

## **Лекція 2.**

**Тема.** Хімічна експертиза спиртовмісних рідин.

**Мета.** Ознайомлення з експертизою рідких парфумерних виробів, антифризів. Класифікація, склад, показники якості та методи їх визначення.

### **План лекції.**

1. Об'єкти і завдання експертизи парфумерних і косметичних засобів.
2. Процедура проведення експертизи парфумерних і косметичних засобів.
3. Антифриз, склад і методи експертизи якості.

### **Зміст лекції**

#### **1. Об'єкти експертизи парфумерних і косметичних засобів.**

Експертиза парфумерних та косметичних засобів – один з видів хімічної експертизи, який проводиться в основному за двома великими напрямками. У першому випадку досліджуються сліди парфюмерно-косметичних засобів в загальній базі речових доказів у ході розслідування злочинів. Інший напрямок досліджує парфюмерно-косметичні засоби з метою визначення їх складу, його відповідності стандартам якості, а також для встановлення фактів виробництва контрафактної продукції.

Об'єктами експертизи парфумерних та косметичних засобів можуть бути наступні продукти:

- парфюмерно-ароматична група: духи, туалетна вода, одеколони, ароматизовані креми і лосьйони та ін.;
- засоби для догляду за шкірою, нігтями і волоссям: креми, миючі засоби, лосьйони, тоніки тощо;
- декоративна косметика: тіні для повік, тональні креми, пудри, косметичні олівці, губна помада, туш для вій та ін.;
- косметичні засоби для гоління, а також різні продукти для догляду за шкірою після гоління;

- миючі засоби косметичного призначення: туалетне мило, шампуні, гелі для душу і т.д.;
- засоби для укладання волосся та догляду за ними: лак для волосся, гелі, муси, воски, маски, бальзами та ін.;
- продукти для догляду за зубами і порожниною рота: зубний порошок, зубні пасти, ополіскувачі та ін.;
- спеціалізовані косметичні вироби: креми для засмаги, кошти, що захищають від комах (призначені для нанесення на шкіру), піни для ванн, дезодоранти та ін.

Кількість видів парфумерних та косметичних засобів збільшується з кожним днем. На ринок постійно надходять нові марки, нові види і навіть нові групи товарів. Парфуми та косметика займає великий сегмент в загальному обсязі товарів народного споживання. Досить часто подібна продукція виробляється з порушенням стандартів якості. Для визначення достовірності парфумерії або косметики, а також для встановлення їх рівня якості проводиться експертиза парфумерних та косметичних засобів.

Парфуми (фр. Parfumerie, від лат. Per fumum – «крізь запах») – сукупність виробів, що застосовуються для ароматизації чого-небудь. Зазвичай парфумерні вироби є рідкі розчини летких ароматних речовин. Розчинниками можуть бути спирт, суміш спирту і води, дипропіленгліколь і інші рідини.

Найбільш популярні види рідких парфумерних виробів:

- духи;
- парфумована вода (туалетні парфуми);
- туалетна вода;
- одеколон;
- парфумерні лосьйони і дезодоранти.

Для складання парфумерних композицій в промисловості використовують запашні речовини – ефірні масла, смоли, бальзами. Натуральні запашні речовини бувають рослинного і тваринного походження.

Рослинні ефірні масла отримують з трав, чагарників і дерев (квіти, листя, стебла, коріння, зерна, плоди, кора). Ефірні олії є леткими сполуками, їх виділяють сучасними способами перегонки з водяною парою, перегонки під вакуумом і ін. Відомо, що з 1 т пелюсток троянди виходить 3 кг неочищеного масла «конкрет» або близько 1 кг (700-800 р) чистого ефірного масла «абсолют».

Для стійкості парфумерії використовують менш леткі запашні речовини – рослинні смоли: стіракс, бензойна смола (росний ладан) і ін.; бальзами (толуанський, перуанський) і камеді.

Тваринну сировину – стійкі ароматичні речовини, виділення залоз тварин (амбра, мускус, цибет і ін.), зараз застосовують обмежено. Причини – висока вартість і захист тварин від винищення.

У складі дорогих парфумерних товарів в даний час використовують близько 20% натуральних запашних речовин, 80% – синтетичних або напівнатуральних речовин. Велика частина парфумерних товарів класів медіа-маркет і мас-маркет складається на 100% з синтетичних запашних речовин (СЗР). СЗР – це продукти переробки кам'яновугільної смоли, продукти лісохімії, нафтохімії та хімічного синтезу. Введення СЗР в парфумерні композиції почалося тільки в 20-30-і рр. ХХ століття. На основі синтетичних запашних речовин складаються штучні ефірні масла і базові композиції з запахом певного характеру.

