливинилацетата; силикатный клей |
| 96%-ный этанол                                       | БФ-2, БФ-4, БФ-6, на основе поливинилацетата, клеящий карандаш  |
| Четыреххлористый<br>углерод                          | «Момент», на основе ПВХ, на основе поливинил-ацетата  |
| Ацетон   | БФ-2, БФ-4, БФ-6, нитроцеллюлозный, «Суперцемент», на основе поливинилацетата, ПВХ, «Клей-71», «Бустилат-М»                             |
| Не растворимые ни в одном из указанных растворителей | На основе эпоксидных смол, полиуретанов, полистирола  |

# Опыт № 4.

#### Установление вида клея

Для установления вида клея проводят определение реакции среды и качественные цветные реакции.

Приборы, посуда:

рН-метр,

универсальный индикатор,

химические стаканы на 25 мл,

стеклянные палочки.

Реактивы:

Водный раствор йода,

молибдат аммония.

#### Порядок выполнения:

- 1. В случае, если исследуемое вещество растворяется в воде (см. опыт N = 3), приготовить его разбавленный водный раствор и определить pH раствора с помощью pH-метра или универсального индикатора.
- 2. Для обнаружения клея на основе полисахаридов (крахмала, декстрина) и муки прилить к их водным растворам раствор йода.
- 3. Для обнаружения клея на основе жидкого стекла прилить к его раствору раствор молибдата аммония.

#### Выводы:

Обобщить полученные в ходе исследования результаты. Сделать экспертное заключение о виде представленного для изучения вещества.

#### Контрольные вопросы:

- 1. Состав и классификация клеев.
- 2. Метод УФ-спектроскопии как один из наиболее информативных экспресс-методов экспертного исследования клеев.
- 3. Методы и технические средства экспертного исследования клеев.
- 4. Задачи и последовательность предварительного исследования данной группы объектов.
  - 5. Возможности данного вида экспертизы.

# ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать следующие правила:

- 1. На рабочем месте не должно находиться ничего, кроме лабораторного журнала и необходимых для выполнения работы посуды и реактивов.
  - 2. При использовании реактивов:
- все пробирки и колбы с растворами, банки с сухими веществами держать закрытыми, открывать их только по необходимости;

- закрывая пробирки и колбы, не путать пробки, так как в этом случае реактивы загрязняются и становятся непригодными для дальнейшего использования;
- излишек взятого реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят;
- реактивы общего пользования не уносить на рабочие столы, соблюдать порядок в расстановке реактивов на столах общего пользования и рабочих столах индивидуального пользования;
- опыты с ЛВЖ и ГЖ (лабораторные работы: № 4 (опыты № 1-6), № 5 (опыт № 3), № 6 (опыт № 3)); с концентрированными растворами кислот (лабораторная работа № 1 (опыт № 2)), а также опыт № 4 лабораторной работы № 5 должны проводиться только в вытяжном шкафу;
- растворы кислот, щелочей, органических растворителей нельзя выливать в раковину, а необходимо сливать в специальные емкости.
- 3. Во избежание несчастных случаев строго соблюдать меры предосторожности:
- работать с малыми количествами веществ, не превышая указанные в описании опытов;
- при нагревании не наклонять колбы и пробирки отверстием к себе или к работающему рядом;
- исследовать газы на запах необходимо осторожно: посуду следует держать в полусогнутой руке ниже уровня носа, направляя другой рукой к себе поток воздуха вместе с газом;
- не поджигать никаких газов и паров, не убедившись предварительно, что они не содержат примесей воздуха, так как смесь горючего газа с воздухом является взрывоопасной;
- при разбавлении концентрированных кислот необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот.
- 4. Для нагревания воды и водных растворов использовать плитки с асбестированными сетками или водяные бани.
  - 5. Первая помощь при ожогах:
- при термических ожогах необходимо сделать примочки раствором перманганата калия и покрыть обожженное место мазью от ожога;
- при ожогах кислотами обожженное место сначала промыть водой, а затем раствором питьевой соды (гидрокарбоната натрия);
- при ожогах щелочами обожженное место сначала промыть водой, а затем борной (или 1%-ной уксусной) кислотой;

