

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

**Нехорошев Сергей Викторович**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ ВЕЩЕСТВ,  
МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ В КРИМИНАЛИСТИКЕ**

05.11.13 – Приборы и методы контроля  
природной среды, веществ, материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Томск - 2015

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ, ВЕЩЕСТВ И ИЗДЕЛИЙ В КРИМИНАЛИСТИКЕ .....	13
1.1. Организация контроля материалов, веществ и изделий в судебно-экспертной деятельности .....	14
1.2. Химический состав объектов контроля в криминалистике .....	26
1.2.1. Наркотические средства, психотропные вещества и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества .....	28
1.2.2. Горюче-смазочные материалы .....	35
1.2.3. Высокомолекулярные соединения .....	36
1.2.4. Металлы и сплавы .....	40
1.2.5. Силикатные материалы .....	40
1.2.6. Взрывчатые вещества .....	42
1.2.7. Лакокрасочные материалы и покрытия .....	44
1.2.8. Материалы документов .....	45
1.2.9. Спиртосодержащие жидкости и пищевые продукты .....	48
1.2.10. Продукты выстрела .....	52
1.3. Инструментальные методы контроля материалов, веществ и изделий в криминалистике .....	54
1.3.1. Наркотические средства, психотропные вещества и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества .....	61
1.3.2. Горюче-смазочные материалы и нефтепродукты .....	67
1.3.3. Высокомолекулярные соединения .....	75
1.3.4. Металлы и сплавы .....	78
1.3.5. Силикатные материалы .....	81
1.3.6. Взрывчатые вещества .....	84
1.3.7. Материалы документов .....	88
1.3.8. Лакокрасочные материалы и покрытия .....	91

1.3.9. Продукты выстрела .....	93
1.3.10. Спиртосодержащие жидкости и пищевые продукты .....	94
1.3.11. Прочие объекты криминалистики .....	97
1.4. Современные средства химической маркировки материалов, веществ и изделий .....	99
1.4.1. Химические маркеры, выявляемые визуально .....	100
1.4.2. Химические маркеры, выявляемые физико-химическими методами .....	109
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: ПРИБОРЫ, МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ .....	118
2.1. Характеристика использованных веществ и материалов .....	118
2.2. Методы эксперимента и исследования .....	122
3. РЕШЕНИЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В КРИМИНАЛИСТИКЕ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ .....	146
3.1. Разработка методик контроля наркотических средств, психотропных, сильнодействующих и ядовитых веществ .....	146
3.1.1. Синтетические каннабиноиды .....	147
3.1.2. Производные фенэтиламина .....	154
3.1.3. Анаболические стероиды .....	160
3.2. Разработка методики контроля прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ .....	169
3.3. Возможности использования электрохимических методов в контроле компонентов продуктов выстрела .....	174
4. РЕШЕНИЕ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ЗАДАЧ КРИМИНАЛИСТИКИ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ .....	183
4.1. Хроматографический контроль углеводов в зарядах взрывчатых веществ .....	183

4.2. Мониторинг наркосодержащих смесей в помещениях и транспортных средствах в статических условиях .....	199
4.3. Контроль примесей металлов на бумаге .....	206
4.4. Контроль идентификационных реперов химического состава героина .....	213
4.5. Контроль объектов криминалистики с люминесцентными химическими маркерами .....	223
5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ СРЕДСТВ ХИМИЧЕСКОЙ МАРКИРОВКИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСТОЧНИКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ВЕЩЕСТВ И ИЗДЕЛИЙ В КРИМИНАЛИСТИКЕ .....	230
5.1. Теория концентрационных химических маркеров .....	232
5.2. Получение углеводородных химических маркеров для идентификации наркотических средств и нефтепродуктов .....	240
5.2.1. Получение химического маркера для контроля героина, методика подготовки пробы и методика идентификации маркированного героина .....	246
5.2.2. Химическая маркировка автомобильного бензина n-алканами и методика идентификации маркированного бензина .....	262
5.2.3. Химическая маркировка углеводородных топлив низкомолекулярными продуктами термоокислительной деструкции атактического полипропилена .....	268
5.2.4. Модель концентрационного химического маркера на основе алканов нормального строения .....	277
5.3. Получение фталеиновых химических маркеров для идентификации наркотических средств и денежных купюр .....	283
5.4. Решение обратной задачи при моделировании химического состава концентрационного химического маркера .....	295
Выводы .....	298

Список литературы .....	301
Приложение .....	356

## ВВЕДЕНИЕ

В диссертации представлены результаты выполненных автором исследований в области создания методов и средств инструментального контроля веществ, материалов и изделий для решения практических задач криминалистики. Сегодня не вызывает сомнений утверждение, что успешное преодоление преступности возможно лишь на строго научной основе с использованием широкого арсенала научных методов и технических средств. Предпосылкой для написания данной работы послужило:

- отсутствие в настоящее время единого методологического подхода к применению физико-химических методов идентификации материалов, веществ и изделий, а также их источников происхождения (производства, хранения, эксплуатации и т.д.) и единого научного подхода к сравнительному исследованию объектов криминалистики, входящих в общую целевую группу;
- необходимость модификации алгоритма последующей криминалистической оценки результатов исследований для формирования объективного источника розыскной и доказательственной информации;
- наличие неразрешенных проблем постоянного расширения «ассортимента» объектов криминалистических исследований, необходимости использования множества аналитических методов для сравнения большого количества разнородных показателей, влекущее резкое увеличение как себестоимости экспертизы, так и требований к его приборному оформлению, а также квалификации персонала.

**Актуальность темы.** Противодействие преступности является одним из приоритетных направлений деятельности федеральных органов исполнительной власти в Российской Федерации. В Стратегии национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 12 мая 2009 г. № 537, установлено, что одним из направлений обеспечения государственной и общественной безопасности

является совершенствование материально- и научно-технической поддержки правоохранительной деятельности, принятие на вооружение перспективных образцов специальных средств и техники. Согласно положениям Концепции общественной безопасности в Российской Федерации, утвержденной Президентом Российской Федерации 14 ноября 2013 г. № Пр-2685, перечисленные выше мероприятия, в перспективе, должны способствовать повышению качества и уровня объективности предварительного следствия и дознания, без чего не возможно сформировать эффективной системы мер по предупреждению, выявлению и пресечению террористической и экстремистской деятельности, преступлений, связанных с коррупцией, незаконным оборотом наркотических средств и психотропных веществ, торговлей людьми, а также других преступных посягательств на права и свободы гражданина, материальные и духовные ценности общества. Это связано с тем, что судебная реформа, динамика роста числа судов и судейского корпуса, развитие институтов частной собственности и частного предпринимательства привели к существенному повышению требований участников судопроизводства к качеству производства криминалистических экспертиз, подготовке квалифицированных экспертных кадров, проведению криминалистических экспертиз на основе единого научно-методического подхода в целях расширения возможностей использования современных достижений науки и техники.

В современных условиях для решения задач криминалистики все чаще применяются методы аналитического контроля химического состава материалов, веществ и изделий. При этом эффективность решения практических задач криминалистики во многом зависит от уровня развития методического обеспечения экспертной деятельности и наличия специальных средств аналитического контроля объектов экспертизы. Сегодня не вызывает сомнений утверждение, что успешное преодоление преступности возможно лишь на строго научной основе с использованием широкого арсенала научных методов и технических средств. В тоже время в криминалистической практике постоянно возникают новые задачи и появляются новые объекты исследования. Методы

аналитического контроля материалов, веществ и изделий используются в криминалистике в несколько трансформированном виде, соответствующем характеру задач и специфичности объектов исследования, в связи с чем уровень методического обеспечения аналитического контроля в криминалистике часто отстает от современных задач, возникающих в ходе судопроизводства.

Все это позволяет нам утверждать важность и актуальность исследований, направленных на разработку методов и средств контроля веществ, материалов и изделий в криминалистике, обеспечивающих внедрение эффективных методик, новых средств аналитического контроля, сформированной и систематизированной для широкого круга веществ, материалов и изделий базы методических материалов и достижение высокого уровня компетентности экспертов.

**Степень разработанности темы.** Исследованиям методов и средств контроля веществ, материалов и изделий в объектах криминалистики посвящены работы В.С. Митричева и В.Н. Хрусталева [3], Ю.А. Золотов [5, 44], Furton Kenneth G. [90, 188, 300], Е.Р. Россинской [307], Г.Б. Слепченко [126, 388], Scadding Cameron J. [108, 110], З.А. Темердашева [57, 131, 207, 209, 210, 318-320, 322], Trejos Tatiana [113, 208], Г.В. Павиловой [2, 61, 87], И.М.Фицева [97, 133, 136, 155, 168, 427], J.F. Carter [119, 173, 238], Я.И. Коренмана [196, 197, 230] и Friswell Michael R. [421, 425]. Однако, в этих работах не представлена целостная методологическая база методов и средств контроля веществ, материалов и изделий, взаимоувязанная с целями и задачами криминалистической оценки результатов исследований для формирования объективного источника розыскной и доказательственной информации, применимая для широкого «ассортимента» объектов криминалистических исследований, современного отечественного и зарубежного приборного оформления исследований, а также с квалификационными характеристиками персонала лабораторий.

**Цель исследования.** Разработка новой методологии и эффективных средств инструментального контроля веществ, материалов и изделий для решения практических задач криминалистики.

Для достижения цели было необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать существующие научно-методические подходы к классификации, сформировать новый вариант и классифицировать объекты на его основе в соответствии с задачами и методами контроля индивидуальных веществ и их смесей в криминалистике.
- разработать методики контроля наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, сильнодействующих и ядовитых веществ, взрывчатых материалов промышленного изготовления для расширения возможностей контроля веществ и материалов в объектах криминалистики.
- сформировать теорию концентрационных химических маркеров, установить влияние диапазона линейности аналитического сигнала, чувствительности, погрешности метода на вариативность химического состава многокомпонентных смесей.
- рассчитать рецептуры химических маркеров используя положения теории концентрационных химических маркеров, оценить уровень их уникальности и получить эффективные средства химической маркировки материалов, веществ и изделий для решения задач криминалистики методами контроля.
- разработать методики контроля химических маркеров в объектах криминалистики.
- провести методами аналитического контроля мониторинг химического состава наиболее важных объектов криминалистики, изучить возможности применения полученных результатов для решения идентификационных задач.

#### **Научная новизна:**

- Сформирована теория концентрационных химических маркеров, позволяющая рассчитывать и составлять рецептуры химических маркеров с заданными параметрами аналитического контроля в промаркированных веществах, материалах и изделиях.

- Разработана технология получения нового фталеинового химического маркера, связанная с синтезом неизвестного ранее фталеинового индикатора –3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4''-гидроксифенил)фталида, а также методика аналитического контроля промаркированных объектов.
- Впервые для промышленных взрывчатых материалов обнаружен общий классификационный признак источника производства – хроматографические параметры углеводородной составляющей.
- Методами аналитического контроля идентифицировано 3 новых химических соединения, относящихся к классу производных фенэтиламина, определены их спектральные и хроматографические характеристики.
- Установлены рабочие условия аналитического контроля трех алифатических спиртов в водных растворах методом ИК-спектроскопии.
- Предложен новый способ оценки вариативности количественного состава многокомпонентных смесей при аналитическом контроле объектов криминалистики.

#### **Практическая значимость:**

- Разработаны рецептуры новых эффективных средств химической маркировки материалов, веществ и изделий, которые внедрены в практику аналитического контроля объектов криминалистики.
- Установлены новые направления применения методов электроаналитического контроля химических элементов и органических соединений в распространенных объектах криминалистики.
- Разработано и внедрено в практическую работу 6 методик аналитического контроля известных и новых объектов криминалистики.
- Разработана и метрологически аттестована ИК-спектрометрическая методика аналитического контроля 3-х алифатических спиртов в водных растворах.
- С применением методов аналитического контроля организован постоянный мониторинг психоактивных веществ на территории Ханты-Мансийского

автономного округа, обеспечивающий оперативное реагирование органов исполнительной власти на появление у населения новых объектов злоупотребления.

**Примененные методы исследования:**

- Газо-жидкостная хроматография.
- Тонкослойная хроматография.
- Хроматомасс-спектрометрия.
- Инфракрасная спектрометрия.
- Инверсионная вольтамперометрия.
- Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.
- Оптическая микроскопия.
- Сканирующая электронная микроскопия.
- Математическая статистика.

**На защиту выносятся:**

- Теория концентрационных химических маркеров, математическая модель концентрационного химического маркера, разнообразные рецептуры новых химических маркировочных средств и эффективная технология химической маркировки материалов, веществ и изделий для целей контроля объектов криминалистики.
- Научно обоснованный метод контроля новых объектов криминалистики (синтетические каннабиноиды, производные фенэтиламина, анаболические стероиды, продукты огнестрельного выстрела) с применением спектральных, хроматографических и электрохимических характеристик аналитического сигнала, позволяющие осуществлять контроль в отсутствии стандартных образцов в объектах криминалистики.
- Научно обоснованный метод установления или исключения общности источника происхождения, источника производства, условий эксплуатации, переработки, применения и хранения материалов, веществ и изделий в объектах криминалистики.

- Результаты экспериментальных исследований качественного и количественного состава наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, сильнодействующих и ядовитых веществ, различных изделий промышленного изготовления народно-хозяйственного назначения, содержащих взрывчатые вещества.
- Результаты исследования применения перспективных средств (углеводородных химических маркеров, люминесцентных химических маркеров, специальных маркеров для наркотических средств, автомобильного бензина) маркировки объектов криминалистики.

Теоретическая часть диссертации выполнена в рамках государственного задания на 2013 год по НИР №3.8091.2013 на тему «Теория концентрационных химических маркеров».

## **1. КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ, ВЕЩЕСТВ И ИЗДЕЛИЙ В КРИМИНАЛИСТИКЕ**

Криминалистика играет важную роль в формировании доказательной базы в судебных расследованиях и разбирательствах, а ее история насчитывает несколько столетий [1]. Сегодня не вызывает сомнений утверждение, что успешное преодоление преступности возможно лишь на строго научной основе с использованием широкого арсенала научных методов и технических средств. Для обеспечения эффективности этого процесса научно-технический аппарат криминалистики должен постоянно развиваться и совершенствоваться, опираясь на фундаментальные достижения естественных наук. Применение методов контроля для решения задач криминалистики требует последующей криминалистической оценки результатов исследований для формирования объективного источника розыскной и доказательственной информации. В связи с этим методы контроля используются в криминалистике в несколько трансформированном виде, соответствующем характеру задач и специфичности объектов исследования [2]. Материальные носители информации как предметы объективной реальности (объекты криминалистики) существуют в качестве системы свойств и находятся в тех или иных связях и отношениях с другими такого же рода предметами. Из всего многообразия свойств материальных объектов, для получения информации методами контроля в криминалистике наибольшее значение имеют морфологические свойства физических тел и субстанциональные свойства самих веществ и материалов [3].

Первые работы по контролю состава веществ и материалов стали проводиться европейскими учеными-медиками в первой половине XIX столетия и были посвящены токсикологическим исследованиям материалов биологического происхождения [4]. Для решения широкого круга задач современной криминалистики нашли свое применение очень многие методы контроля. При этом наравне с инструментальными, довольно востребованными в криминалистике, остаются чисто химические методы [5, 6]. Кроме разработки методов контроля новых объектов, существует тенденция к решению типовых

задач криминалистики в отношении одного вида объектов при помощи комплекса физико-химических методов.

Сегодня методы контроля являются одним из основных элементов многоэтапного процесса работы с вещественными доказательствами по расследуемому делу – криминалистического исследования материалов, веществ и изделий (КИМВИ), которое начало складываться в системе экспертных учреждений Минюста СССР с 50-60 гг. на базе решения двух кардинальных задач:

- очного обучения большой группы экспертов-криминалистов из числа физиков, химиков и инженеров;
- централизованного создания приборной базы, достаточной для исследования основных поступающих веществ и материалов.

К настоящему времени КИМВИ сложилось в самостоятельное направление криминалистики. Не смотря на то, что задачи КИМВИ определяются в каждом конкретном случае ситуационно, типовыми среди них являются:

- обнаружение,
- диагностика,
- идентификация [3].