Вимоги стандарту за органолептичними та фізико-хімічними показниками

Наименование показателя	Характеристика и норма						
	Духи концентрированные	Духи группы «экстра»	Духи	Парфюмерная вода	Туалетная вода	Одеколон	Душистая вода
Стойкость запаха, ч не менее	60	60	50	50	40	24	-
Объемная доля этилового спирта, % об. не менее	55,0	70,0	85,0	75,0	75,0	60,0	20,0
Сумма массовых долей душистых веществ, % не менее	30,0	15,0	10,0	10,0	4,0		

Парфумерні рідини можуть містити барвники, антиоксиданти та інші добавки, дозволені органами державного санітарно-епідеміологічного нагляду України. Парфумерні рідини відрізняються значеннями фізико-хімічних показників: сумою масових часток запашних речовин, об'ємною часткою етилового спирту або міцністю (умовною), стійкістю запаху і прозорістю рідини.

За ступенем впливу на організм людини парфумерні рідини відповідно до ДСТУ 12.1.007 відносять до 4-го класу небезпеки (речовини малонебезпечні). Парфумерні рідини не повинні створювати загальнотоксичної, шкіроподразнюючої і сенсibiliзуючої дії.

Відбір проб проводять за ДСТУ 29188.0, розділ 2.

Вміст етилового спирту в парфумерних рідинах визначають як об'ємну частку етилового спирту методом газової хроматографії або як міцність (умовну).

Для виробів дитячого асортименту об'ємна частка етилового спирту в парфумерних рідинах повинна бути не більше 20%.

### **Показники безпеки парфумерно-косметичних товарів**

Вид безпеки

Показники

Хімічна	рН, відсутність солей важких металів (свинець, миш'як, ртуть), кислотне і карбонільне числа, масова частка луку
Токсикологічна	Клас небезпеки (4 – нетоксичні), відсутність шкірно-подразнюючої та сенсibiliзуючої дії на шкіру і слизові оболонки дрібних тварин (або за біологічними неживими об'єктами)
Мікробіологічна	Не повинні міститися патогенні стафілококи і ентеробактерії; нормується кількість дріжджоподібних і цвілевих грибків, аеробних і анаеробних бактерій
Клінічні випробування	На пробантах-добровольцях визначається рН шкіри, гідратантність, вміст ліпідів, шкірно-подразнюючу або сенсibiliзуючу дії

Стійкість запаху пов'язана з природою запашних речовин, що входять в парфумерну композицію. Духи завжди мають більш високу стійкість запаху, ніж туалетні води і одеколони. Стійкість запаху визначають при розбіжностях в оцінці якості виробу. Вона визначається просто: в скляну чашку наливають близько 1 мл парфумерної рідини і змочують в ній шматочок сухої, попередньо відіпраної в гарячій воді без мила білої марлі розміром 5x10 см, виймають її, висушують на повітрі і визначають запах органолептичним методом. Вироби-підробки під дорогу парфумерію, як правило, втрачають запах вже через 1-5 год.

Транспортування і зберігання рідких парфумерних виробів - по ДСТУ 27429.

Термін придатності для кожного конкретного найменування рідких парфумерних виробів встановлює підприємство-виробник.

Як і для більшості хімічних досліджень, завдання експертизи парфумерних та косметичних засобів підрозділяються на великі групи – діагностичні та ідентифікаційні. Діагностичні завдання стосуються питань якості продукції та її відповідності інформації на етикетці або технологічних умов виробництва. Ідентифікаційні завдання пов'язані з порівнянням різних зразків, з встановлення характерних властивостей досліджуваної речовини, а також з визначенням можливого виробника.

#### **Діагностичні завдання експертизи парфумерії:**

- визначення, чи належить досліджувана речовина до групи парфумерних або косметичних засобів;
- до якого саме типу засобів відноситься аналізований продукт;
- виявлення на об'єктах-носіях слідів парфумерних або косметичних засобів;
- визначення способу виробництва досліджуваних продуктів;
- встановлення способу упаковки продукту;
- визначення складу парфумерних та косметичних засобів;
- виявлення різних домішок в складі парфумерних та косметичних засобів, які не передбачені рецептурою і технологією виробництва;

- визначення марки и країни-виробника парфумерно-косметичних засобів.