При всех несчастных случаях после оказания первой помощи необходимо обратиться к врачу.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Зависимость показателя преломления водно-спиртовых смесей от содержания спирта и температуры

| Содер-    | Значение | Значение показателя преломления при температуре, °C |         |         |        |
|-----------|----------|---|---------|---------|--------|
| жание     |          |   |         |         |        |
| спирта, % | 10       | 15  | 20      | 22      | 30     |
| мас.      |          |   |         |         |        |
| 5         | 1,33725  | 1,33675   | 1,33616 | 1,33595 | 1,3356 |
| 10        | 1,34070  | 1,34020   | 1,33962 | 1,33938 | 1,3384 |
| 20        | 1,34860  | 1,34779   | 1,34695 | 1,34660 | 1,3450 |
| 30        | 1,35575  | 1,35470   | 1,35549 | 1,35295 | 1,3510 |
| 40        | 1,36095  | 1,36949   | 1,35800 | 1,35738 | 1,3550 |
| 50        | 1,36450  | 1,36290   | 1,36117 | 1,36047 | 1,3578 |
| 60        | _        | 1,36505   | 1,36328 | 1,36255 | 1,3597 |
| 70        | _        | 1,36645   | 1,36455 | 1,36377 | 1,3608 |
| 80        | _        | 1,36690   | 1,36489 | 1,36410 | 1,3611 |
| 90        | _        | 1,36626   | 1,36419 | 1,36337 | 1,3603 |
| 100       | 1,36530  | 1,36330   | 1,36130 | 1,36048 | 1,3573 |

*Приложение 2* Плотность растворов органических соединений в воде при 20  $^{\circ}$ C

| Mac-         |  |                             | ρ  | ·10 <sup>-3</sup> , кг/м        | <b>1</b> <sup>3</sup>                                   |  |   |
|--------------|--|-----------------------------|--|---------------------------------|---|--|---|
| совое содер- | СН <sub>2</sub> О <sub>2</sub><br>(мура- | СН <sup>4</sup> О<br>(мета- | С <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(ук- | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O | С <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub><br>(глице- | С <sub>6</sub> H <sub>12</sub> О <sub>6</sub><br>(глюко- | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> |
| жание,<br>%  | вьиная<br>кислота)                       | нол)                        | сусная<br>кислота)                                   | (этанол)                        | рин)  | 3a)  | (caxapo-<br>3a)                                 |
| 1            | 1,0020                                   | 0,9965                      | 0,9997   | 0,99636                         | 1,0006  | _  | 1,0021  |
| 2            | 1,0045                                   | 0,9948                      | 1,0012   | 0,99453                         | 1,0030  | 1,0058   | 1,0060  |
| 4            | 1,0094                                   | 0,9914                      | 1,0041   | 0,99103                         | 1,0077  | 1,0138   | 1,0139  |
| 6            | 1,0142                                   | 0,9880                      | 1,0069   | 0,98780                         | 1,0125  | 1,0216   | 1,0219  |
| 8            | 1,0197                                   | 0,9847                      | 1,0098   | 0,98478                         | 1,0173  | 1,0296   | 1,0299  |
| 10           | 1,0247                                   | 0,9815                      | 1,0126   | 0,98187                         | 1,0221  | 1,0377   | 1,0381  |
| 12           | 1,0297                                   | 0,9781                      | 1,0154   | 0,97910                         | 1,0271  | 1,0460   | 1,0465  |
| 14           | 1,0346                                   | 0,9754                      | 1,0181   | 0,97643                         | 1,0320  | 1,0542   | 1,0549  |
| 16           | 1,0394                                   | 0,9725                      | 1,0208   | 0,97387                         | 1,0370  | 1,0626   | 1,0635  |
| 18           | 1,0442                                   | 0,9696                      | 1,0235   | 0,97129                         | 1,0420  | 1,0712   | 1,0721  |
| 20           | _  | 0,9666                      | 1,0261   | 0,96864                         | 1,0470  | 1,0798   | 1,0810  |