### **1.1. Организация контроля материалов, веществ и изделий в судебно-экспертной деятельности**

В Российской Федерации сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений распространяется на измерения, которые выполняются при исполнении поручений суда, органов прокуратуры и государственных органов исполнительной власти. При этом функции по обеспечению единства измерений в государственных судебно-экспертных учреждениях возложены на федеральные органы исполнительной власти, в

структуре которых они находятся [7], а деятельность лабораторий КИМВИ в государственных судебно-экспертных учреждениях может осуществляться вне национальной системы аккредитации [8].

В Российской Федерации лаборатории КИМВИ являются важной и неотъемлемой частью большинства государственных судебно-экспертных учреждений, которые функционируют в составе различных министерств и ведомств. В тоже время деятельность лабораторий КИМВИ в российском законодательстве специально не регламентируется, а осуществляется в рамках более широкого термина – судебно-экспертная деятельность и подчиняется Федеральному закону от 31 мая 2001 г. № 73-ФЗ "О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации" [9]. В соответствии с данным законом производство судебных экспертиз регламентируется федеральными органами исполнительной власти самостоятельно. Эти же ведомства самостоятельно устанавливают перечни родов (видов) судебных экспертиз, проводимых в подведомственных государственных судебно-экспертных учреждениях и подразделениях [10-13]. Так, в государственных судебно-экспертных учреждениях Министерства внутренних дел России существуют подразделения, занимающиеся производством экспертиз материалов, веществ и изделий. Кроме этого ряд физико-химических методов контроля широко применяется в подразделениях, специализирующихся на производстве традиционных криминалистических (трасология, баллистика) и различных инженерно-технических экспертиз (взрывотехника, пожаротехника и др.), а также используется специалистами-криминалистами в ходе работ на местах происшествий [14]. Подобным образом лаборатории КИМВИ интегрированы и в структуру российских государственных судебно-экспертных учреждений Министерства юстиции [15], Федеральной таможенной службы [16] и Федеральной службы по контролю за оборотом наркотиков [17]. Кроме прочего, в государственных судебно-экспертных учреждениях Федеральной службы безопасности России и Министерства обороны России имеются лаборатории

КИМВИ, занимающиеся химико-токсикологическим исследованием объектов биологического происхождения [11, 18]. Деятельность лабораторий КИМВИ государственных судебно-экспертных учреждений Министерства здравоохранения и социального развития России направлена исключительно на исследование широкого спектра биологических объектов [19]. В качестве альтернативы государственным судебно-экспертным учреждениям в постперестроечный период стали появляться негосударственные судебно-экспертные организации и частные судебные эксперты в области КИМВИ, деятельность которых направлена исключительно на объекты, оборот которых в России законодательно не ограничен [20].

В тоже время основными организационными направлениями обеспечения качества судебной экспертизы считаются: аккредитация судебно-экспертных учреждений, стандартизация методического обеспечения (методов и методик), сертификация экспертных средств (оборудования и расходных материалов), совершенствование системы подготовки и повышения квалификации работников государственных судебно-экспертных учреждений [21]. В качестве действенного способа комплексного подтверждения компетентности и независимости судебно-экспертных лабораторий, упрощающего задачу обоснованного выбора исполнителя экспертного исследования и оценки полученного заключения, предлагается их аккредитация. Среди государственных судебно-экспертных учреждений опыт прохождения аккредитации на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 [22] имеется у Испытательного центра (материаловедческого подразделения) Института криминалистики Центра специальной техники ФСБ России [23], а также у нескольких судебно-экспертных лабораторий РФЦСМ при Министерстве юстиции России [24], экспертно-криминалистических подразделений Таможенной службы и испытательных пожарных лабораторий МЧС России.

В тоже время, не смотря на требования закона [9], в деятельности российских лабораторий КИМВИ различных ведомств отсутствует единый

методический подход, что исключает единство научно-методического подхода к профессиональной подготовке экспертных кадров и отрицательно сказывается на качестве проводимых экспертиз, на психологических факторах, в том числе в расхождении оценок при выполнении повторных и комплексных исследований, когда они поручаются экспертам из различных ведомств [25]. Для выхода из сложившейся ситуации с 1996 года в России на общественных началах действует Федеральный межведомственный координационно-методический совет по судебной экспертизе и экспертным исследованиям (ФМКМС), целью работы которого является оказание организационной и научно-методической помощи по вопросам совершенствования государственной судебно-экспертной деятельности и, в том числе, выработка предложений по обеспечению единого научно-методического подхода к экспертной практике, профессиональной подготовке и специализации экспертов. Для обеспечения представительности ФМКМС, в его состав входят руководители государственных судебно-экспертных учреждений и экспертных служб всех федеральных органов исполнительной власти, а также представители Верховного Суда России, Высшего Арбитражного Суда России и Генеральной прокуратуры России [26]. Однако для унификации методического обеспечения судебной экспертизы по приоритетным направлениям за период с 2009 по 2011 годы ФМКМС рекомендовал к применению в практической деятельности экспертно-криминалистических подразделений государственных судебно-экспертных учреждений федеральных органов исполнительной власти России всего 8 методических материалов, 5 из которых имеют непосредственное отношение к методам контроля [27].

Описанная выше организация и правовое регулирование деятельности лабораторий КИМВИ, входящих в состав судебно-экспертных учреждений и организаций, способствовали формированию и накоплению целого ряда проблем, в значительной мере влияющих на общий уровень их методического обеспечения и в целом сказывающихся на качестве производимых судебных экспертиз. Так, в государственных судебно-экспертных учреждениях Министерства обороны

России постоянно увеличивается количество судебно-химических экспертиз, требующих производства, имеется острая необходимость в обновлении материально-технической базы и в повышении уровня компетентности специалистов. В результате существующий уровень КИМВИ не соответствует потребностям органов военной юстиции, т.к. существенно ограничивает доказательственную базу при расследовании преступлений [28]. В судебно-экспертных учреждениях Военно-морского флота России имеются проблемы, как технической оснащённости подразделений, так и профессиональной подготовленности специалистов [29].

Кроме совершенствования организации материально-технического обеспечения, в экспертно-криминалистических подразделениях Министерства внутренних дел России требуют исключения случаи нецелевого использования специалистов, а также фиктивного подхода к организации учетно-регистрационной дисциплины [30].

В токсикологических лабораториях Бюро судебно-медицинских экспертиз России, помимо недостаточного уровня материально-технического и информационно-методического обеспечения судебно-экспертной деятельности, в последнее время наблюдается отток подготовленных и квалифицированных кадров и отсутствие заинтересованности в поступлении молодых специалистов с высшим немедицинским образованием, имеющих базовую подготовку по специальности «фармация» или «химия» [31].

Основными проблемами судебно-экспертных учреждений Министерства юстиции России на сегодняшний день, кроме указанных выше, являются: широкие возможности для давления на экспертов, коррупционная составляющая при производстве экспертиз, недостаточная управляемость и прозрачность формирования доходной базы судебно-экспертных учреждений, избыточность назначения экспертиз судами и правоохранительными органами [32].

Основная штатная численность государственных судебных экспертов в области КИМВИ на сегодняшний день сосредоточена в судебно-экспертных учреждениях и подразделениях МВД, ФСКН, Минздравсоцразвития и Минюста России. При этом система государственных судебно-экспертных учреждений Минюста России (и в определенной степени Минздравсоцразвития России) является единственной независимой структурой государственных экспертов, не подчиненной органам дознания, следствия и судам, свободной от какой бы то ни было ведомственной заинтересованности.

Сложившаяся ситуация в деятельности лабораторий КИМВИ и всей отечественной системы судебно-экспертной деятельности требует реформирования, однако основная масса предложений по совершенствованию ее деятельности носит голословный характер. Ни чем не подкрепленные призывы к формированию финансовой мотивации экспертов, к укреплению материально-технической базы, к усовершенствованию существующих и массовой разработке новых методик только усугубляют накопившиеся проблемы [33].

Для поиска путей повышения уровня научно-методического обеспечения деятельности лабораторий КИМВИ можно обратиться к опыту зарубежных стран, который во многом зависит от общего уровня их развития и в меньшей степени от особенностей существующей правовой системы. Для англо-американской правовой семьи, в которую входят наряду с Англией и США Северная Ирландия, Канада, Австралия, Новая Зеландия, а также бывшие колонии Британской империи (всего 49 государств) характерна близость правового регулирования вопросов судебной экспертизы. Особенностью судебно-экспертной деятельности в рамках англо-американской правовой семьи, является ее максимальное соответствие существующей практике. Производство судебных экспертиз в данном случае регламентируется гражданским и уголовным процессуальными кодексами и в сравнении с разработанными в России классификациями и системой судебно-экспертной науки носит в достаточной степени упрощенный характер. Как таковая, классификация судебных экспертиз с

подразделением на классы, роды, виды и подвиды практически не встречается, а вместо этого сводится к перечню судебно-экспертных дисциплин (forensic disciplines). Выдача разрешений на право производства судебных экспертиз осуществляется авторитетными негосударственными профессиональными объединениями судебных экспертов. Штатные судебные эксперты в области КИМВИ, как правило, имеют высшее университетское химическое или физическое образование, широко распространена система повышения квалификации судебных экспертов путем проведения непродолжительных практических курсов по ключевым вопросам отдельных отраслей судебной экспертизы. Судебно-экспертная система англо-американской правовой семьи так же выделяется высоким уровнем материально-технического обеспечения и значительным количеством государственных и частных грантов на проведение исследований в области судебной экспертизы. В тоже время в этой системе наблюдается устойчивая тенденция унификации методик и судебно-экспертной терминологии. В судебно-экспертных лабораториях существует специфическая иерархия должностей судебных экспертов: специалисты в области судебно-экспертной науки 1, 2, 3 класса (специалисты, технические специалисты, научные сотрудники в области судебной экспертизы (2 класса), надзирающие научные сотрудники (forensic scientist III supervisor), руководители-менеджеры в области судебно-экспертной науки 1 и 2 класса. Кроме этого весьма активно осуществляется аккредитация судебно-экспертных лабораторий и проводится контроль качества работы лабораторий. Большое внимание уделяется анализу экспертных ошибок. Некоторые наиболее сложные и наукоемкие виды судебных экспертиз производятся в судебно-экспертных лабораториях, являющихся национальными научными подразделениями университетов [34-36].

Кроме сказанного, в США в отличие от России отсутствует многоступенчатая вертикаль судебно-экспертных учреждений полиции и системы Министерства юстиции. Судебно-экспертная деятельность в США осуществляется государственными и негосударственными судебно-экспертными

учреждениями различных организационных форм, количество которых весьма значительно. Судебно-экспертные лаборатории имеются в штатах при полицейских управлениях и при службах шерифа в крупных населенных пунктах, а также в составе Министерства юстиции США, министерств юстиции отдельных штатов, Министерства обороны США, Министерства национальной безопасности, Секретной Службы и некоторых других ведомств. В настоящее время важную роль в деятельности судебно-экспертных учреждений США играет Подкомитет по судебно-экспертной науке Комитета по науке Национального Совета по науке и технологиям, который принимает участие в решении вопросов финансирования государственной судебно-экспертной деятельности, проведении аккредитации судебно-экспертных лабораторий, сертификации экспертов, утверждении новых судебно-экспертных методик. Ведущую роль в вопросах судебной экспертизы играет Министерство юстиции США. Крупнейшим государственным судебно-экспертным учреждением является Лаборатория ФБР Министерства юстиции США, которая была создана в 1932 году. Лаборатория призвана обеспечивать производство экспертиз, подготовку экспертных кадров, поддержку экспертов на уровне штатов и на местах. В составе Лаборатории ФБР кроме прочих структурных подразделений, использующих в своей работе методы контроля, имеется и специализированное Химическое подразделение (Chemistry Unit). С учетом специфики ведомства, аналогичные лаборатории контроля функционируют в составе судебно-экспертных учреждений Управления по борьбе с наркотиками (Drug Enforcement Administration), Секретной службы США (US Secret Service), Бюро алкоголя, табака, огнестрельного оружия и взрывчатых веществ (Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives – ATF), Службы внутренних доходов (Internal Revenue Service), Службы рыбного и охотничьего хозяйства США (US Fish and Wildlife Service), Судебно-экспертной лабораторной Службы почтовой инспекции США (United States Postal Inspection Service) и других. Кроме этого каждый штат США имеет свою систему судебно-экспертных учреждений. Организационное и методическое руководство государственными судебно-экспертными учреждениями штата осуществляет Управление судебно-

экспертной службы, а также Комиссия по судебно-экспертной науке. Эти учреждения обеспечивают аккредитацию судебно-экспертных лабораторий штата, осуществляют надзор за качеством судебных экспертиз и координацию деятельности судебно-экспертных лабораторий штата, созданных публичной властью [37-39].

В 2005 году Сенат США принял решение о проведении всестороннего исследования состояния судебно-экспертной науки и практики в Соединенных Штатах Америки. Для этого Национальной академией наук США осенью 2006 года был учрежден независимый Комитет по судебно-экспертной науке (Forensic Science Committee). В его состав были включены представители различных судебно-экспертных наук, юристы, исследователи из смежных областей научных знаний. Комитет в своей работе постоянно руководствовался тремя основными задачами, стоящими перед судебно-экспертной наукой - содействие раскрытию преступлений и установлению виновных лиц, недопущение осуждения невиновных людей, обеспечение национальной безопасности. Привлечение к работе Комитета многочисленных представителей науки и практики из самых различных областей позволило всесторонне и объективно исследовать возникшие в судебно-экспертной науке и практике проблемы научного, организационного, методического, политического и финансового характера. Комитет подчеркнул, что в США практика судебной экспертизы и достижения в области судебно-экспертной науки весьма неоднородны в различных штатах, регионах и на федеральном уровне. Имеет место недостаток средств на финансирование хорошо укомплектованных кадрами и техникой лабораторий, выявлены различия в законодательстве штатов, в состоянии стандартизации методов исследования и аккредитации лабораторий, сертификации судебных экспертов. Во многих штатах отсутствует требование обязательной аккредитации лабораторий, не налажен контроль за качеством учебных программ по судебно-экспертным наукам в колледжах и университетах. По мнению авторов доклада, ни одно из существующих в настоящее время государственных учреждений США не в

состоянии решить весь комплекс проблем, накопившихся в области судебно-экспертной науки и практики [40].

В целом следует оценить работу западных экспертно-криминалистических учреждений как достаточно эффективную и отметить, что среди составляющих этого успеха помимо оптимальной структуры организации и хорошего технического оснащения не последнюю роль играет удачная и хорошо отлаженная система подготовки экспертных кадров [41]. В ведущих странах мира на должностях судебных химиков работают специалисты в области химии и физики, допускаемые к самостоятельному производству экспертиз после первоначальной стажировки [42]. Кроме этого одним из эффективных способов совершенствования уровня научно-методического обеспечения судебно-экспертной деятельности для большинства развитых стран является аккредитация судебно-экспертных лабораторий на соответствие стандарту Международной организации по стандартизации ISO 17025 [21, 43], который действует в России как ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 [22].

Суммируя сказанное можно утверждать, что КИМВИ все дальше отдалается от естественных наук, превращаясь в одну из юридических дисциплин, которая для решения собственных задач использует результаты исследований, получаемые методами химии и физики. В тоже время основные задачи КИМВИ, с точки зрения методов контроля, могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) идентификация объекта исследования;
- 2) определение состава объекта исследования;
- 3) сравнение состава объектов исследования.

Это показывает, что задачи КИМВИ являются неразрешимыми без решения задач контроля, которому в настоящее время остается все меньше места в КИМВИ. При этом объектами КИМВИ, как и контроля выступают материальные предметы, подлежащие исследованию для установления обстоятельств (фактов),

имеющих значение для расследуемого дела [6]. Типичными объектами контроля в криминалистике являются:

- 1) наркотические средства (НС), психотропные вещества (ПВ) и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества (СВ и ЯВ);
- 2) горюче-смазочные материалы (ГСМ);
- 3) взрывчатые вещества (ВВ);
- 4) спиртсодержащие жидкости (ССЖ) и пищевые продукты (ПП);
- 5) высокомолекулярные соединения (ВМС);
- 6) материалы документов;
- 7) силикатные материалы;
- 8) металлы и сплавы;
- 9) лакокрасочные материалы (ЛКМ);
- 10) продукты выстрела.

Применяя к сказанному выше основные элементы современной системы контроля [44], можно охарактеризовать область деятельности КИМВИ, как алгоритм решения большинства практических задач криминалистики методами контроля в отношении конкретного объекта (рис.1.1).