#### **Ідентифікаційні завдання дослідження:**

- визначення спільного походження слідів парфумерно-косметичних засобів і наданих для аналізу зразків;
- порівняльний аналіз різних продуктів за виробником, складом або технологією виготовлення;
- визначення відповідності досліджуваних речовин та інформації, позначеної на упаковці;
- визначення автентичності упаковки продукту (це завдання, як правило, вирішується в ході комплексної експертизи).

## **2. Процедура проведення експертизи парфумерно-косметичних засобів.**

Експертиза парфумерно-косметичних засобів може бути призначена ухвалою суду або ухвалою представника слідчих органів. Також експертиза проводиться за заявою приватної фізичної або юридичної особи. Дослідження проводиться в спірних випадках або як превентивний захід для встановлення відповідності продукції існуючим нормам.

На першому етапі експертизи проводиться збір речовини для проведення дослідження. Зразки засобів повинні бути упаковані в чисту скляну тару. За можливості досліджувані продукти надаються експерту разом з оригінальною упаковкою. У разі проведення аналізу продуктів, що транспортуються або зберігаються в тарі великих об'ємів, допускається взяття зразків. Якщо береться зразок рідини, в якому спостерігається розшарування речовини, то проби вилучаються з нижнього, середнього і верхнього рівнів. Якщо в рідині є осад, то додаткова проба береться з осадового шару. Для аналізу слідів парфумерних або косметичних засобів об'єкт-носії упаковується в спеціальні поліетиленові пакети. Якщо передбачається тривале зберігання цих об'єктів, то пакети з ними додатково захищаються світлонепроникним папером. Для визначення відповідності

речовини фірмовій продукції необхідно надати справжні продукти даної фірми-виробника.

На наступному етапі проводиться дослідження наданих зразків. Воно здійснюється за допомогою спеціальних методів і технічних засобів.

До основних методів експертизи парфумерних та косметичних засобів відносяться:

1. Органолептичні методи, з допомогою яких встановлюється частина ознак досліджуваної рідини.
2. Фізико-хімічні методи, з допомогою яких визначаються склад продукту і його фізичні властивості.
3. Додаткові методи аналізу: спектроскопічний, хроматографічний тощо.
4. Для обробки отриманих результатів застосовуються статистичні та інші методи.

Останнім і найважливішим етапом проведення дослідження є формування експертного висновку, який має доказову силу в суді. Експерт складає висновок від свого імені, підписується під ним, несе відповідальність за викладені в ньому дані і аргументи. Експерт також може виступати в суді для дачі роз'яснень з того чи іншого розділу свого експертного висновку.

Експертиза парфумерних та косметичних засобів здійснюється не тільки державними експертними бюро. Також вона може бути проведена недержавною організацією або приватним експертом, що володіє спеціальними знаннями в даній галузі.

Виробництво парфумерних та косметичних засобів народного споживання регламентується Законом про захист прав споживачів, згідно з яким продавець або виробник повинен передати покупцеві товар певного рівня якості, відповідного договору або іншим регламентуючих документів (Стаття 4 цього Закону). Крім того, продавець або виробник несе відповідальність за недотримання будь-яких прав споживача, обумовлених в даному Законі (Стаття 13).

### **3. Антифриз, склад і методи експертизи якості.**

Антифризи (від грец. Anti- – проти і англ. Freeze –замерзати) – загальна назва для рідин, що не замерзають при низьких температурах. Застосовуються в установках, що працюють при низьких температурах, для охолодження двигунів внутрішнього згорання, як авіаційних протиобмерзних рідин. В якості базових рідин антифризів використовуються суміші етиленгліколю, пропіленгліколю, гліцерину, спиртів та інших речовин з водою.

Антифризом найчастіше називають автомобільну охолоджуючу рідину, так як температура її замерзання нижче температури замерзання води. Антифриз призначений для запобігання пошкодженню деталей, викликаного розширенням води при її замерзанні. Антифризи не тільки мають більш низьку температуру замерзання (точніше – точку початку випадання кристалічної фази), але і при замерзанні утворюють кашоподібну масу, утворення якої не пошкоджує деталі двигуна, хоча і не дозволяє двигуну нормально працювати. Тому температура замерзання є важливою експлуатаційною характеристикою антифризу.

Автомобільні антифризи складаються з етиленгліколю, води і пакету присадок, що додають антифризу антикорозійні, антикавітаційні, антипінні і флуоресцентні властивості.

В даний час антифризи за складом антикорозійних присадок діляться на 4 типи: карбоксилатний (OAT), гібридний (Hybrid), лобрид (Lobrid) і традиційний (Traditional).