## Окончание таблицы

| Mac-   |                                |                   | ρ           | ·10 <sup>-3</sup> , кг/м | <b>1</b> <sup>3</sup> |                |                      |
|--------|--------------------------------|-------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|----------------|----------------------|
| совое  | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | CH <sup>4</sup> O | $C_2H_4O_2$ |                          | $C_3H_8O_3$           | $C_6H_{12}O_6$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ |
| содер- | (мура-                         | (мета-            | (ук-        | $C_2H_6O$                | (глице-               | (глюко-        | (caxapo-             |
| жание, | вьиная                         | нол)              | сусная      | (этанол)                 | рин)                  | 3a)            | 3a)                  |
| %      | кислота)                       |                   | кислота)    |                          | 1 /                   | /              |                      |
| 22     | 1,0538                         | 0,9636            | 1,0287      | 0,96592                  | 1,0520                | 1,0886         | 1,0899               |
| 24     | _                              | 0,9607            | 1,0312      | 0,96312                  | 1,0571                | 1,0974         | 1,0990               |
| 26     | 1,0634                         | 0,9576            | 1,0336      | 0,96020                  | 1,0622                | 1,1064         | 1,1082               |
| 28     | _                              | 0,9546            | 1,0360      | 0,95710                  | 1,0674                | 1,1153         | 1,1175               |
| 30     | 1,0730                         | 0,9515            | 1,0383      | 0,95382                  | 1,0727                | 1,1247         | 1,1270               |
| 35     | _                              | 0,9433            | 1,0436      | 0,94494                  | 1,0860                | _              | 1,1513               |
| 40     | _                              | 0,9345            | 1,0488      | 0,93518                  | 1,0995                | _              | 1,1764               |

# Приложение 3

# Плотность некоторых жидких веществ (при 20 °C и давлении 101,325 кПа)

| Вещество                 | Плотность $\rho$ , $\kappa\Gamma/M^3$ | Вещество           | Плотность $\rho$ , $\kappa \Gamma/M^3$ |
|--------------------------|---------------------------------------|--------------------|--|
| Бензин (легкий)          | 700 - 800                             | Молоко             | 1020 - 1030                            |
| Дизельное топливо        | 1000                                  | Морская вода       | 1020 - 1025                            |
| Каменноугольная<br>смола | 1050 – 1250                           | Олифа              | 930 – 950                              |
| Керосин                  | 800 - 810                             | Скипидар           | 850 - 880                              |
| Мазут                    | 910 – 990                             | Стекло растворимое | 1260 1520                              |
| Масло растительное       | 910 – 970                             | (жидкое)           | 1360 – 1530                            |

# Приложение 4

# Динамическая вязкость жидких и газообразных веществ (при 20 °C)

| Жидкость  | Динамическая    | Газ                 | Динамическая    |
|-----------|-----------------|---------------------|-----------------|
| жидкость  | вязкость, мПа·с | (при 101,325 кПа)   | вязкость, мПа-с |
| Ацетон    | 0,322           | Азот                | 0,0175          |
| Бензол    | 0,648           | Аммиак              | 0,00995         |
| Вода      | 1,002           | Водород             | 0,0088          |
| Глицерин  | 1,480           | Воздух              | 0,0182          |
| Ртуть     | 1,554           | Гелий               | 0,0196          |
| Скипидар  | 1,489           | Кислород            | 0,0202          |
| Толуол    | 0,590           | Метан               | 0,0108          |
| Хлороформ | 0,560           | Оксид углерода (II) | 0,0177          |
| Этанол    | 1,200           | Оксид углерода (IV) | 0,0147          |