Таким образом, можно утверждать, что контроль материалов, веществ и изделий является востребованным в криминалистике прикладным естественнонаучным направлением, уровень методического обеспечения которого во многом отстает от современных задач, возникающих в ходе судопроизводства. Это свидетельствует о настоятельной необходимости и стратегической важности критического анализа сложившейся современной ситуации во всех составляющих методического обеспечения контроля материалов, веществ и изделий в области криминалистики: методических материалах, ее методах и средствах, а также компетентностях экспертов. Однако, в настоящее время реформаторские инициативы, которые должны исходить в нашем случае от отечественной судебной системы, отсутствуют. Основная масса предложений по совершенствованию деятельности лабораторий КИМВИ носит голословный

характер и заключается в требованиях увеличения финансирования, расширения штатного состава подразделений, традиционного повышения уровня квалификации кадров и в организации системы сертификации негосударственных судебных экспертов. Учитывая опыт работы зарубежных криминалистических лабораторий можно утверждать, что существующая российская система государственного финансирования судебно-экспертных учреждений и схема подготовки экспертных кадров не способна обеспечить достаточный уровень научно-методического обеспечения деятельности лабораторий КИМВИ.

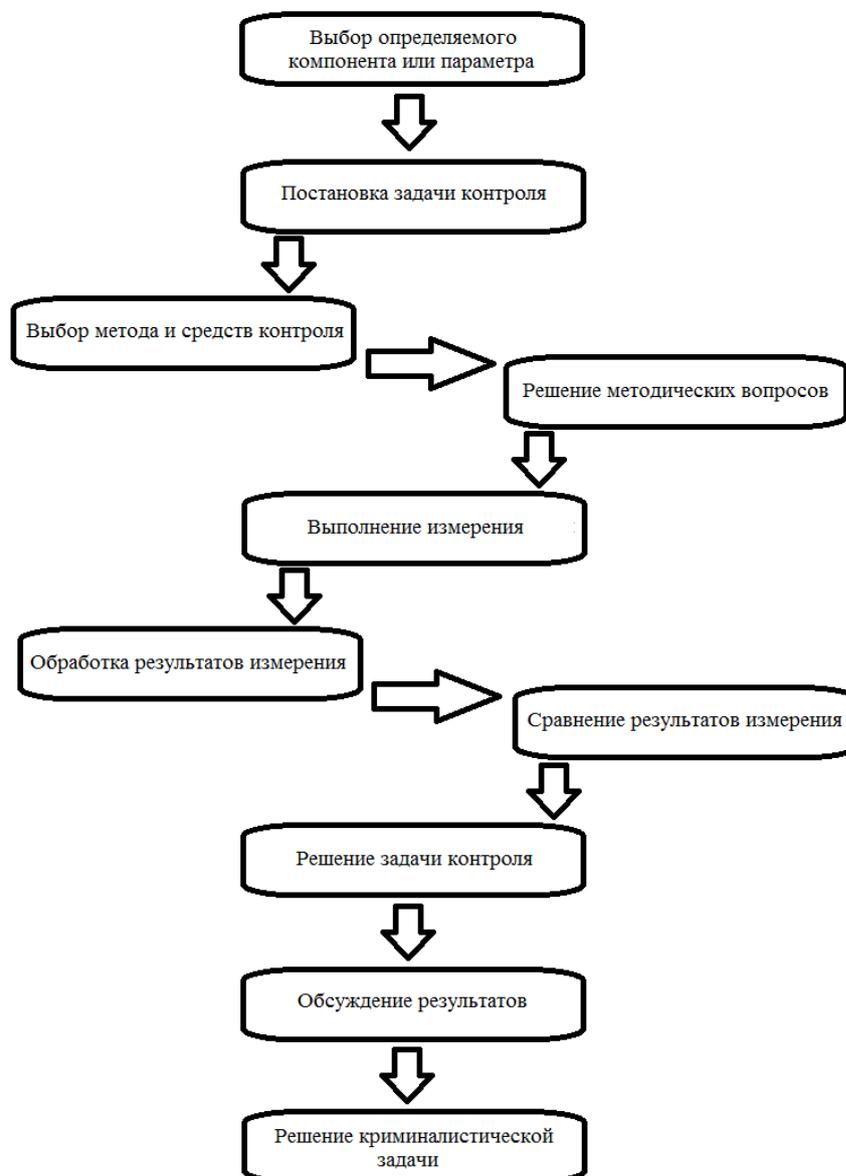


Рис. 1.1. Алгоритм решения практических задач криминалистики методами контроля веществ и материалов в отношении конкретного объекта.

Поэтому эффективным путем решения проблем КИМВИ должна являться реализация следующего комплекса мероприятий:

- 1) организация государственной системы обязательного лицензирования судебно-экспертной деятельности;
- 2) аккредитация всех лабораторий судебно-экспертных учреждений на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009;
- 3) отказ от ведомственного принципа функционирования государственных судебно-экспертных учреждений и организация их деятельности в системе государственного высшего профессионального образования и Российской академии наук;
- 4) организация массового производства судебных экспертиз в интересах различных министерств, ведомств, организаций, физических лиц и иных заинтересованных сторон судопроизводства на договорной основе по региональному принципу.

Это позволит обеспечить высокое качество судебно-экспертной, научно-методической, образовательной, опытно-конструкторской и иных видов деятельности в области криминалистики, а также будет способствовать повышению эффективности использования научно-технических достижений в работе лабораторий контроля материалов, веществ и изделий.

## **1.2. Химический состав объектов контроля в криминалистике**

Объектами контроля в криминалистике выступают материальные предметы, подлежащие экспертному исследованию для установления обстоятельств (фактов), имеющих значение для расследуемого дела. До настоящего времени такие объекты были классифицированы преимущественно по областям применения [3]. В связи с этим отнесение объектов к одному классу не означало

их сходство по химическому составу или по методам их контроля. С точки зрения контроля веществ и материалов, с помощью которого решается широкий круг задачи криминалистики, такая классификация является не рациональной. Более логично типичные объекты криминалистики классифицировать с учетом их химического состава. По макрокомпонентному составу такие объекты могут быть дифференцированы на органические, неорганические и комбинированные (рис. 1.2).

Объектами криминалистики преимущественно органической природы являются наркотические средства (НС), психотропные вещества (ПВ) и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества (СВ и ЯВ) горюче-смазочные материалы и нефтепродукты (ГСМ и НП), взрывчатые вещества (ВВ), высокомолекулярные соединения (ВМС).



Рис. 1.2. Химическая классификация объектов криминалистики.

Типичными неорганическими объектами криминалистики являются силикатные материалы, а также металлы и сплавы. К комбинированным объектам криминалистики, содержащими в качестве макрокомпонентов как органические, так и неорганические вещества, являются лакокрасочные материалы (ЛКМ), материалы документов, спиртосодержащие жидкости (ССЖ) и пищевые продукты (ПП), а также продукты выстрела.

Рассмотрим более подробно химический состав типичных объектов криминалистики, в отношении которых практические задачи решаются методами контроля материалов, веществ и изделий.

### **1.2.1. Наркотические средства, психотропные вещества и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества**

Наркотики оказывают на современное общество огромное влияние, которое проявляется не только в области медицины, но в других направлениях жизнедеятельности человека. В связи с этим наркотики для контроля являются довольно распространенным объектом исследования, а в направлении КИМВИ эти объекты встречаются чаще остальных. Активное развитие методов биохимии и органического синтеза обеспечивает постоянное расширение ассортимента наркотиков и, в свою очередь, стимулирует развитие методов контроля этих веществ. В тоже время для разных направлений деятельности человека содержание термина «наркотики» может не совпадать. Так, не все вещества, считающиеся наркотиками с медицинской точки зрения, являются наркотиками с правовых позиций. Еще одной особенностью этой группы веществ является отсутствие полной химической классификации наркотиков, которая основывалась бы на химической структуре соединений и которая должна лежать в основе методологии их контроля. Этот факт во многом связан с «расплывчатостью» понятия наркотики. Таким образом, для рассмотрения современных тенденций в контроле наркотиков требуется очертить круг веществ, являющихся потенциальными объектами для исследования. Изучение возможных источников

информации показывает, что в современных условиях существующее разнообразие наркотиков наиболее полно представлено в правовых актах.

В Российской Федерации действует «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в РФ», утвержденный Постановлением Правительства РФ от 30 июня 1998г. за № 681 [45]. Периодически в указанный перечень вносятся коррективы и дополнения, в связи с чем, по состоянию на 8 мая 2015 г. он включает 454 позиции, из которых 295 отнесены к наркотическим средствам и 92 к психотропным веществам. Каких либо принципиальных отличий в строении молекул наркотических средств по сравнению с психотропными веществами не усматривается и поэтому с позиций контроля их можно рассматривать в качестве одной группы, включающей 387 позиций.

Большую часть рассматриваемого перечня составляют индивидуальные химические вещества. В тоже время 14 позиций в данном перечне занимают препараты растительного (гашиш, каннабис, лист кока, маковая солома, опий и др.) и искусственного происхождения (ацетилованный опий, масло каннабиса, тарен и др.), которые с химической точки зрения можно отнести к смесям, содержащим некоторые индивидуальные вещества из этого же перечня. Три вещества в перечне проходят под двумя названиями, это диацетилморфин и героин, морфилонг и морфин, а также эскодол и тримеперидин (промедол), а для трех индивидуальных веществ в перечень отдельными позициями включены их оптические изомеры:

- леворфанол (леморан) и рацеморфан;
- левометорфан, рацеметорфан и декстрометорфан;
- левоморамид, рацеморамид и декстроморамид.

Таким образом, если не учитывать смесевые вещества, синонимы и оптические изомеры, то окажется, что в области отечественной криминалистики к

наркотикам (НС и ПВ) относятся 367 индивидуальных органических соединения. В тоже время данный перечень нельзя считать ограниченным, т.к. очень многие позиции вместе с названием химического соединения содержат расширение: «... и его производные». Кроме этого на многие соединения из перечня распространяются примечания, информирующие об отнесении к наркотическим средствам и психотропным веществам их всевозможных изомеров, эфиров и солей, что делает наркотическими средствами и психотропными веществами огромное количество органических соединений, не поддающееся точному вычислению.

Сосредоточив свое внимание только на наркотических средствах и психотропных веществах (НС и ПВ) из указанного выше перечня, постараемся охарактеризовать их с точки зрения классической органической химии, т.к. существует прямая связь между строением молекулы, физико-химическими свойствами вещества, а также методами получения и оценки его аналитического сигнала. Определенное неудобство для химической классификации НС и ПВ представляет то, что названия веществ в перечне приведены частично в тривиальной номенклатуре, а частично в соответствии с номенклатурой IUPAC. Поэтому при сравнении структурных формул этих веществ оказалось полезным учебное пособие В. Ю. Кузовлева с соавторами [46], содержание которого, однако, требует регулярных дополнений. Кроме этого информацию о структуре НС и ПВ можно найти в более раннем справочнике Е.А. Симонова [47], в котором кроме структурных формул приведены известные физические свойства и аналитические характеристики этих веществ.

Так, все НС и ПВ можно разделить на азотсодержащие и безазотистые (рис.1.3). Группа азотсодержащих соединений является самой многочисленной (более 90% наименований), а их молекулы могут содержать как один, так и несколько атомов азота. Например, в молекулах ролициклидина и прогептазина содержится по одному атому азота, а в молекулах альфентанила и лопразолама – по 6 атомов азота, входящих в различные функциональные группы.



Рис. 1.3. Химическая классификация наркотических средств и психотропных веществ, находящихся под государственным контролем в Российской Федерации.

В свою очередь, все азотистые НС и ПВ содержат не менее одной аминогруппы, которые можно разделить на 4 подгруппы. Во первых, это около ста ариламинов, в которых аминный азот входит в сопряженную структуру какого-либо ароматического фрагмента. Чаще всего в качестве такого ароматического фрагмента выступают бензольное (р-аминопропиофенон, 1-фенилпиперазин и др.) и очень редко пиридиновое кольцо (пропирам). Во вторых это амины, в которых азот связан с ароматическим фрагментом углеводородной цепочкой, состоящей из 1-6 атомов углерода, соединенных между собой одинарными и реже, двойными связями (амфетамин, диметиламбутен и др.). В многих случаях в молекулах НС и ПВ могут одновременно присутствовать структурные элементы и ариламинов, и аминов, связанных с алкилароматическими фрагментами (оксазолам, фентанил и др.), что можно наблюдать во многочисленных молекулах с индольными кольцами (3-бензоиндол, 1-пентил-1Н-индол-3-ил-(1-нафтил)метан (JWH-175) и др.). Атомы

кислорода в структурных формулах для этих двух подгрупп не являются определяющими.

В третьих, это редкие амины, связанные со спиртовой или эфирной группой углеводородной цепочкой, атомы углерода в которой не образуют ароматических и сопряженных структур (апрофен, экгонин и др.). В четвертых это амины, в альфа-положении от которых расположена кето-группа (аллобарбитал, метилприлон и др.). Так же имеются соединения, в молекулах которых одновременно присутствуют признаки третьей и четвертой подгрупп (этинамат, сомбревин).

Группу безазотистых НС и ПВ логично разделить на кислородсодержащие соединения и безкислородные углеводороды. Подгруппа безкислородных безазотистых соединений состоит из одного наркотического средства – (Е)-1-[1-(Нафталин-1-илметилен)-1Н-инден-3-ил]пентан (JWH-176), у которого в молекуле имеются только атомы углерода и водорода. На фоне небольшого количества кислородсодержащих безазотистых НС и ПВ в отдельную подгруппу можно выделить внутренние ароматические эфиры (тетрагидроканнабинол, парагексил и др.), фенольные соединения (2-[(1R,3S)-3-Гидроксициклогексил]-5-(2-метилоктан-2-ил)фенол (СР 47,497) и его гомологи), а также прочие соединения, в молекулах которых отсутствуют одинаковые функциональные группы (сальвинорин А, этхлорвинол, 1-фенил-2-пропанон, гамма- оксимасляная кислота и ее соли).

Внутри предложенных подгрупп, НС и ПВ могут отличаться между собой не только за счет пространственной и оптической изомерии, а также количества атомов углерода в углеводородных цепочках гомологов, но и наличия различных кислород- и галоген-содержащих функциональных групп. В единичных случаях в молекулах НС и ПВ встречаются функциональные группы, содержащие атом серы (2,5-диметокси-4-N-пропилтиофенэтиламин (2С-Т-7), тианептин) или фосфора (псилоцибин).

Вместе с этим более 5 лет в России, как и во всем мире, не теряет своей актуальности проблема распространения новых психоактивных веществ. Суть проблемы заключается в активном распространении среди населения в корыстных целях заменителей наркотиков, которые являются новыми неизученными веществами, не включенными в Перечень НС и ПВ, и поэтому, не подпадающими по действие «антинаркотических» статей Уголовного кодекса РФ. После запрещения новых психоактивных веществ, распространители производят их замену на еще более новые и абсолютно неизученные психоактивные вещества, после чего все описанные обстоятельства повторяются. Так, за последние 6 лет наиболее «строгий» Список 1 Перечня НС и ПВ увеличился на 118 индивидуальных соединений без учета их возможных производных, но проблему распространения новых психоактивных веществ это не решило. В тоже время, по официальным данным ФСКН России, в I квартале 2014 года в нашей стране количество лиц, регулярно и эпизодически потребляющих наркотики, оценивалось в 8 млн. человек (порядка 5,6 % населения), из которых около 3 млн. – активные наркопотребители (2 % населения) [48].

Решение данной социально-правовой проблемы может быть связано с отнесением новых не запрещенных психоактивных веществ к категории аналогов наркотических средств или психотропных веществ, незаконный оборот которых также подпадает под действие ст.ст. 228 и 228.1 УК РФ [49] и не требует изменений в существующем законодательстве. Федеральный закон от 8 января 1998 г. № 3-ФЗ "О наркотических средствах и психотропных веществах" определяет, что «аналоги наркотических средств и психотропных веществ - запрещенные для оборота в Российской Федерации вещества синтетического или естественного происхождения, не включенные в Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, химическая структура и свойства которых сходны с химической структурой и со свойствами наркотических средств и психотропных веществ, психоактивное действие которых они воспроизводят» [50]. Однако сегодня такой

подход применяется редко по причине отсутствия законных оснований для отнесения какого-либо нового вещества к категории аналогов наркотических средств или психотропных веществ, что порождает безнаказанность для распространителей. В тоже время не вызывает сомнений утверждение, что химическое и пространственное строение вещества определяет наличие у него биологической активности [51]. В настоящее время имеется огромное количество экспериментальных данных, характеризующих психоактивные свойства множества индивидуальных органических вещества, что позволяет на основании химической структуры органического соединения с высокой вероятностью прогнозировать его психоактивное действие на организм человека. Учитывая сказанное выше можно утверждать, что существующие на сегодня НС и ПВ принадлежат к достаточно ограниченному количеству классов органических соединений, психоактивные свойства которых подробно изучены, что позволяет давать надежные прогнозы относительно психоактивного действия их возможных структурных аналогов.