Карбоксилатні антифризи містять інгібітори корозії на основі органічних (карбонових) кислот. В іноземній літературі позначаються як «Carboxilate coolants», OAT (Organic Acid Technology). Карбоксилатні інгібітори не утворюють захисного шару по всій поверхні системи, адсорбуються лише в місцях (осередках) виникнення корозії з утворенням захисних шарів товщиною не більше 0,1 мікрона. Карбоксилатний антифриз має більший термін служби (більше 5 років, проти 3-5 років у гібридного і 2 років у



традиційного) і краще захищає метали від корозії і кавітації, що забезпечує оптимальне охолодження двигуна.

Гібридні антифризи містять, крім органічних (карбоксилатних) інгібіторів, також і неорганічні інгібітори – силікати (європейська технологія), нітрити (американська технологія) або фосфати (японська і корейська технологія). Позначаються терміном «hybrid coolants», HOAT (Hybrid Organic Acid Technology).

Починаючи з 2008 р. з'явився новий вид антифризів, в яких органічна основа поєднується з невеликою кількістю мінеральних інгібіторів. Для них ще не встановлено загальноприйнятого позначення. Розробники називають їх «Lobrid coolants» або «SOAT coolants».

Традиційні антифризи як інгібітори корозії містять неорганічні речовини – силікати, фосфати, борати, нітрити, аміни, нітрати і їх комбінації. Традиційні антифризи вважаються морально застарілими, їх не застосовують на першій заправці автомобілів, вони в основному вийшли з ужитку. Це пов'язано з тим, що неорганічні інгібітори мають невеликий (не більше 2 років) термін служби, і не витримують високих (більше 105°C) температур.

#### **Методи тестування показників якості антифризів:**

1. Зовнішній вигляд.
2. Густина.
3. Температура початку кристалізації.
4. Температура кипіння/початку перегонки.
5. Корозійна дія на метали.
6. Піноутворюваність.
7. Набухання гум.
8. Водневий показник (рН).
9. Лужність.

Зовнішній вигляд – прозора однорідно забарвлена рідина без механічних домішок. Визначається цей показник «візуально в прохідному світлі в пробірці П2-19-150ХС або П1-16 -150ХС по ДСТУ 25336 з безбарвного скла.

Оскільки характерна густина концентрату антифризу становить 1,11-1,15 г/см<sup>3</sup>, а густина води 1,0 г/см<sup>3</sup>, густина розчину знаходиться в проміжній області між цими значеннями, і вона однозначно пов'язана з концентрацією розчину. Густина є однією з ключових характеристик антифризу, яку вимірюють в процесі виробництва, а також при вихідному і вхідному контролі. Вимірювання густина охолоджуючої рідини по LCNE 28084-89, п. 4.2 (з посиланням на ДСТУ 18995.1, розд.1) проводиться лабораторним ареометром при температурі випробуваної рідини (20 ± 0,1)°С. Підкреслимо, що дотримання температурного режиму є дуже важливою умовою, так як густина змінюється при зміні температури через температурного розширення рідини.

Для більшості автомобільних антифризів величина рН зазвичай знаходиться в інтервалі 8-9, в рідкісних випадках досягає 10, тобто антифризи є слаболужними розчинами. Це пов'язано з тим, що мінімальна швидкість корозії металів зазвичай досягається саме в слаболужних розчинах. При експлуатації антифризів величина рН поступово зменшується, що пов'язано з деградацією присадок і окисненням етиленгліколю. Рекомендується, щоб в робочих охолоджуючих рідинах величина рН не опускалася нижче 7,0.

Зазвичай водневий показник вимірюють рН-метром (іонометри), що дозволяє досягти точності 0,01. Цей прилад визначає концентрацію іонів водню по різниці потенціалів між спеціально налаштованими електродами. Дуже важливою умовою є регулярна калібрування приладу за спеціальними еталонними розчинами (титрами).

У всіх стандартах потрібно для вимірювання рН розбавляти концентрат антифризу дистильованою водою у співвідношенні 50:50% об'ємних. Готовий до застосування (розведений) антифриз вимірюється нерозбавленим.

Лужність вимірюється шляхом «потенціометричного титрування» охолоджуючої рідини хлоридною кислотою. Метод базується на визначенні так званої точки еквівалентності (або кінцевої точки титрування), поблизу

якої відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода (рН).

Для охолоджуючих рідин цей метод полягає в поступовому додаванні (титруванні) хлоридної кислоти в антифриз і побудові графіка залежності рН від кількості доданої кислоти. За графіком визначаються точки найбільш швидкого (стрибкоподібного) зміни рН – точки еквівалентності.