# Приложение 5 Основные способы химической переработки нефти и продуктов ее перегонки

|  | 1   | 1   |
|--|---|---|
| Процесс  | Условия проведения                                    | Продукты  |
| Жидкофазный крекинг нефтепродуктов (мазут, соляровые и газойлевые масла) | 430 – 550 °C, 2 – 6 МПа                               | Бензин, содержащий 25 – 30 % олефинов, 60 – 70 % парафинов, 5 – 10 % ароматических углеводородов. Газообразные продукты крекинга содержат преимущественно метан         |
| Парофазный крекинг нефтепродуктов (мазут)                                | 600 °С, давление нормальное                           | Бензин с массовой долей олефинов 40 – 50 %, ароматических углеводородов 40 – 60 %, парафинов 5 – 10 %. Газообразные продукты содержат олефины (массовая доля 40 – 50 %) |
| Каталитический крекинг (газойль)   | $300-500$ °C, катализаторы AlCl $_3$ , Cr $_2$ O $_3$ | Высокосортный бензин, содержащий парафины изостроения и ароматические углеводороды  |
| Пиролиз нефти  | 650 – 700 °С, давление нормальное или пониженное      | Образуются преимущественно газообразные продукты (парафины, олефины). Выход жидкой фракции (смесь ароматических углеводородов) около 15 %                               |
| Каталитический риформинг (бензиновых и лигроиновых фракций)              | 480 – 500 °C, 1,5 – 4 Па                              | Высокосортные, высокооктановые бензины, ароматические углеводороды  |

# **Приложение 6** Растворители для некоторых полимеров

| Полимер                    | Растворитель  |
|----------------------------|---|
| Полиэтилен                 | Толуол, ксилол, уксусная кислота (ледяная), трихлорэтилен, α-хлорнафталин         |
| Полипропилен               | Тетралин, декалин   |
| Поливинилхлорид            | Циклогексан, нитробензол, тетра-<br>гидрофуран, циклогексанон, тет-<br>рахлорэтан |
| Полистирол                 | Бензол, хлороформ, метилацетат,<br>метил этилкетон                                |
| Поливиниловый спирт        | Вода, этиловый спирт  |
| Полиакрилонитрил           | Диметилформамид, гидроксиэтил-<br>нитрил, водный нитрометан                       |
| Поливинилацетат            | Ацетон, этилацетат, толуол, этиловый спирт, бензол                                |
| Полиметилметакрилат        | Ацетон, дихлорэтан, муравьиная кислота (конц.), уксусная кислота (ледяная)        |
| Полиэфиры                  | Бензол  |
| Поликапроамид (капрон)     | Водный фенол, крезол, крезол + бензол   |
| Полиамид-6,6 (анид)        | Муравьиная кислота, крезол  |
| Бутадиенстирольные каучуки | Бензол  |
| Целлюлоза                  | Реактив Швейцера (медно-аммиачный раствор)  |
| Нитроцеллюлоза             | Ацетон, этилацетат  |
| Ацетилцеллюлоза            | Ацетон  |
| Этилцеллюлоза              | Метилацетат, бензол + метанол   |

# Заключение эксперта

| <u>No</u>   | <b>«</b>                         | »                         | 200г.                            |
|---|----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Эксперт(ы)  |                                  |                           |                                  |
| имеющий(е) высшее   |                                  |                           | образование                      |
| и стаж экспертной работы новления (определения суда «»200г.   | года (ле<br>) о назначении з     | ет), на осн<br>экспертизн | новании поста-<br>ы, вынесенного |
| по уголовному делу (делу с<br>№, возбужденному  | б администрат                    | ивном пра                 | авонарушении)                    |
| (состав преступления или нарушения произвел(и) криминалистичкую) экспертизу лакокрасоч                  | ескую (компле                    | ксную мат                 | -                                |
| Обст  | гоятельства дел                  | a                         |                                  |
| На экспе  | ртизу представ.                  | лены:                     |                                  |
|   | (предметы)                       |                           |                                  |
| Перед экспер  | гом поставлень                   | і вопросы                 | :                                |
| 1. Имеются ли на<br>них) лакокрасочных покрыт<br>ние соответствующих лако<br>покрытий и предмета, от ко | ий? Если да, то<br>красочных мат | каково це<br>ериалов,     | лакокрасочных                    |
|   |                                  |                           |                                  |