Кроме НС и ПВ распространенными объектами криминалистики являются прекурсоры НС и ПВ, круг которых четко ограничен рамками указанного ранее Постановления Правительства РФ от 30 июня 1998 г. № 681 [45]. Прекурсоры НС и ПВ представлены 67 органическими соединениями различных классов (включая их всевозможные соли) и только тремя неорганическими веществами (перманганат калия, серная и соляная кислоты). При этом нижняя граница концентраций таких веществ в различных смесях имеет строго определенное значение для каждого наименования.

Круг сильнодействующих и ядовитых веществ в Российской Федерации строго очерчивает действующая редакция Постановления Правительства РФ от 29 декабря 2007 г. № 964 [52]. Таким образом, к сильнодействующим веществам относятся 66 органических биологически-активных соединений разных классов, большинство из которых является лекарственными средствами, а также одним наименованием грибов (спорынья) и одним веществом растительного

происхождения - перец опьяняющий (кава-кава). Кроме индивидуальных органических веществ к сильнодействующим веществам относятся и их всевозможные соли, изомеры, а также сложные эфиры. К ядовитым веществам относятся 36 индивидуальных и смесевых органических и неорганических веществ, а также сложные смеси животного и растительного происхождения (например, экстракт чилибухи, змеиный или пчелиный яды).

### **1.2.2. Горюче-смазочные материалы**

Горюче-смазочные материалы (ГСМ) являются распространенными объектами контроля в криминалистике. С химической точки зрения горюче-смазочные материалы можно охарактеризовать, как многокомпонентные смеси углеводородов алифатического, ароматического и нафтенового строения, имеющие определенное молекулярно-массовое распределение и полученные в результате переработки нефти и нефтяных газов. Ассортимент ГСМ в настоящее время очень широк и достигает нескольких сотен наименований, но в криминалистике наиболее распространены две большие группы товарных нефтепродуктов для автотранспортной техники – топлива и смазочные материалы [53]. Кроме этого в последнее время все чаще объектами контроля становятся товарная нефть и широкие фракции углеводородов (ШФУ).

К топливам относятся светлые нефтепродукты, выкипающие при температуре до 400 °С. Фракцию нефти, выкипающую в диапазоне температур 30-205 °С, называют бензиновой; 120-240 °С – лигроиновой; 150-315 °С – керосиновой; 150-360 °С – дизельной; 230-400 °С – газойлевой и 300-400 °С – солярной. Кроме прямогонных фракций нефтяные топлива могут содержать продукты глубокой переработки нефти, а также различные добавки, обеспечивающие им необходимые эксплуатационные свойства. Основными видами светлых нефтепродуктов являются уайт-спирит, керосин осветительный, топливо для реактивных двигателей и дизельное топливо [54].

Смазочные материалы представляют собой жидкие (масла) и мазеобразные (смазки) продукты переработки нефти или химического синтеза, а в отдельных случаях – смол каменного угля, сланца, торфа, растительного материала. Смазочные материалы часто содержат присадки, придающие им необходимые эксплуатационные свойства. Классификация смазочных материалов, как и других нефтепродуктов, основывается на области их применения. Чаще всего объектами контроля в криминалистике становятся моторные и трансмиссионные масла, а также пластические (консистентные) смазки [55].

Распространенным объектом в криминалистике являются нефтепродукты, измененные в результате испарения при различных температурных режимах. При этом в нефтепродукте происходит понижение концентраций компонентов с меньшими молекулярными массами и концентрирование высокомолекулярных компонентов. В зависимости от температуры процесса испарения и присутствия кислорода воздуха, часть углеводородов может подвергаться деструкции и окислению. В связи с этим, важное значение для контроля измененных нефтепродуктов имеют серосодержащие органические соединения [56], конденсированные арены и их алкилпроизводные [57].

### **1.2.3. Высокомолекулярные соединения**

Из всего разнообразия высокомолекулярных соединений (ВМС) объектами контроля в криминалистике являются в основном органические продукты синтетического происхождения, выпускаемые промышленностью. По целевому назначению типичные объекты, содержащие ВМС, можно разделить на органические полимерные пленки [58], пластмассовые изделия [59], покрытия [60], клеи, резины [61], а также синтетические волокна [62].

Пластические массы представляют собой сложные по составу системы на основе природных или синтетических полимеров, способные при нагреве размягчаться, а под давлением принимать заданную форму и устойчиво сохранять

ее после охлаждения. Простые пластмассы состоят из одних полимеров (без добавок). Сложные пластмассы, кроме полимеров, могут включать следующие добавки: наполнители, пластификаторы, красители и пигменты, отвердители, катализаторы, стабилизаторы, ингибиторы, антистатика и т.д. Состав компонентов, их сочетание и количественное соотношение могут изменяться у пластмасс в широких пределах. Наполнители в пластмассах могут содержаться в количестве до 95%. По структуре наполнители бывают порошкообразными, волокнистыми и листовыми – ткаными и неткаными. Из органических дисперсных наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, а из неорганических – технический углерод, мел, каолин, диоксид кремния. Наиболее распространенными волокнистыми наполнителями являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные волокна и синтетические волокна. Основным компонентом пластмасс являются полимеры, представляющие собой высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из нескольких тысяч мономерных звеньев. Полимеры получают синтезом низкомолекулярных веществ методами полимеризации или поликонденсации. Элементный состав продукта полимеризации не отличается от состава исходных веществ. Макромолекулы полимеров могут состоять из одинаковых или разнородных по химическому составу мономеров, последние из которых называются сополимерами. В зависимости от полимера пластмассы разделяют на фенолформальдегидные, эпоксидные, полиамидные, полиуретановые, стирольные и др. [63].

Среди полимерных клеев, встречающихся в качестве объектов контроля в криминалистике [64], можно выделить следующие группы:

- клей на основе крахмала;
- клеи-расплавы;
- каучуковый клей;
- целлюлозный клей;

- поливинилакрилатная эмульсия;
- цианакрилатный клей;
- клей на основе протеина;
- уретановый клей;
- акриловый клей;
- эпоксидный клей;
- фенольный клей;
- силиконовый клей;
- бисмалеимидный клей;
- полиимидный клей [65].

Клеи часто относят к материалам документов, которые подробно рассматриваются ниже.

Резины представляют собой продукт вулканизации смеси каучука с серой и другими добавками. Каучуки по своему происхождению бывают естественными и искусственными. Из искусственных (синтетических) каучуков можно выделить: синтетический бутадиеновый (СКБ), бутадиенстирольный (СКС), изопреновый (СКИ), хлорпреновый, бутадиеннитрильный (СКН), полисульфидный, полисилоксановый, фторсодержащий, полиуретановый. Кроме каучука в состав резин могут входить следующие компоненты:

- 1) вулканизирующие вещества, основным из которых является молотая сера (1-3%), реже пероксиды;
- 2) антиоксиданты, в качестве которых применяют ароматические амины и диамины, воск, парафин и др.;
- 3) пластификаторы, в качестве которых применяют сосновую смолу, стеарин, парафин, канифоль, мазут, гудрон;

4) активные и неактивные наполнители, в качестве которых применяют сажу, цинковые белила, каолин, мел, тальк и др.;

5) красители (минеральные или органические), в качестве которых применяют охру, ультрамарин и др.

Синтетические волокна по химическому составу подразделяют на карбоцепные и гетероцепные. Карбоцепные волокна представлены полиакрилонитрильными, поливинилхлоридными, полиолефиновыми, поливинилспиртовыми, фторсодержащими и поливинилиденхлоридными. Гетероцепные волокна представлены полиформальдегидными, поликарбонатными, ароматическими и алифатическими полиамидными, полиэфирными, полиуретановыми и полигетероциклическими [66].

На химический состав и физические свойства синтетического волокна оказывают значительное влияние основные технологические стадии его производства:

- перевод исходного полимера в жидкое состояние растворением в органическом растворителе для получения прядильного раствора или нагреванием термопластичного полимера для получения прядильного расплава;

- введение специальных добавок (пигментов, матирующих веществ);

- продавливание через фильеры, в результате чего волокно приобретает определенную толщину, профиль и продольное строение волокна.

- матирование волокон обдуванием их струей специального абразивного порошка;

- высушивание и термофиксация (придание определенной ориентации макромолекул) волокна.

#### **1.2.4. Металлы и сплавы**

Эту группу объектов контроля в криминалистике составляют сплавы черных и цветных металлов [67]. Все металлы условно делятся на черные и цветные. К черным металлам относятся железо, кобальт, никель, марганец, а также тугоплавкие (титан, ванадий, хром и др.), урановые, редкоземельные и щелочные [63]. Сплавы железа могут быть разделены на чугуны (содержат более 2,14% углерода) и стали (менее 2,14% углерода) [68]. Стали по химическому составу делятся на углеродистые и легированные. Углеродистые стали в зависимости от содержания углерода подразделяются на низкоуглеродистые (до 0,25% С), среднеуглеродистые (0,3-0,55% С) и высокоуглеродистые (0,6-0,85% С). Легированные стали по содержанию одного или нескольких легирующих элементов делятся на низколегированные (до 2,5%), легированные (от 2,5% до 10%) и высоколегированные (более 10%). Кроме этого стали подразделяют по качеству, определяемому в основном содержанием серы, фосфора и неметаллических включений [63].

Наиболее часто из тяжелых цветных металлов объектами контроля в криминалистике становятся сплавы меди, свинца, никеля и цинка, из легких цветных металлов – сплавы алюминия (реже магния и титана), из благородных цветных металлов – сплавы золота, серебра и платины, из малых цветных металлов – ртуть [69-72].

#### **1.2.5. Силикатные материалы**

Среди типичных объектов контроля в криминалистике силикатные материалы представлены стеклом, керамикой, силикатным клеем (жидким стеклом), строительными и вяжущими материалами [73, 74].

В зависимости от области применения в химический состав стекла, кроме оксида кремния, могут входить оксиды бора, фосфора, щелочных, щелочноземельных металлов, а также свинца и алюминия. В стекле основными из оксидов являются диоксид кремния, оксид фосфора и оксид бора, в связи с чем

стекла, образованные этими оксидами называют силикатными, фосфатными и боратными. К силикатным стеклам относится подавляющее большинство промышленных стекол: строительное, техническое, тарное, сортовое и преобладающая часть стекол всех остальных групп. Из вспомогательных сырьевых материалов при получении стекла применяют красители (оксиды металлов, соединения селена, меди, серебра, фосфорно-кислые соли кальция, аммония и др.), обесцвечиватели (оксиды никеля и кобальта, селен, соединения марганца и др.), осветлители (триоксид мышьяка, селитру, соли аммония) и ускорители (соединения фтора, бора, хлора, фосфора и др.) [75].

Керамические материалы обладают различными свойствами, которые зависят от химического состава исходного сырья, методов его переработки и условий обжига. По структуре различают керамические материалы с пористым и со спекшимся черепком. Сырьевую массу для изготовления керамических изделий обычно составляют глинистые материалы. Химический состав глин может колебаться в широких пределах. Основным компонентом глин является кремнезем  $\text{SiO}_2$ ; глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вместе с оксидом титана  $\text{TiO}_2$ ; оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вместе с закисью железа  $\text{FeO}$ ; оксид кальция  $\text{CaO}$ ; оксид магния  $\text{MgO}$  и оксиды натрия и калия. Кроме этого для изготовления керамических материалов кроме глин используются непластические сырьевые материалы и добавки: кварцевый песок, шамот, дегидратированную глину, стеклобой, полевые шпаты, железосодержащие материалы, мел, доломит, тальк, фосфорный шлак, золу, торф, отходы углеобогатительных фабрик, древесные опилки, бурые угли и др. [76].

Вязущие материалы классифицируют по химическому составу на известковые, магнезиальные, силикатные, фосфатные и др., а по вещественному составу – на гипсовые, шлаковые, портландцементные и др. Строительный гипс состоит в основном из  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Строительная известь кроме оксида кальция содержит некоторые количества оксидов кремния (III), алюминия и железа (III). Портландцемент получают путем совместного тонкого измельчения портландцементного клинкера с гипсом и минеральными добавками. Химический

состав портландцементного клинкера находится в следующих пределах, %: CaO – 63...66; SiO<sub>2</sub> – 21...24; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4...8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2...4; MgO – 0,5-5; SiO<sub>3</sub> – 0,3...1; Na<sub>2</sub>O+ K<sub>2</sub>O – 0,4...1; TiO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O – 0,2...0,5. Шлаковые вяжущие материалы получают на основе металлургических, топливных и электротермофосфорных шлаков, которые у большинства заводов России в основном состоят из SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO [75].

Из строительных минеральных материалов для криминалистики наибольший интерес представляют асбестоцементные изделия, бетоны и строительные растворы. Асбестоцементные изделия получают в результате затвердевания хризотил-асбеста, цемента и воды. По химическому составу хризотил-асбест представляет собой гидросиликат магния 3MgO•2SiO<sub>2</sub>•2 H<sub>2</sub>O. Для изготовления бетона в качестве активных составных частей чаще всего применяют портландцементы и воду, а в качестве заполнителя – песок, гравий и щебень [75].

### 1.2.6. Взрывчатые вещества

Взрывчатые вещества (ВВ) в последнее время все чаще становятся объектами контроля в криминалистике. По компонентному составу ВВ можно разделить на индивидуальные и смесевые, по детонационной стойкости – на инициирующие и бризантные, по способу изготовления – на промышленные и самодельные, по области применения – на военного и хозяйственного назначения. Инициирующие ВВ, входящие в основном в состав средств взрывания различного вида, из-за своей высокой чувствительности и взрывоопасности редко исследуются методами контроля в нативном виде. Поэтому, чаще всего в криминалистике приходится осуществлять контроль бризантных ВВ, из которых большинство представляет собой неустойчивые химические системы, способные под влиянием внешних воздействий к быстрым экзотермическим превращениям, сопровождающимся разрывом межмолекулярных связей и рекомбинацией

свободных атомов или ионов в термодинамически неустойчивые продукты. Неустойчивость ВВ обусловлена присутствием в их молекулах эксплозифорных атомных группировок:

$C\equiv C$  – присутствует в производных ацетилена;

$N-X$  – в галоидных соединениях азота;

$N=N$  – в азидах, diaзосоединениях, тетразолах;

$N=C$  – в солях гремучей кислоты или фульминатах;

$N=O$  – в нитратах и нитросоединениях;

$O-O$  – в перекисях и озонидах;

$O-Cl$  – в хлоратах и перхлоратах [77].

Индивидуальные бризантные ВВ представлены тремя классами органических соединений: полинитроароматическими (тротил, тетрил, динитронафталин, тринитроксилол и др.), нитраминами (гексоген и октоген) и нитроэфирами (нитроцеллюлоза, пентаэритриттетранитрат (ТЭН) и нитроглицерин) [78]. Смесевые ВВ состоят по меньшей мере из двух химически не связанных между собой компонентов. В тоже время при относительно малом разнообразии видов индивидуальных взрывчатых веществ, промышленностью производится широкий ассортимент зарядов гетерогенных взрывчатых веществ, которые могут отличаться между собой как качественным, так и количественным химическим составом. К смешевым ВВ относятся динамиты (основные компоненты нитроглицерин и коллоксилин), черный (дымный) порох, сплавы тротила с гексогеном, механические смеси гексогена или октогена с пластифицирующими и армирующими добавками, а также пластические смеси на основе ТЭНа, гексогена и других ВВ. Кроме этого частыми объектами контроля в криминалистике являются аммониты и аммотолы, представляющие смеси аммиачной селитры с тротилом.

Из самодельных ВВ объектами контроля в криминалистике становятся в основном пиротехнические составы, которые по своему химическому составу являются типичными твердыми топливами, изготавливаемые в виде смесей неорганических окислителей, горючих и связующих компонентов [77].