| 2. Каков механизм формирования следов лакокрасочного покрытия на объекте-носителе?   |
|--|
| Эксперт(ы)   |
| Исследование   |
| Вещественные доказательства поступили на исследование упакованными в (вид упаковки) с надписями, подписями понятых и следователя, опечатанные оттисками печати с читаемым текстом: « ».  Целостность упаковки и оттисков печати не нарушена. Поступивший (ая, ие) на исследование (вид предмета), общий вид представлен на фото № (указать форму, размеры, состояние поверхности, наличие собственного ЛКП и другие признаки поступивших предметов)  |
| В результате визуального осмотра данного(ых) предмета(ов) при естественном освещении установлено, что на нем (них) имеются (не имеется) повреждения(ний) (указать характер (статический или динамический) повреждений, их количество, форму, размеры, направление в пространстве, разрушено ли в них ЛКП предмета(ов)).  Установлено также, что на (указать предмет(ы)) имеются обнаруженные при визуальном осмотре (указать наличие наслоений, похожих на ЛКП, иных наслоений, их цвет, форму, размеры, количество, топографию, пространственное совпадение или удаленность от зон имеющихся повреждений) |

# Микроскопическое исследование

| На первом этапе данно  | ого исследования поверхность                  |
|--|---|
| представленного(ых) предмета(о                                 | в) осматривалась в отраженном                 |
| свете лампы накаливания при уве                                | личении до 25 <sup>x</sup> в поле зрения мик- |
| роскопа МБС При этом:  |   |
| а) не были обнаружены части                                    | щы, похожие на фрагменты ЛКП;                 |
|  | (указать количество и цвет частиц,            |
| похожих на фрагменты ЛКП, лок                                  | ализацию, размеры и форму учас-               |
|  | оторых были обнаружены данные                 |
| частицы, характер их расположен                                | (ких).  |
| Данные частицы сфотогра  | фированы                                      |
| (фотографии №  | ).  |
| Кроме частиц, похожих на с                                     | фрагменты ЛКП, на поверхности                 |
| данного(ых) предметов обнаруже                                 | ны (указать иные                              |
| обнаруженные вещества и матери                                 | налы, их локализацию, ее совпаде-             |
| ние или удаленность от мест расп                               | оложения частиц ЛКП).                         |
| На следующем этапе вышеука                                     | азанные частицы отделялись от ма-             |
|  | епаровальных инструментов и ис-               |
|  | ного микроскопа при увеличении                |
| до 90°. При этом установлено, что                              |   |
| а) не являются фрагментами Ј                                   | ЛКП, а представляют собой                     |
|  | ;   |
| ,  | частицами без признаков морфо-                |
| логии поверхности покрытия _                                   |   |
| (размеры частиц)   |   |
|  | ость и механические свойства);                |
| в) пластинчатой формы однос                                    |   |
|  | ности, однородность, наличие за-              |
| грязнений, внутренняя морфологи                                |   |
| г) пластинчатой формы, мн                                      |   |
| (характеристика каждого из слоев                               | 3).   |
| Слеловательно, микроског                                       | пическим исследованием установ-               |
|  |   |
| лено, что на представленном(ых                                 | а) предмете(ах) имеются частицы               |
| лено, что на представленном(ых (объекты №), выявленные         | а) предмете(ах) имеются частицы               |
| лено, что на представленном(ых (объекты №), выявленные а) цвет | а) предмете(ах) имеются частицы               |
| лено, что на представленном(ых (объекты №), выявленные         | т) предмете(ах) имеются частицы               |