### **1.2.7. Лакокрасочные материалы и покрытия**

Лакокрасочные покрытия представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из пленкообразователей, пигментов, наполнителей, растворителей и других компонентов, обеспечивающих технологические и функциональные свойства покрытий [79].

Основу лакокрасочных покрытий составляют полимерные пленки преимущественно органической природы. Химическая классификация лакокрасочных покрытий основывается на природе пленкообразующего вещества лакокрасочного материала (состава), из которого оно изготовлено. Так, выделяют эпоксидные, полиакрилатные, кремнийорганические, масляные и другие покрытия. По строению лакокрасочные покрытия подразделяются на одно- и многослойные; последние, в свою очередь, могут быть однородными и разнородными, т.е. изготовленными из одного или из разных по химической природе лакокрасочных материалов [80].

Основная масса лакокрасочных материалов, являющихся объектами контроля в криминалистике, по своему назначению может быть условно разделена на следующие группы:

- лакокрасочные материалы для окраски транспортных средств (наземных, воздушных и водных), приборов и аппаратов (лаки, порошковые краски, эмали, грунтовки и шпатлевки);

- строительные (в том числе бытовые) краски и лакокрасочные материалы (масляных, порошковые и вододисперсионные краски, шпатлевки, замазки и мастики);

- художественные краски (грунтовки, масляные краски, акварели и гуаши).

Художественные краски так же часто относят к экспертизе материалов документов [81].

### **1.2.8. Материалы документов**

Материалы документов являются одной из наиболее обширных групп объектов контроля в криминалистике и включают в себя:

- материалы письма в штрихах и емкостях;

- документы и изделия из бумаги и картона;

- вспомогательные материалы (клеи, корректирующие вещества, материалы для скрепления частей документов (нитки, скрепки), а также травящие и смывающие).

Ассортимент современных материалов письма представлен следующими основными наименованиями:

- чернила для письма, представляющие собой водные растворы органических красителей с загустителями (глицерин и др.) и антисептиками (фенол и др.);

- чернила для фломастеров, которые представляют собой водно-гликолевые, спиртовые или углеводородные растворы органических красителей;

- пасты для шариковых ручек, являющиеся смесью жирорастворимых красителей, смол, высококипящих растворителей гликолей (фенилгликоль, пропиленгликоль) и добавок;

- тушь, представляющую собой композицию на основе сажи (черная) или органических красителей (цветная) в водно-щелочном растворе казеина или шеллака с добавлением антисептиков и веществ, улучшающих чертежные свойства;

- штемпельная краска, которая фактически является чернилами с большим содержанием загустителей, а в некоторых случаях и специальных добавок, обеспечивающих защиту документов от подделки;

- краска для копировальной бумаги, состоящая из сажи, жирорастворимых красителей, лака, органических и неорганических пигментов;

- карандаши, которые по химическому составу делятся на графитные (состоят на 40-80% из графита, на 20-60% глины, небольших количеств связующего жирового вещества (крахмал, воск, стеариновую кислоту) и в некоторых случаях добавок 5-10% сажи или угля), копировальные (состоят 15-30% графита, 15-30% органических водорастворимых красителей, связующего (аппаратин), цветные (состоят из смол, связующих, 60-90% наполнителей (тальк, каолин, диоксид кремния), 10-15% жировых веществ (стеарин, воск, мыло, парафин и др.), органических и неорганических красителей);

- краски, которые делятся на полиграфические (коллоидные растворы органических и неорганических красителей в связующем веществе (системы из пленкообразующих компонентов - полимеры, смолы и растворителей - растительные и нефтяные масла) с добавками, регулирующими вязкость, липкость, и скорость процесса высыхания), художественные (красители разной природы и связующие вещества (льняное масло, водные растворы растительных клеев, природные смолы и др.); в зависимости от состава различают акварель (краска с клеем, легко растворимая в воде), гуашь (краска растертая в воде с клеем с добавлением белил), темпера (связующим веществом является эмульсия: натуральная – целое яйцо, желток; искусственная - водный раствор клея с маслом

и др.), масляные краски (на основе олиф - пленкообразующих веществ на основе растительных масел или алкидных смол) и др.;

- электрофотографические порошки (тонеры), состоящие из 3-10% частиц пигмента (сажи с добавлением органических красителей) размером от 3 до 40 мкм, диспергированных в электроизолирующем связующем (легкоплавкие смолы - фенолформальдегидная, эпоксидная и др.);

- жидкий проявитель (красители в легко испаряющейся электроизолирующей жидкости (уайт-спирит, толуол и др.)).

Бумага, это материал в виде тонкого листа, состоящий в основном из предварительно размолотых растительных волокон, беспорядочно переплетенных и связанных между собой силами поверхностного сцепления. В настоящее время в качестве сырья для производства бумаги используют древесину хвойных и лиственных пород, стебли однолетних растений, лубяные волокна (конопля, джут), отходы хлопкового производства, тряпичную массу, макулатуру, искусственные и синтетические волокна. При этом измельченные обрезки текстиля используют в качестве сырья для бумаги, предназначенной только для изготовления денежных купюр и особо важных документов. Кроме того, в бумажную массу для придания бумаге заданных свойств, вводят:

- проклеивающие вещества (крахмал, латекс, парафин, канифоль животный клей и др.);

- минеральные наполнители (каолин, гипс, тальк, мел и др.);

- неорганические пигменты (охра, хромовые красители, ультрамарин) и органические красители (метиленовый голубой, аурамин и др.);

- отбеливатели (диоксид титана, карбонат кальция, сульфат пинка), подсинивающие вещества (ультрамарин), оптические отбеливатели (органические люминофоры);

- синтетические вещества (полиэтилен, ацетат и нитрат целлюлозы, и др.), придающие бумаге устойчивость к воде, жиру, кислотам, щелочам.

Клеи, под которыми подразумеваются природные или синтетические вещества, применяемые для соединения различных материалов за счет межмолекулярных взаимодействий клеевой пленки со склеиваемыми поверхностями. Клеи различают:

- по происхождению (животные, растительные, минеральные, искусственные, смешанные);

- по составу (белковые (казеиновый и др.), полисахаридные (декстриновый, крахмальный), на основе растительных смол и камедей (каучук, гуттаперча и др.), на основе жидкого стекла, синтетических смол и смешанного типа;

- по назначению (канцелярский, столярный, универсальный, для обоев, для дерева, для стекла и керамики, для конструкций и др.).

Покровные переплетные материалы делятся по материалу основы на кожаный, тканевый, нетканый, бумажный и дублированный. Они могут иметь покрытие из окрашенного грунта и нитроцеллюлозного или полиамидного лака.

В качестве травящих веществ чаще всего используются сильные окислители: перманганат калия, хлорная вода, хлорная известь, хлорамины, гипохлорит натрия или калия, перекись водорода, персульфаты аммония, сернистые соединения, органические кислоты (щавелевая, лимонная, уксусная и др.), минеральные кислоты и щелочи, а также средства бытовой химии (отбеливатели и пятновыводители, моющие средства) [81].

### **1.2.9. Спиртосодержащие жидкости и пищевые продукты**

Эта группа объектов контроля в криминалистике также достаточно обширна. В данном случае под спиртосодержащими жидкостями

подразумеваются спиртные напитки, которые по способу изготовления классифицируются на:

- кустарные (браги, самогоны, вина, пиво, квас);
- промышленные (спирты, водки, вина, коньяки, ликероводочные изделия (настойки, наливки, ликеры, бальзамы и др.).

По содержанию этанола из спиртосодержащих жидкостей выделяют слабоалкогольные (менее 9%), алкогольные (9-18%) и крепкие (более 18%).

Химический состав спиртосодержащих жидкостей зависит как от их рецептуры, так и от сырья, из которого был получен этиловый спирт. В настоящее время различают:

- этиловый спирт-сырец (из зерен, картофеля и другого пищевого сырья, содержащего крахмал или сахар (крепость 88%);
- этиловый технический (марка А - из гидролизных субстратов, марка В - из щелоков сульфидно-целлюлозного производства;
- этиловый коньячный (из виноматериалов).

В результате дальнейшей ректификации из спирта-сырца получают спирт ректифицированный пищевой, который в свою очередь делится на «Люкс» (из зерна), «Экстра» (из зерна и картофеля), «Высшей очистки» и «Первого сорта» (из сахара, сахарной свеклы, сахарного тростника). Из этилового технического получают этиловый ректифицированный технический.

Среди спиртных напитков заводского изготовления выделяют:

- водки (пищевой спирт и умягченная вода с добавками);
- бренди (перегнанное вино, полученное из различного растительного материала);

- ликероводочные изделия (настойки, ликеры, наливки, бальзамы и др., получаемые путем переработки плодово-ягодного и ароматического растительного сырья с добавлением сахарного сиропа, эфирных масел, виноградных вин, коньяков, лимонной кислоты и других пищевых продуктов, а также спирта и воды);

- горькие настойки (ром, виски, джин); ром получают разбавлением ромового спирта (из отходов сахарного тростника) водой с добавлением жженого сахара и выдерживают продолжительное время в дубовых бочках; виски получают из ржи, кукурузы и ячменного солода с последующем выдерживанием в дубовых обожженных бочках в течение нескольких лет; джин получают купажированием спирта (из ржи), можжевельной ягоды или эфирных масел можжевельника и воды;

- ликеры, представляющие собой смесь спирта, сахарного сиропа и фруктовых или растительных эссенций (соков), крепостью от 20 до 45% и содержанием сахара от 25 до 60%, выдержанную в дубовых бочках, что отличает их от наливок;

- бальзамы, являющиеся спиртовыми настоями трав;

- коньяк, приготавливаемый из выдержанного в дубовых бочках коньячного спирта, воды и сахара, а также специальных ароматических добавок.

- вина, получаемые в результате спиртового брожения плодово-ягодного сырья (виноградные и плодово-ягодные); сортовые (из одного сорта винограда) и купажные; натуральные (крепостью до 15%) и крепленые; ординарные (молодые), марочные (выдержка не менее 1,5 лет), коллекционные (дополнительно стареют в бутылках не менее 3 лет); ароматизированные; игристые; шипучие, тихие; белые, розовые, красные;

- самогон (содержит спирта более 18% об., получают перегонкой любых спиртосодержащих жидкостей, приготовленных из различного углеводсодержащего сырья);

- брага (содержит спирта менее 18% об., получают сбраживанием любого углеводсодержащего сырья);

- пиво и квас, которые отличаются по исходному сырью и технологии, позволяющей после окончания брожения получить крепость для пива не более 7% и для кваса не более 2% [81].

В настоящее время пищевые продукты, в отличие от спиртосодержащих жидкостей, становятся объектами контроля в криминалистике значительно реже. Если в эпоху СССР, объектами криминалистической экспертизы пищевых продуктов часто становилась продукция предприятий общественного питания, для которой определялось соответствие нормам вложения или установление факта замены более ценных компонентов продукции менее ценными, то сейчас объектами этого вида экспертизы в основном становятся крупные партии пищевых продуктов, которые являются вещественными доказательствами по делам о мошенничестве или реализации продукции, опасной для жизни и здоровья человека. Такими объектами могут быть зерновое сырье и мука, масличное сырье, крахмал и крахмалопродукты, сахар, молочные продукты, вода, пищевые и биологически активные добавки. При этом биологически активные добавки по разным причинам в последние годы все чаще становятся объектами контроля в криминалистике. Основными составными частями пищевых продуктов являются: белки, липиды, углеводы, витамины, минеральные вещества, вода, макроэлементы, микроэлементы и ультрамикроэлементы [82].

### 1.2.10. Продукты выстрела

Продукты выстрела можно отнести к довольно узкой группе объектов контроля, которая имеет очень важное значение для криминалистики. Продукты выстрела, отлагающиеся в канале ствола оружия, на боеприпасах, пораженном объекте и других элементах окружающей обстановки на месте происшествия, образуются в результате разложения компонентов снаряжения патронов и взаимодействия снаряда со стволом оружия. Они представляют собой остатки непрореагировавшего пороха, вещества, образующиеся от сгорания порохового заряда, взрыва инициирующего вещества, частицы материала капсюля, гильзы, снаряда и ствола оружия, следы оружейной смазки. За исключением несгоревших и частично сгоревших порошинок, а также оружейной смазки продукты выстрела являются, как правило, неорганическими веществами. В состав продуктов выстрела входит целый ряд металлов и металлоидов.

По происхождению, динамике выделения и отложения следы металлов можно разделить на две основные группы:

1. Следы металлов, которые несет на своей поверхности пуля, т.е. частицы, прилипшие к стенкам канала ствола оружия при предшествующих выстрелах, частицы оболочки и сердечника пули.

2. Следы металлов, которые несет поток газа; в свою очередь, они подразделяются на подгруппы:

- следы металлов от сгорания инициирующего вещества и пороха;
- следы металлов от температурного воздействия на снаряд;
- следы металлов от трения пули о стенки канала ствола оружия [83].

В нашей стране наиболее широко используются капсюли-воспламенители с оржавляющим и неоржавляющим составом инициирующего взрывчатого вещества. В оржавляющий состав входят: гремучая ртуть –  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  в

количестве 16-50%, бертолетова соль –  $\text{KClO}_3$  (25-37%) и антимоний –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (25-55%). Масса заряда составляет примерно 0,02-0,03 г. При взрывчатом разложении оржавляющего состава твердыми продуктами являются металлическая ртуть, а также оксид сурьмы и хлористый калий. В связи с тем, что ртуть является легколетучим элементом, то существует мнение о сравнительно коротком периоде времени (нескольких часов) её полного испарения с поверхности объекта-носителя. В неоржавляющий капсюльный состав входят следующие компоненты: тринитрорезоцинат свинца (ТНРС) –  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{PbO}_2$  - 29-35%, тетразен -  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}$  – 2-4%, азотнокислый барий –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  – 39-45%, двуокись свинца –  $\text{PbO}_2$  – 3-7%, шеллак – 0,09-0,11%, а также антимоний и алюминиевая пудра –  $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Al}$  – 6-8%. В таких продуктах выстрела будут присутствовать  $\text{BaO}$  (на воздухе карбонизируется), а также в значительно меньшем количестве  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Существующие в настоящее время пороха можно разделить на две группы. Пороха - механические смеси, к числу которых относится дымный порох, состоящий из окислителя (калиевой селитры –  $\text{KNO}_3$  – 75%), связующего, горючего (серы – 10%) и горючего (древесного угля – 15%). Пороха коллоидного типа - нитроцеллюлозные (бездымные) пороха: пироксилины (содержание азота более 12%) и коллоксилины (менее 12%). Основу пироксилинового пороха составляет пироксилин, кроме того в него вводят стабилизаторы (дифениламин, централиты), флегматизаторы. При горении бездымных порохов образуются преимущественно газообразные продукты, такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. Кроме того, в продуктах сгорания порохов присутствуют окислы азота, образующиеся при их неполном сгорании. Количество твердых продуктов сгорания мало. Зольный остаток составляет примерно 0,5% сгоревшего пороха. Среди продуктов сгорания бездымного пороха присутствует дифениламин.

Кроме этого в продуктах выстрела могут присутствовать следующие металлы: Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, W, Al. Использование трассирующих или зажигательных пуль приводит к появлению в составе продуктов выстрела

дополнительных элементов, таких как Ba, Sr, Mg, Na. В случае применения в качестве воспламеняющего состава зажигательной массы спичечных головок в продуктах выстрела содержатся Mn, Cr, Zn и др. На характер отложения продуктов выстрела на руках и одежде стрелявшего влияет множество различных факторов, таких как тип использованного оружия и боеприпасов, положение стрелка, условия в которых был произведен выстрел, особенности одежды, различные загрязнения и прочее [84].

### **1.3. Инструментальные методы контроля материалов, веществ и изделий в криминалистике**

Информация о применении в криминалистике инструментальных (физико-химических) методов контроля материалов, веществ и изделий появилась в первой половине XX-го века [85]. Развитие инструментальных методов повысило интерес к данному направлению контроля и значительно расширило возможности криминалистики. Изначально объектами контроля выступали токсичные, запрещенные, опасные или ценные материалы, вещества и изделия из них [86]. Однако, постепенно возрастал интерес и к изделиям широкого хозяйственно-бытового назначения, которые могли являться «спутниками» объектов, происхождение которых требовалось установить и «немым свидетелем» событий, обстоятельства которых требовали объяснения. Кроме этого, все чаще вставал вопрос об источнике происхождения (производства) некоторых товаров народного потребления, выпускаемых большими тиражами с использованием известных товарных знаков. Поскольку такие предметы зачастую являются изделиями и материалами массового производства, выявить индивидуализирующие признаки конкретного объекта не представляется возможным (исключение составляют случаи, когда сравниваемые объекты имеют общие границы разделения). В таких случаях приходится основываться на контроле состава материалов и решать вопрос об установлении общего источника

происхождения объектов, однотипности условий и технологии их изготовления, хранения или эксплуатации [87]. Как правило, при выборе метода контроля вещества или материала решающим фактором является его химический состав, изучение которого является необходимым элементом, предшествующим разработке методики [88].