| в) механические свойства  |
|---|
| позволяют (не позволяют) установить целевое назначение данного    |
| покрытия; свидетельствуют о том, что предмет, от которого они от- |
| делились, имеет лакокрасочное покрытие цвета.                     |
| Выявленное число слоев ЛКП, их толщина, характер их повер-        |
| хности (), цвет наружного слоя                                    |
| и нижних слоев () свидетельствуют о том, что ЛКП                  |
| предмета, от которого они отделились, стандартное (нестандарт-    |
| ное), нанесенное: заводским способом (тип ТС), ориентировочное    |
| время эксплуатации ТС; в условиях государственных авто-           |
| ремонтных мастерских; кустарное (имел ли место факт подкраски     |
| перекраски), первоначальный цвет покрытия).                       |
| Выявленные особенности внешней и внутренней морфологии            |
| бнаруженных частиц ЛКП ()   |
| видетельствуют о принадлежности их к ЛКП предметов бытового       |
| азначения (либо к ЛКП предметов специального назначения – при-    |
| боров, станков, инструментов, либо к ЛКП на основе художествен-   |
| ных красок).  |
|   |

Выявленный характер расположения наслоений ЛКП на поверхности объекта:

- а) внедрение отдельных частиц ЛКП в структурные элементы материала (наличие или отсутствие перемешивания материала ЛКП с материалом поверхностного слоя указанного предмета);
- б) обнаружение частиц ЛКП, не закрепленных на поверхности предмета;
- в) обнаружение в следе-притертости на представленном предмете следов ЛКП в виде стружкообразных частиц или частиц с рифленой поверхностью;
- г) обнаружение на поверхности предмета следов ЛКМ, обволакивающих структурные элементы материала данного предмета.

## Молекулярный спектральный анализ

Для определения типа связующего, вида некоторых пигментов и наполнителей, входящих в состав ЛКМ, использованных при нанесении покрытия(й), применялся метод ИК-спектроскопии.

| Отдельные частицы объектов № _  | подвергались послойно-   |
|---|--|
| му разделению и исследовались в инф   | ракрасной области спектра на   |
| спектрофотометре  |  |
| Материалы слоев объектов №  | характеризуются следую-  |
| щими (наиболее интенсивными) поло   | сами поглощения:   |
|   | _ (см. прилагаемые спектры).   |
| Указанная совокупность полос п  |  |
| ная интенсивность характерны для _  | связующего   |
| ( пигментов,  | наполнителей) и сви-   |
| детельствуют о принадлежности мате ЛКМ типа   | ериала (данного слоя) ЛКП к<br>  |
| В совокупности с результатами м ния данные молекулярного спектраль новить:  а) указанные частицы ЛКП отдель б) указанные частицы ЛКП отдельслойным строительным ЛКП, наружицвета нанесен с использованием ЛКМ | ного анализа позволили уста-<br>ились от ТС марки;<br>елились от предмета с<br>ный слой которого |
| Выводы  | ſ  |
| Вывод І   |  |
| а) На частицы   | (посторонних) ЛКП не обна-   |
| ружены;   | _  |
| б) на в област  |  |
| ружены частицы (постороннего) ЛКГ   | _  |
| ЛКП которого либо однослойное   |  |
| слой цвета, нанесенного   | с использованием лкмі типа   |
|   | ;  |
| в) на в област  |  |
| ружены частицы (постороннего) ЛКІ   | •  |
| бытового назначения (или предмета с предмета с ЛКП на основе художеств  |  |
|   |  |
| либо однослойное цве го, нанесен  | та, лиоо всрхнии слои которо-  |
| THE   |  |
| типа  | ·  |

| г) на            | в области            | обна-                        |
|------------------|----------------------|------------------------------|
|                  |                      | дартного (нестандартного)    |
|                  |                      | есения), способ подкраски,   |
| перекраски (цве  | т до перекраски) ЛЕ  | КП ТС марки                  |
| , на             | аружный слой которог | о нанесен с использованием   |
| ЛКМ типа         |                      |                              |
|                  |                      |                              |
| Вывод 2          |                      |                              |
| а) Данные с      | леды-наслоения ЛКП   | образовались в результате    |
| непосредственно  | го интенсивного меха | нического статического воз-  |
| действия на пред | ставленный           | окрашенного предмета         |
| с отвержденным   | ЛКП, передвигавшего  | ося по отношению к поверх-   |
| ности            | под                  | углом;                       |
| б) данные с      | леды-наслоения ЛКП   | образовались в результате    |
| статического мех | анического взаимодей | ствия представленного        |
|                  | _ с окрашенным пред  | метом с полуотвержденным     |
| ЛКП.             |                      |                              |
| в) данные сл     | еды-наслоения ЛКП о  | бразовались в результате по- |
| падания на       |                      | капель жидкого ЛКМ.          |
|                  |                      |                              |
| Эксперт (ы)_     |                      |                              |
|                  | (подпись)            |                              |