В настоящее время для решения криминалистических задач нашло применение большое количество инструментальных методов контроля веществ, материалов и изделий, которые можно разделить на хроматографические, спектральные и электрохимические. При этом для обеспечения надежности анализа, идентификацию индивидуальных веществ на практике принято выполнять двумя независимыми методами контроля, а для многокомпонентных смесей обычно бывает достаточно одного метода. Многие физико-химические методы анализа за последнее время получили новое более эффективное, универсальное и компактное аппаратное оформление [89].

В криминалистике, как в других областях контроля веществ и материалов, большое внимание уделяется разработке новых методов сбора проб и их подготовки, размеры которых бывает часто ограничены [90]. Так, для сбора загрязнений с различных поверхностей с целью их дальнейшего контроля предложен новый способ, который основан на применении пленок, образующихся при распылении специальных реагентов на обследуемую поверхность и способных легко сниматься [91]. Для предварительного выделения и концентрирования аналитов из объектов криминалистики перед их масс-спектрометрическим определением активно развивается метод твердофазной микроэкстракции из газовой или жидкой фазы. Этот метод очень прост, отличается высокой эффективностью и не связан с применением органических растворителей. Часто он используется в сочетании с методами газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза [92]. В некоторых случаях может оказаться эффективным метод многократной последовательной твердофазной микроэкстракции определяемых

компонентов из одной и той же пробы [93]. Кроме этого в области контроля объектов криминалистики получил развитие золь-гель метод твердофазной экстракции на волокнах, покрытых жидкостью (полимером). Данный метод не требует растворителей, быстр, экономичен. После экстракции сорбенты с помощью шприца переносят в аналитический прибор для десорбции и контроля аналита [94].

Еще один метод пробоподготовки основан на сорбционном извлечении аналитов, которые извлекаются в полимерное покрытие магнитного перемешивающего стержня. Извлечение контролируется коэффициентами распределения аналитов между полимерным покрытием и матрицей образца, а также фазовым отношением между полимерным покрытием и объемом образца. По сравнению с методом твердофазной микроэкстракции, за счет использования большего количества сорбирующей фазы можно получить очень высокую чувствительность [95]. Метод сорбционного извлечения перемешивающимся стержнем используют для концентрирования летучих и полуметучих органических соединений из водных и газообразных сред. После концентрирования перемешивающий стержень, покрытый слоем полисилоксана, удаляют, сорбированные соединения термически десорбируют и анализируют газовой хроматографией - масс-спектрометрией или десорбируют жидкостью и определяют жидкостной хроматографией. Десорбция жидкостью улучшает селективность [96].

Хроматографические методы контроля, как и прежде, остаются наиболее востребованными для решения задач криминалистики [97]. При этом стали внедряться в криминалистику сочетания хроматографических методов с атомно-эмиссионной спектроскопией [98], капиллярным электрофорезом [99], а также тонкослойной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [100]. Появляются сложные системы контроля, включающие в себя метод двумерной газовой хроматографии в сочетании с детектированием при помощи времяпролетной масс-спектрометрии [101]. Для облегчения процедуры

идентификации веществ все чаще применяются базы данных хроматографических и спектральных параметров. Идентификация веществ по БД освобождает аналитика от необходимости иметь и поддерживать обширную (и дорогостоящую) коллекцию сертифицированных стандартов, а также от необходимости калибровки хроматографа перед выполнением каждого анализа, как требуют того все "традиционные" методики [102].

Методы молекулярной спектроскопии получили развитие в области контроля микроскопических объектов криминалистики, таких как: смеси наркотических и лекарственных средств, лакокрасочных покрытий, материалов документов, полимерных материалов и др. Основные достоинства ИК- и КР-микроскопии заключаются в минимизации пробоподготовки, экспрессности контроля объектов сложного состава с размерами от нескольких микрон при полной автоматизации измерений. [103].

Развитие масс-спектрометрии при контроле объектов криминалистики направлено на сокращение стадии пробоподготовки, предшествующей стадии измерения аналитического сигнала. Для контроля различных органических соединений предложен метода масс-спектрометрии с термодесорбционной ионизацией, с помощью которого были получены масс-спектры некоторых взрывчатых веществ и запрещенных лекарственных препаратов в жидких и твердых материалах без их предварительной пробоподготовки [104]. Для быстрого скрининга и идентификации органических соединений в криминалистике так же разработан метод масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении, который обеспечивает прямой контроль с высокой пропускной способностью различных веществ на открытом воздухе с минимальной пробоподготовкой. [105].

Из спектральных методов контроля элементного состава наиболее активно внедряются в практику криминалистики масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [106-110]. Этот метод, в сочетании с лазерной

абляцией, показал свою эффективность при контроле стекла, красок чернил, бумажных документов, волокон, наркотиков, драгоценных камней, фарфора, кирпича, золота и серебра [111-113]. Для контроля объектов криминалистики методом времяпролетной масс-спектрометрии с ионизацией лазерной десорбцией с поверхности объекта предлагается использовать наноструктурированные материалы на основе металлов, кремния и углерода, что обеспечивает резкое повышение чувствительности и точности определений [114].

Кроме контроля элементов метод ИСП-МС позволяет проводить в объектах криминалистики контроль стабильных изотопов элементов H, C, N, O, S, Sr и Pb [115]. Это позволяет не только устанавливать или исключать для наркотических средств, взрывчатых веществ, продовольственного сырья, нефти и других объектов криминалистики общность по источнику происхождения, но и определять их географическую принадлежность. [116].

Благодаря прогрессу в контроле изотопного состава материалов и с целью нераспространения ядерного материала в современном мире начала развиваться такая новая научная деятельность, как ядерная криминалистика. [117]. В данном случае основным прибором контроля изотопного состава урана в обогащенных образцах урана без предварительной пробоподготовки является масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией. Методики, использующие этот метод, позволяют определять соотношение изотопов урана с атомной массой 235 и 238, по которому можно определить возраст исследуемого ядерного материала. [118]. Однако, для сравнения межлабораторных результатов контроля в международных  $\delta$ -шкалах необходимо соблюдать единство измерений определяемых изотопов [119]. Для этого была инициирована разработка международных протоколов, предназначенных для использования при определении в объектах криминалистики природных изотопов и следов элементов [120]. С целью достижения селективной атомизации аналита и упрощения пробоподготовки в методе ИСП-МС, а также в методах атомно-эмиссионной и

атомно-абсорбционной спектрометрии все чаще находит применение электротермическая атомизация в графитовой печи [121].

В настоящее время одним из наиболее распространенных методов контроля элементного состава материалов, веществ и изделий в криминалистики является рентгенофлуоресцентная спектроскопия, основным преимуществом которого является принадлежность к неразрушающим методам, а также минимальность или полное отсутствие пробоподготовки [122, 123]. В последнее десятилетие для экспрессного контроля элементного состава объектов криминалистики вне лаборатории стали применяться портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры [124]. Так же для метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии разработано приложение, позволяющее осуществлять контроль распределения элементов по глубине объекта криминалистики [125].

Как уже упоминалось выше, электрохимические методы, по сравнению с хроматографическими и спектральными, для контроля объектов криминалистики применяются сравнительно редко и особенно на постсоветском пространстве. Это, видимо, связано с массовым приобретением в 90-е и 2000-е годы всеми государственными судебно-экспертными учреждениями России хроматографических и спектральных приборов контроля ведущих мировых производителей. В тоже время не существует принципиальных барьеров, препятствующих применению электрохимических методов контроля в криминалистике, что подтверждается опытом множества зарубежных и некоторых отечественных научных групп. Для приборов электрохимического анализа, применяемых при решении задач криминалистики, постоянно появляются новые модификации рабочих электродов, что ведет к появлению нового методического обеспечения, которое в настоящее время позволяет определять в биологических объектах и лекарственных препаратах неорганические катионы и анионы с пределами обнаружения в диапазоне от  $0,5 \times 10^{-3}$  до  $1,9 \times 10^{-9}$  г/мл, а органические соединения, действующие на центральную нервную систему, до  $5,4 \times 10^{-11}$  моль/л [126].

В некоторых случаях для контроля сложных многокомпонентных смесей бывает достаточно получения за один цикл комбинации из нескольких аналитических сигналов, не все из которых могут быть отнесены к конкретным индивидуальным соединениям. Однако, такая «аналитическая картина» часто является надежной характеристикой материала, которую можно эффективно применять для идентификации объектов криминалистики. В хроматографии и спектрометрии такой метод идентификации называется методом «отпечатков пальцев», а в электрохимии – «электронным языком». Этот метод все чаще применяют при хроматографическом контроле растительного материала [127]. "Отпечатки пальцев", получаемые методом масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией и с ионизацией лазерной десорбцией нашли применение для экспрессной и универсальной классификации, определения фальсификатов и признаков старения у пищевых продуктов, косметических средств, нефтепродуктов и лекарственных средств [128]. В вольтамперометрии разработан метод анализа, основанный на обработке многомерных данных, полученных с использованием мультиэлектродных систем. Такая система предназначена для классификации и распознавания образов, что позволяет устанавливать идентичность между анализируемыми и стандартными растворами. При этом не обязательно определять каждый компонент раствора, а результатом анализа является интегральная оценка, т.е. "химический образ" раствора - его "отпечаток пальцев". Химические образы могут совпадать или не совпадать для различных растворов, вывод об идентичности или различии между ними делается с использованием методов хемометрики [129].

Кроме этого наблюдаются тенденции комплексного контроля материалов и веществ на основе сочетания различных приборов и систем для разделения и детектирования при решении задач криминалистики и безопасности - выявление и идентификация взрывчатых, отравляющих и др. веществ [130].

Далее будут рассмотрены особенности контроля отдельных, наиболее распространенных объектов криминалистики с применением инструментальных методов.

### **1.3.1. Наркотические средства, психотропные вещества и их прекурсоры, сильнодействующие и ядовитые вещества**

В криминалистике в течение нескольких десятилетий НС, ПВ и их прекурсоры, СВ и ЯВ являются наиболее распространенными объектами контроля, которые подлежат идентификации, определению или сопоставлению их состава. В последние годы круг объектов данной группы расширился более чем на 100 соединений, в основном за счет появления на рынке новых синтетических каннабимиметиков и катинонов [131]. При этом НС, ПВ, СВ и ЯВ могут входить в состав веществ и смесей природного и искусственного происхождения в широком спектре концентраций. Если для лекарственных средств и «уличных наркотиков» речь идет о концентрациях от десятков массовых процентов до  $1 \times 10^{-4} \%$  (мас.), то для объектов токсикологии чаще всего концентрации наркотиков и токсичных соединений находятся ниже  $10^{-4} \%$  (мас.) и ограничиваются только нижним пределом обнаружения или определения применяемого метода анализа.

Спектр криминалистических задач, решаемых сегодня методами контроля в отношении рассматриваемой группы объектов, также достаточно обширен:

- идентификация и определение индивидуальных соединений в веществах, являющихся объектами злоупотребления;
- идентификация индивидуальных наркотиков и их метаболитов в тканях и биологических жидкостях человека;
- идентификация источника происхождения смесей, содержащих наркотики и подобные вещества;

- видовая и групповая идентификация наркотических лекарственных средств;
- установление химической структуры новых соединений, обладающих психоактивными и токсичными свойствами;
- пространственный поиск наркотических и токсичных веществ в динамических и статических условиях;
- идентификация среди продуктов питания и потребления человеком источников поступления в организм наркотических и токсичных веществ.

Для массового контроля различных запрещенных наркотических и лекарственных средств (каннабис, опиумные алкалоиды, кокаин и метаквалон) широко применяется метод тонкослойной хроматографии, для осуществления которого проводится поиск новых эффективных подвижных жидких фаз [132]. Для подтверждения результатов контроля производных амфетамина, полученных методом тонкослойной хроматографии, находят применение методы газовой хроматографии, УФ- и ИК-спектрометрии [133]. После контроля кортикостероидов в биообъектах методом тонкослойной хроматографии положительные результаты подтверждаются методами газовой или жидкостной хроматомасс-спектрометрии [134]. Для контроля в биообъектах морфина и кодеина (с пределом обнаружения 5 мкг в пробе) методом тонкослойной хроматографии в сочетании с денситометрией [135]. Метод тонкослойной хроматографии нашел применение в контроле такого термолабильного наркотика, как гамма-гидроксимасляная кислота и ее прекурсоров [136].

Большие перспективы в области контроля широкого круга наркотиков имеют методы микрофлюидики, которые можно эффективно применять в полевых условиях [137].

Для экспрессного и надежного контроля запрещенных лекарств в биологически активных добавках методами жидкостной хроматографии с

детектированием диодной матрицей и времяпролетной масс-спектрометрией создана база хроматографических и спектральных данных. [138]. Аналогичный подход применен для одновременного контроля 301 наркотика в образцах крови и мочи с использованием масс-спектрометра «Qtrap» с гибридными трехкврупольными линейными ловушками [139]. Сегодня с уверенностью можно говорить, что такой сложный инструментальный метод, как жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, стал активно применяться для контроля различных лекарственных и наркотических средств объектах криминалистики [140-143].

В последнее время появились варианты контроля наркотиков, сочетающие метод времяпролетной масс-спектрометрии с методом капиллярного зонного электрофореза, который был применен для одновременного определения в растворе 3,4-метилендиоксиамфетамина, 3,4-метилендиоксиметамфетамина, метадона, кокаина, морфина, кодеина и 6-моноацетилморфина. [144], а также определения в биообъектах оксикодона и его метаболитов [145].

Для контроля следовых количеств наркотиков и запрещенных лекарственных препаратов на бумажных денежных купюрах нашел применение метод, сочетающий в себе микроскопию и спектрометрию комбинационного рассеяния [146]. С целью контроля подделок лекарственных препаратов нашел применение метод ИК-спектрометрии, позволяющий сравнивать их суммарный химический состав [147].

При выполнении пробоподготовки объектов криминалистики применяются различные варианты жидкостной экстракции [148]. Для предварительного концентрирования наркотиков в различных биологических жидкостях в сотни и тысячи раз применен метод твердофазной микроэкстракции, усиленной приложением электрохимического потенциала при  $-0,6\text{В}$ . При этом время экстракции сократилось с 30 до 3 минут, а сам метод не требует подщелачивания, получения производных или модификации волоконного покрытия до экстракции.

В результате примененного метода пробоподготовки для метамфетамина и амфетамина удалось достичь предела обнаружения 0,26 и 0,12 нг/мл соответственно. [149].

Для контроля каннабиноидов растительного происхождения в биообъектах применяется газовая хроматография [150], а также метод хроматомасс-спектрометрии в сочетании с изотопным разбавлением [151]. Для одновременного контроля в биообъектах тетрагироканнабинола и его метоболитов применяется автоматизированная твердофазная экстракция с последующим определением методом жидкостной [152] или газовой [153] хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Пробоотбор табачного дыма на адсорбент и последующая термодесорбция в потоке позволяет определять тетрагидроканнабинол методом хроматомасс-спектрометрии в воздушной среде [154].

Для установления химического строения и контроля новых синтетических каннабиноидов применяется комплекс хроматографических и спектральных методов, наиболее информативными из которых являются масс-спектрометрия и ЯМР-спектрометрия [155-156]. Для контроля в биообъектах метаболитов синтетических каннабиноидов показал высокую эффективность метод масс-спектрометрии в сочетании с газовой и жидкостной хроматографией [157-159], а также с предварительной дериватизацией [160].

Для определения алкалоидов в опие применен метод капиллярного электрофореза [161], а также проточно-инжекционный хемилюминесцентный метод с использованием в качестве реагентов растворимых соединений  $Mn(4+)$  [162].