# Библиографический список\*

- 1. *Белкин, Р. С.* Курс криминалистики / Р. С. Белкин. М., 2004. 973 с. ISBN 5-89123-350-9.
- 2. Криминалистика / под ред. И. Ф. Герасимова [и др.]. М. : Высш. шк., 2000. 672 с. ISBN 5-06-003418-6.
- 3. *Соколов, С. М.* Судебно-химическая экспертиза вещественных доказательств / С. М. Соколов. М.: Медицина, 1964. 716 с.
- 4. *Митричев, В. С.* Криминалистическая экспертиза материалов, веществ и изделий / В. С. Митричев. М. : ВНИИСЭ, 1978. 486 с.
- 5. *Митричев, В. С.* Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них / В. С. Митричев, В. Н. Хрусталев. СПб. : Питер, 2003. 591 с. ISBN 5-314-00137-3.
- 6. *Вандер, М. Б.* Криминалистическая экспертиза материалов, веществ и изделий / М. Б. Вандер. СПб. : Питер, 2001.
- 7. *Он же*. Использование микрочастиц при расследовании преступлений / М. Б. Вандер. СПб. : Питер, 2001.
- 8. *Хрусталев*, *В. Н.* Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий: курс лекций / В. Н. Хрусталев, В. М. Райгородский. Саратов: СЮИ МВД России, 2002. 135 с. ISBN 5-7485-0176-7.
- 9. *Соколов*, *С. М.* Судебно-химическая экспертиза материалов документов, копоти выстрела, волокнистых веществ и других вещественных доказательств / С. М. Соколов. М., 1964. 327 с.
- $10.\,\mathit{Иванов},\ C.\ H.\$ Технология бумаги / С. Н. Иванов. М., 1970.-586 с.
- 11. *Шитов*,  $\Phi$ . *А*. Технология бумаги и картона /  $\Phi$ . А. Шитов. М., 1973. 386 с.
- 12. Бибиков, В. В. Экспертное исследование смазочных материалов: учеб. пособие / В. В. Бибиков, Н. М. Кузьмин. М., 1977. 478 с.
- 13. Яблоков, Н. П. Криминалистическое исследование материалов документов / Н. П. Яблоков. М. : МГУ, 1960. 160 с.
- 14. *Сорокин, М. Ф.* Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов / М. Ф. Сорокин. М.: Химия, 1989. 583 с.

<sup>\*</sup>Печатается в авторской редакции.

## Оглавление

| введение   | 3  |
|--|----|
| Лабораторная работа № 1. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА<br>СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ                       | 6  |
| Лабораторная работа № 2. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА<br>БУМАГИ   | 12 |
| Лабораторная работа № 3. КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ<br>ИССЛЕДОВАНИЕТРАВЯЩИХ ВЕЩЕСТВ                        | 18 |
| Лабораторная работа № 4. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА<br>НЕФТЕПРОДУКТОВ И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ. | 25 |
| Лабораторная работа № 5. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА<br>ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ                  | 32 |
| Лабораторная работа № 6. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА<br>КЛЕЕВ  | 36 |
| ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ<br>ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  | 41 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ   | 43 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК   | 53 |

# Учебное издание СМИРНОВА Наталья Николаевна ДОРОФЕЕВА Ирина Борисовна

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА»

#### Часть 1

Подписано в печать 30.05.07. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 3,25. Тираж 100 экз. Заказ Издательство Владимирского государственного университета. 600000, Владимир, ул. Горького, 87.