Для контроля героина и кокаина в воздухе применен метод спектроскопии ионной подвижности в сочетании с поликапиллярной газовой хроматографией. При этом время удерживания героина составило 101 сек., а кокаина – 25,5 сек. [163]. Для определения в объектах криминалистики биологических объектах

кодеина описано применение метода люминесцентной спектроскопии [164], а для его одновременного контроля с фенobarбиталом – жидкостной хроматографии. При этом применение в жидкостной хроматографии поликапиллярных колонок, имеющих 106 каналов диаметром 3-6 мкм, позволило достичь для фенobarбитала время удерживания около 1 мин., а для кодеина – 1,8 мин. [165].

Для контроля морфина и кодеина в крови применен методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. При этом в режиме сканирования предел обнаружения этих соединений составил 2400 и 200 нг/мл, а в режиме селективного ионного мониторинга 100 и 40 нг/мл. Кроме этого обнаружено, что контроль в виде ацетильных и трифторацетильных дериватов позволяет дополнительно уменьшить пределы обнаружения этих соединений. [166]. Аналогичный метод применен для контроля дезоморфина и побочных продуктов его синтеза в синтетических смесях и биологических объектах [167].

Методами хроматомасс-спектрометрии и ИК-спектрометрии получены аналитические характеристики этилона (bk-MDEA), которые требуются для разработки методики его контроля в объектах криминалистики [168].

Для контроля синтетических катинонов 4-ММС и 4-МЕС была разработана методика электрохимического определения на печатном графитовом электроде [169]. Для экспрессного контроля амфетамина и его производных в таблетированных формах новых лекарственных препаратов предлагается применять мультиколлекторную масс-спектрометрию. [170]. Для выявления мест утечки аммиака из контейнеров, который скапливается в местах незаконного производства и хранения метамфетамина, предложено использовать растворы ксантовых красителей (флуорон, пиронин, родамин, флуоресцеин). При контакте растворов красителей с парами аммиака наблюдается изменение окраски или появление флуоресценции. [171].

Кроме типичных задач криминалистики методы контроля позволяют решать и очень специфичные задачи. Так, в моче 33 человек методом хроматомасс-

спектрометрии в режиме мониторинга заданных ионов идентифицировали в виде производных трифторуксусной кислоты. стереоизомеры норэфедрина, полученные из метамфетамина или амфетамина. При этом предел обнаружения метаболита достигал 50 нг/мл [172]. Результаты контроля состава стабильных изотопов азота, кислорода и углерода в объектах криминалистики применялись для установления реакционных условий синтеза молекулах МДМА. [173]. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния был успешно применен для идентификации промежуточных продуктов синтеза запрещенных амфетаминоподобных лекарственных препаратов [174].

Для контроля первичных метаболитов кокаина и героина (бензоилэксгонин и б-ацетилморфин соответственно) в диапазоне концентраций 10 пг - 10 нг применялось сочетание системы масс-спектрометрии дифференциальной подвижности ионов с масс-спектрометрией с ионной ловушкой [175].

Для селективного контроля клонидина в образцах крови и мочи применяли метод газовой хроматографии с детектором электронного захвата [176]. Для одновременного определения сильнодействующих лекарственных препаратов рисперидон, клозапин и сертиндол в объектах небиологического происхождения использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с УФ-спектрометрией [177].

Метод хроматомасс-спектрометрии также применяется для контроля таких наркотиков и их метаболитов в биообъектах, как: хлорпромазин [178], рицин [179-181], производные триптамина [182], золпидерм [183], дротаверин [184], анаболики [185-187], а также летучих органических соединений [188] и метаболитов этанола [189].

Кроме метода хроматомасс-спектрометрии для контроля метаболитов дифенилгидрамина в моче применяется комбинация систем капиллярного зонного электрофореза и масс-спектрометрии с ионными ловушками с

электрораспылительной ионизацией в режиме положительно заряженных ионов [190].

При контроле в биообъектах токсичных неорганических катионов и анионов нашли применение следующие инструментальные методы:

- масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационный анализ для определения мышьяка [191];

- масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерной абляцией и динамической реакционной ячейкой для определения ртути и платины [192];

- колориметрический метод с визуальным детектированием, основанный на применении рецепторов содержащих имидазол, для определения цианид-ионов с пределом обнаружения  $0,06 \text{ млн}^{-1}$  [193].

Кроме этого для контроля некоторых токсичных элементов и лекарственных веществ на уровне следовых количеств в волосах человека используется спектрофотометрия, газожидкостная хроматография с масс-селективным детектированием, а также жидкостная хроматография [194].

### **1.3.2. Горюче-смазочные материалы и нефтепродукты**

В связи с тем, что ГСМ и НП являются преимущественно сложными многокомпонентными смесями углеводородов, для их контроля нашли наибольшее применение хроматографические методы [195]. Так, для обнаружения и определения нефтепродуктов в водах и почве разработан способ, включающий получение и очистку экстракта, люминесцентное обнаружение и количественное газохроматографическое определение нефтепродуктов в концентрате. Способ позволяет идентифицировать и определять распространенные нефтепродукты (тяжелый бензин, керосин, смазочные масла низкой вязкости, дизельное топливо, топочный мазут) при концентрациях 0,01-

0,10 мг/л. [196, 197]. Хроматографический контроль применяется для идентификации дизельного топлива, а также для определения времени его контакта с водой. В основу предлагаемого подхода положено различие скоростей биodeградации наиболее характерных и постоянно присутствующих в дизельном топливе предельных углеводородов и нафталинов, выбранных в качестве реперов. [198]. Метод капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием применяется для контроля 34 наиболее важных химических компонентов (эфирь, спирты, альдегиды и органические кислоты) в пяти сортах производимого в Китае уайт-спирита. [199].

Для экспресс-контроля подлинности нефтепродуктов предложена методика, основанная на получении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии многоволновых хроматограмм присадок, обеспечивающих необходимые эксплуатационные свойства нефтепродукта [200]. Метод определения подделок производимого в Бразилии промышленного бензина типа С, содержащего 25 мас.% этанола, заключается в получении регрессионных моделей, обеспечивающих корреляцию концентрации этанола в образцах по хроматографическим данным, при обработке результатов, полученных методом двумерной газовой хроматографии с полным разделением [201].

Для идентификации источников розливов нефтепродуктов применяются хроматографические методы контроля [202, 203], а также капиллярный электрофорез [204] и метод доказательного фингерпринтного анализа нефтепродуктов, требующий применения лишь одного прибора - жидкостного хроматографа и компактного устройства для обработки пробы озоном. Этот метод основан на том, что тождественные пробы нефтепродуктов характеризуются тождественными последствиями озонолитической дериватизации. Таким образом, если части пробы-улики до и после озонлиза характеризуются фингерпринтами, совпадающими с аналогичными фингерпринтами пробы-свидетеля, то обе пробы признаются тождественными [205].

В некоторых случаях для идентификации нефти предлагается использовать, с одной стороны, стандартный набор величин физико-химических параметров нефти, расширенный результатами определений содержания асфальтенов и парафинов, с другой стороны - результаты, полученные на капиллярной колонке газового хроматографа методом имитированной дистилляции [206].

Для идентификации и дифференциации измененных в процессах испарения и выгорания бензинов применяется метод нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с фотометрическим детектированием в УФ-области спектра. Присутствие в автомобильных бензинах продуктов каталитического риформинга и каталитического крекинга является причиной относительно высокого содержания в них полициклических аренов. Они же являются наиболее устойчивыми в процессе сгорания бензинов и по их качественному и относительному количественному составу возможно проведение идентификации следов нефтепродуктов. При этом отдается предпочтение нормально-фазовому варианту ВЭЖХ по причине достаточно высокого содержания в нефтепродуктах алкиларенов, которые не элюируются в условиях обращено-фазового варианта [207-210].

Дифференциацию бензинов для целей криминалистики предложено проводить на основе метода картирования ковариаций в комбинации с t-тестом. Ковариационная матрица по каждому образцу рассчитывается исходя из времен удерживания и содержащихся ионов, полученных методом хроматомасс-спектрометрии. Расстояния между ковариационными матрицами рассчитываются на основании повторных анализов одного и того же образца и повторных анализов разных образцов. [211].

Для контроля воспламеняющихся жидкостей в продуктах горения предлагается использовать сочетание методов газовой хроматографии и спектрометрии дифференциальной подвижности. Предварительное концентрирование выполняют методом твердофазной микроэкстракции

равновесных паров. По полученным двумерным данным устанавливают 1 из 7 воспламеняющихся жидкостей с использованием построения экспертной системы на основе правила неопределенностей [212].

При расследовании экологических преступлений, так же, как и в экологическом мониторинге, для определения суммарного содержания нефтепродуктов в почвах, грунтах и донных отложениях в основном используют стандартные флуориметрические, ИК-спектроскопические и газохроматографические методики контроля. [213, 214]. Для определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде предложен способ, включающий введение пробы в хроматографическую колонку с потоком газа носителя с последующим детектированием в виде неразделенного пика пламенно-ионизационным детектором. Перед анализом загрязненную пробу воды гомогенизируют, добавляя, например, диметилсульфоксид, прокачивают гомогенную пробу через микроконцентратор, удаляют полярные компоненты пробы и гомогенизирующий растворитель прокачкой чистой воды, устанавливают микроконцентратор в испаритель хроматографа, нагревают микроконцентратор с помощью внешнего нагревателя и проводят десорбцию нефтепродуктов с помощью водяного пара, генерируемого с помощью управляемого по давлению парогенератора. [215].

Как уже говорилось, ИК-спектроскопический метод количественного определения углеводов используется для контроля нефтепродуктов в объектах окружающей среды. Широкое применение этого метода обусловлено его достаточно высокой чувствительностью (0.05 мг/л), точностью, быстротой выполнения. Метод позволяет определять суммарную концентрацию нефтяных углеводов (преимущественно алифатических) и заключается в предварительной экстракции нефтепродуктов из воды или почвы четыреххлористым углеродом с последующей регистрацией ИК-спектра экстракта в области  $3100-2700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей асимметричным и симметричным валентным колебаниям СН-связи в метильных и метиленовых

группах. [216]. При этом установлено, что на результаты ИК-спектрометрического определения нефтяных углеводородов в почве оказывает значительное влияние наличие и содержание стадии встряхивания экстракционной смеси в методике извлечения нефтепродуктов из почвы [217]. Методами гравиметрии и ИК-спектрометрии были поэтапно исследованы стадии извлечения нефтепродуктов из почвы в соответствии со стандартными методиками, что позволило определить влияние мицеллярных образований в нефтяных дисперсных системах на количество извлекаемых нефтяных углеводородов [218].

Для повышения точности определения углеводородов предлагается методика, основанная на измерении поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра углеводородов, выделенных методом тонкослойной хроматографии. Одновременное фотометрирование в ИК- и УФ-областях спектра позволяет учитывать как парафино-нафтеновую, так и ароматическую фракции углеводородов независимо от их соотношения в исследуемой пробе. Метод не требует стандартного образца для построения градуировочного графика, т. к. количество углеводородов рассчитывается по формуле, установленной по результатам исследований 16 образцов различных сортов нефти и нефтепродуктов [219].

Спектральные методы так же применяются для контроля группового состава нефтепродуктов. Так, для определения общего содержания жирных спиртов (ЖС) и эфиров жирных кислот (ЭЖК) в промышленных маслах использовали ИК-спектроскопию. Образцы перед анализом разбавляли (1:3 по весу) малотоксичным и низколетучим толуолом. Смесевые стандарты готовили из додеканола, тетрадеканола, октадеканола, метилстеарата и метилпальмитата. Характеристики этого метода позволяют использовать его при определении присадок ЖС и ЭЖК в машинных маслах. [220]. Для структурно-группового анализа предложена методика спектрометрии в ближней ИК-области, которая требует применения алгоритмов многомерного регрессионного анализа,

реализуемых в компьютерной программе. [221]. Множественные контрольные диаграммы в комбинации с ближней ИК-спектроскопией разработаны для проверки качества смесей биотоплива (0,02 биотоплива и 0,98 топлива). Контрольные диаграммы построены с использованием метода отсутствия аналитического сигнала при образовании трех диаграмм: NAS-диаграмма, которая соответствует присутствию аналита (биотоплива в данном случае), диаграмма взаимного влияния, которая соответствует вкладу, вносимому всеми другими компонентами в образец (топливо в данном случае) и остаточная диаграмма, которая соответствует несистематическим колебаниям. Для каждой диаграммы статистические пределы разработаны с использованием образцов с внутренней спецификацией качества. При этом становится возможной идентификация смеси образцов биотоплива, имеющая особую спецификацию по отношению к содержанию биотоплива, биотопливо, содержащее растительные масла и топливо, содержащее нафталин. [222].

Для идентификации подделок смесей дизельного/биодизельного топлива за счет растительного масла предложено использовать методы ИК-спектроскопии в ближней области спектра с Фурье-преобразованием и спектроскопии комбинационного рассеяния с Фурье-преобразованием. При этом наибольшая точность достигается при сочетании метода КР-спектроскопии с Фурье-преобразованием и алгоритма "искусственные нейронные сети". [223]. Кроме этого методы ИК- и КР-спектроскопии с преобразованием Фурье применяются в интересах криминалистики для идентификации остатков, образовавшихся в процессе сгорания полимерных материалов и топлив [224].

Для контроля новых и использованных машинных масел предложен метод на основе детектирования летучих соединений в равновесных парах над ним. Для определения продуктов разложения предложена обработка данных с помощью анализа главных компонент и иерархического кластерного анализа. Для контроля газовой фазы использованы времяпролетный масс-спектрометр и сенсорные матрицы. Для идентификации источника летучих соединений в новые

образцы масел добавляли сложную смесь летучих соединений, которые контролировали с помощью сенсорной матрицы. [225]. В тоже время задача выявления следов смазочных масел (СМ) с достаточно высокой степенью надежности может быть решена методом ТСХ. Для групповой идентификации СМ была предложена комбинация ТСХ с ИК-спектроскопией и спектрофотометрией в видимой области спектра. [226].

Для контроля нефтепродуктов так же применяется флуориметрический метод. Это связано с тем, что к нефтепродуктам относят неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане. В состав нефти входят следующие углеводороды: алканы (парафины) - предельные углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , обычное содержание алканов в нефти составляет 15-55%; циклоалканы - нафтеновые углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , а также более сложные полициклические соединения от 2 до 5 циклов в молекуле, по массе на долю нафтенов приходится 30-55%; ароматические углеводороды (арены) - непредельные циклические соединения ряда бензола с общей формулой  $C_nH_{2n-m}$ , ароматические соединения с несколькими бензольными кольцами называют полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), содержание в сырой нефти ароматических углеводородов составляет до 15-55%; асфальтены и смолы - гетероциклические и алифатические углеводороды, состоящие из 5-8 циклов, их содержание в сырой нефти от 2 до 15%. [227].

Для контроля молекулярно-массового распределения парафинов в смеси углеводородов предложено применять метода ядерного магнитного резонанса. Сущность методики заключается в том, что нагретую смесь углеводородов медленно охлаждают и регистрируют значения доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР в диапазоне от  $-150$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Затем смесь медленно нагревают и регистрируют значения доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР для анализируемой смеси углеводородов в температурном диапазоне, включающем диапазон температур плавления парафинов, далее строится график зависимости доли твердотельной компоненты от температуры, после чего полученная

температурная зависимость аппроксимируется функцией заданного вида, далее с помощью полученной функции в температурной зависимости доли твердотельной компоненты выделяется составляющая, обусловленная фазовыми превращениями парафинов. [228].

Для контроля жидких топлив предлагаются к применению сенсоры, которые представляют собой стандартные пьезокварцевые резонаторы с Ag-электродами и рабочей частотой 8-9 МГц. На электроды наносят чувствительное покрытие - традиционные газохроматографические фазы (апиэзон-N, апиэзон-L, сквалан, тритон X-305, поливинилпирролидон). Суммарный отклик матрицы формируется в виде "лепестковых" диаграмм, в связи с чем графическое изображение "запаха" каждого вида топлива строго индивидуально [229]. Так же для экспресс-контроля бензинов предложено в качестве детектора применять набор из пяти пьезосорбционных датчиков массы, модифицированных неподвижными фазами разной чувствительности и селективности, отклики датчиков регистрировать поочередно, а идентификацию осуществлять с применением "визуальных отпечатков" [230].

Для идентификации масел предлагается регистрировать вольтамперограммы маркеров — ионов металлов и с помощью методов хемометрики формировать образы масел. При этом маркеры селективно концентрируются на угольно-пастовых электродах и при наличии набора маркеров различной природы обеспечивается условие перекрестной чувствительности, необходимое для функционирования систем типа «электронный язык» [231, 232].

При исследовании нефтепродуктов в последнее время все чаще стали применяться различные методы контроля элементного состава. Так, метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволяет без предварительной пробоподготовки определять содержание более, чем тридцати элементов в нефтях и нефтепродуктах без использования дополнительных стандартных образцов

[233]. Для контроля обработанных масел в криминалистике предлагается применять спектроскопию пробоя, индуцированную лазером [234].

Для контроля следов и ультраследов элементов в нефтепродуктах высокую эффективность показал метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, который обеспечивает линейность динамического диапазона в области 7 порядков величин и предел обнаружения на уровне менее  $10^{-12}$ , а также многоэлементное детектирование, информацию об изотопном составе и относительные стандартные отклонения менее 0,05 [235].

### **1.3.3. Высокомолекулярные соединения**

Худяков В.З. с соавторами [236, 237] предлагает методику контроля электроизоляционных материалов (ЭИМ) на полимерной основе для решения задач криминалистического характера: установление тождества (либо общеродовой, общегрупповой принадлежности) сравниваемых объектов, а также диагностика объектов (природа, происхождение, целевое назначение, торговая марка). Методика заключается в комплексном исследовании ЭИМ и электроизоляционных лент различными физико-химическими методами (оптическая микроскопия, капельная химия, ИК-спектроскопия, методы элементного анализа и др.) и анализе полученных данных в совокупности с имеющимися сведениями об их ассортименте, составе, характеристиках и свойствах. Высокую эффективность в криминалистике при идентификации образцов упаковочных полимерных лент с липкой поверхностью показал метод масс-спектрометрии изотопных отношений [238].

Для идентификации волокон при ИК-микроскопическом контроле разрабатываются спектральные базы данных [239]. Для контроля полимеров в криминалистике кроме ИК-спектроскопии нашли применение методы термического анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, динамический механический анализ [240].

Рубцов М.В. и Бибииков В.В. [241] предлагают комплексный подход к анализу резины с целью установления групповой принадлежности и сравнительного исследования образцов. Методика заключается в отнесении объекта к резине и анализе химического состава основных составных частей резины (эластомера и наполнителя), а также некоторых ее ингредиентов; определении весового содержания органической и минеральной частей; изучении степени набухания, ацетоновых и хлороформных экстрактов и т.д. Полученные признаки используются для диагностики и идентификации (сравнительного исследования) объектов.

Для контроля полимерных пленок предложен быстрый, точный и не деструктивный метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. С помощью этого метода можно определять концентрацию и толщину пленок одновременно [242].

Для установления вида синтетических клеящих материалов (СКМ), а так же для выявления особенностей индивидуального состава, Худяков В.З. с соавторами [243] предлагает методику анализа с применением комплекса физико-химических методов (оптическая микроскопия, ИК-спектрометрия, пиролизическая газовая хроматография, масс-спектрометрия, капельный микрохимический анализ) в совокупности с имеющимися сведениями об ассортименте, составе, свойствах основных СКМ, выпускаемых отечественной промышленностью и некоторыми зарубежными фирмами. В ходе исследования рассматриваются следующие составляющие СКМ: связующее, наполнители, пластификаторы, отвердители, ингибиторы, стабилизаторы, растворители и вулканизаторы. Результаты комплексного исследования дают возможность установления вида СКМ и его марки, а также общей родовой (групповой) принадлежности. При выявлении каких-либо индивидуализирующих признаков (например, целевых технологических добавок) - отнесение исследуемых СКМ к узкой группе однородных марок, а в ряде случаев – к конкретным маркам или объемам.

Ганина И. А. с соавторами [244,245], для изучения возможности происхождения обнаруженных единичных волокон от предметов одежды проверяемых лиц, других текстильных изделий и волокнистых материалов, предлагает проведение микроскопического контроля обнаруженных микрообъектов с целью установления природы волокна и класса волокнообразующего полимера. Полученные данные позволяют проводить дальнейшее сравнительное исследование изъятых микроволокон с волокнами образующими предметы одежды проверяемых лиц, других текстильных изделий и волокнистых материалов. В качестве сравнительных (идентификационных) признаков предлагается использовать особенности самих волокон (природа волокна, класс волокнообразующего полимера, чистота обработки, особенности текстуры, цвет и свойства красителей, размеры, наличие посторонних включений), признаки указывающие на механизм отчленения волокон, их повреждения в сравнении с повреждениями на исследуемом изделии, а также одинаковые загрязнения.

Для контроля состава волокон шерсти (от одежды) для целей криминалистики пробу подвергают пиролизу, катализируемому щелочью, а продукты пиролиза определяют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Методика позволяет определять 93 компонента шерсти [246]. Для определения серии из 4 полимерных добавок в образцах пластмасс предложен метод времяпролетной масс-спектрометрии с десорбционной ионизацией электрораспылением. В оптимальных условиях процесса метод обеспечивает определение полимеров при их содержаниях от 0,02 до 0,2% [247].

Для решения проблемы трудности идентификации методом ИК-спектроскопии схожих структур полиэтилентерефталата и поли-1-бутена предложено использовать систему пиролитической газовой хроматографии с управляемой капиллярной колонкой [248].

Для облегчения идентификации продуктов пиролиза конденсированных полимеров в пиролитической хроматомасс-спектрометрии разработана специальная база масс-спектральных данных [249].

Метода пиролитической хроматомасс-спектрометрии нашел применение при идентификации веществ-наполнителей, применяемых для приращения мягких тканей. Способные к инъекции наполнители представляют собой полимеры типа полиметилметакрилатного или силиконового масла, обычно используемого для косметических целей. Для идентификации наполнителя требуется небольшое количество ткани из области, подвергшейся воздействию. Образец гомогенизируют и высушивают. Вещества определяют по конечной пирогамме с характерными пиролизными фрагментами [250].

Применение метода растровой электронной микроскопии [251] позволяет контролировать параметры структуры волокон, которые в силу взаимосвязи с технологией их производства, а также с процессами воздействия внешней среды дают возможность выделения идентификационных признаков этих объектов. Использование указанных признаков позволяет дифференцировать волокна, в том числе совершенно одинакового состава и толщины. В этом случае, важное значение имеет выявление технологических признаков производства при решении вопросов о возможности факта выпуска определенного материала из волокна на конкретном предприятии, при использовании определенного способа производства и конкретных технологических режимов.

#### **1.3.4. Металлы и сплавы**

При проведении диагностических и идентификационных исследований медных сплавов Колоскова В.М. с соавторами [252] предложила использовать метод эмиссионного спектрального анализа. При этом для установления марки сплава определялся макроэлементный состав, а в качестве идентификационных признаков выступает содержание примесных элементов. Для проведения

аналогичных исследований в отношении железоуглеродистых сплавов Аграфенин А.В. и Одиночкина Т.Ф. [253, 254] предложили применять методы атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного контроля. Иванов Н.В. [255] предложил по комплексу свойств самородного золота определять его месторождение. Антон С.В. и Сафонов В.Г. [256] предложили использовать для идентификационного исследования латуней атомно-абсорбционный контроль. Позднее, диагностические и идентификационные исследования элементного состава медных сплавов были продолжены Жаровым Е.А. и Аграфениным А.В. [257]. В указанных выше работах в качестве диагностических и идентификационных признаков использовались данные о качественном и количественном составе, как основных металлов объектов исследования, так и примесных элементов. В ходе проведения научных работ в данном направлении, классическая методика эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов была усовершенствована В.А. Корнеевым с соавторами [258, 259]. В результате чего, более поздние работы в области криминалистического исследования металлов и сплавов предлагают использовать для контроля безэталонный метод (или метод опорных стандартов) эмиссионного спектрального и лазерного микроспектрального анализа. Сущность любого безэталонного метода количественного эмиссионного спектрального анализа заключается в предварительном установлении зависимости величины аналитического сигнала (при фотографической регистрации спектра разности почернений аналитических линий) от концентрации элемента. Причем эта зависимость в виде какого-либо аналитического параметра должна оставаться постоянной от измерения к измерению и не должна зависеть от сенситометрических свойств фотопластинки. Установленная зависимость в виде постоянного аналитического параметра в дальнейшем может использоваться в любой лаборатории при контроле объектов без применения стандартных образцов.

Таким образом, развитие безэталонного метода эмиссионной спектрометрии позволило решать широкий круг задач по установлению общности металлов и

сплавов по составу, чему посвящен целый ряд работ. В частности, данный метод контроля предлагается использовать для исследования свинца и свинцовых сплавов [260], сплавов на основе металлов платиновой группы [261], никеля и кобальта [262]. Кроме этого, безэталонный метод эмиссионной спектрометрии позволил проводить исследование самородного золота с целью определения района его добычи [263].

Так же в практике судебно-медицинской экспертизы задачи контроля металлизации различных участков кожи часто решаются методом атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием твердотельного детектора оптического излучения [264].

Для послойной идентификации продуктов старения меди в металлических произведениях искусства предложено применять метод вольтамперометрии микрочастиц. Этот метод контроля основан на определении нескольких влияющих параметров вольтамперных кривых, зарегистрированных на графитовом стержневом рабочего электрода при контакте с пробой, погруженной в водный электролит. [265].

Для идентификации сорта стали предложена методика контроля в ней химических элементов Cr, Ni, V, Co и W., в которой применен метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием пироэлектрического рентгеновского генератора. [266].

Проведенное систематическое определение изотопных отношений  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  свинца из пуль ручного огнестрельного оружия различного географического происхождения при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показало, что данный метод может эффективно использоваться в криминалистике для распознавания производителя боеприпасов [267]. Посредством межлабораторного контроля проведена сравнительная оценка эффективности методов атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-

спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для контроля элементов в свинцовом сплаве пуль. Показатели качества по каждому методу оценивались в сочетании с протоколами по растворению, методами с устранением и без устранения Pb и по прямому пробоотбору с помощью лазерной абляции. Кроме этого рассмотрена связь точности и правильности определений со спецификой выдержки образца и рабочими параметрами прибора, а также обсуждена эффективность применения описанных методов в криминалистике [268].

### **1.3.5. Силикатные материалы**

При сравнительном исследовании стекла в виде микрочастиц или фрагментов изделий, не имеющих общих поверхностей разделения, для их индивидуализации, кроме общепринятого определения таких характеристик стекла, как плотность и показатель преломления, проводится контроль элементного состава стекла. Для этой цели нашли применение следующие методы: лазерный спектральный микроанализ, эмиссионный спектральный анализ с возбуждением спектра в дуговом разряде, спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгеноспектральные методы, ЭПР-спектроскопия, а также масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [269-275]. Определение основных элементов, характеризующих специально введенные в состав стекла компоненты, позволяет дифференцировать осколки по виду изделий, к которым они принадлежали. Установление содержания примесных элементов, определяющих состав микропримесей, попадающих в стекломассу случайным образом (например, из сырья, материалов аппаратуры, при растворении огнеупоров печи), делает возможным выделить ограниченное множество одноименных изделий, изготавливаемых одним производителем, из одинакового сырья, в одинаковых технологических условиях и пр. Метод контроля состава стекла выбирается в зависимости от поставленной задачи и от характера объектов. Так, например, если объекты исследования представлены единичными

микроосколками, которые должны быть сохранены, целесообразно использовать метод ЭПР, который позволяет определить содержание трехвалентного железа в стекле. Полученные результаты дают возможность (после установления вида изделия традиционными методами) отнести сравниваемые объекты к группе изделий, изготовленных в одинаковых производственных условиях, поскольку определяемый методом ЭПР признак связан с качеством сырья и условиями варки стекла и является устойчивым для изделий одного вида, изготовленных в одинаковых производственных условиях.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией все чаще применяется в криминалистике для идентификации производителя стекла [276]. Этот метод для целей криминалистики позволяет вести контроль изотопных соотношений свинца в образцах стекла массой 5 мг и более [277]. При этом для получения корректных результатов требуется учитывать влияние лазера на изотопное отношение при низком содержании свинца, влияние селективности детекторов, а также влияние фракционирования и дискриминации масс [278].

Концентрации пять следовых элементов в закаленных листовых фрагментах стекол предложено контролировать, используя рентгенофлуоресцентную спектроскопию. Концентрации следовых элементов для Ca, Fe, Mn, Sr и Ti сравнены с полученными атомной эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, сопровождаемой полным растворением фтористоводородной кислотой. Для этих элементов абсолютные концентрации, полученные двумя методами, хорошо согласуются в широком интервале концентраций. И хотя пределы определений следовых элементов ниже для метода атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, преимуществом рентгенофлуоресцентной спектроскопии является его принадлежность к неразрушающим методам контроля [279].

Для контроля элементного состава стекла на уровне следов в криминалистике нашли применение различные системы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, включая магнитно-секторные, времяпролетные и квадрупольные приборы. При этом обнаружена эффективность применения ячеек соударений для устранения мешающих влияний в системе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией, а технология на основе динамических реакционных ячеек позволяет устранить влияния полиатомных ионов для Se, As, Fe, K, Cr, Mn и Cu. [280].

Для контроля 10 элементов в образцах флоат-стекла разработан метод, использующий систему масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией. Этот метод пригоден для криминалистического исследования стеклянных фрагментов размерами до 1 мм<sup>2</sup> с пределом обнаружения большинства измеряемых элементов порядка нескольких мкг/г и погрешностью определений менее 10% для. [281].

Использование микроэлементного состава сравниваемых объектов показало свою эффективность не только для стекла различного состава и назначения. Многие виды силикатных строительных материалов могут быть исследованы аналогичным образом. В частности, при наличии образцов сравнения, анализ микроэлементного состава позволяет определить производителя цемента [282]. При этом основные отличия в микроэлементном составе цементов различных производителей связаны с использованием разных источников сырья. Питрюк В.А. с соавторами [283] на протяжении полутора лет изучали с помощью масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме микроэлементный состав цементов на ряде предприятий России (АО “Мальцовский портландцемент”, АО “Подольск-цемент”, АО “Воскресенскцемент”, АО “Новоросцемент” и др.). В результате был сделан вывод, что микроэлементный состав цементов является достаточно устойчивой характеристикой для конкретного предприятия и цементы, выпущенные на различных заводах, можно дифференцировать исходя из концентрации таких элементов, как уран, марганец,

кобальт, литий, хром, барий. Содержание микроэлементов в клинкерах (дорожные кирпичи) может быть использовано для определения завода-изготовителя [284]. Было проведено определение содержания Mg, Sr, Ba, Mn, Ti, Zr, Zn и V в пробах клинкеров всех венгерских заводов и заводов ряда других стран. Первые шесть элементов приносятся в клинкер основными сырьевыми материалами и их содержание может использоваться для идентификации. Источниками Zn и V является топливо (соответственно, отработанные покрышки и мазут), поэтому их содержание в клинкере не может быть основой для анализа. Так же объектами спектральных методов контроля в различных отложениях могут выступать зерна кварца [285].

### **1.3.6. Взрывчатые вещества**

В последнее время неизменно возрастает актуальность контроля веществами, оборот которых строго контролируется государством. При этом взрывчатые вещества (ВВ) находятся «на гребне волны» этого интереса. Для сравнительного исследования бризантных ВВ предлагается проведение контроля состава сопутствующих примесей ВВ, с применением совокупности хроматографических методов (газовая и жидкостная хроматография в сочетании с различными детектирующими системами), что позволяет выявить технологические особенности процесса производства, а следовательно, косвенно судить о производителе, условиях изготовления и хранения ВВ. Например, для тротила возможна не только идентификация изготовителя ВВ, но и установление источника сырья (толуола), метода получения (нитрования) и очистки продукта [286-288]. Возможность идентификационного исследования основных бризантных ВВ во многом обусловлена их химическим составом, что в большей степени зависит от технологии изготовления.

Тротил (2,4,6-тринитротолуол) - наиболее важное бризантное ВВ. Известны шесть изомеров тринитротолуола, имеющих общую формулу, но отличающихся

положением нитрогрупп в бензольном кольце. Основными примесями технического тротила, являются его несимметричные изомеры и динитротолуолы (ДНТ). Ниже приведен типичный состав технического тротила, полученного нитрованием толуола до моонитротолуола при 30°C:

2,4,6-тринитротолуол	95,50 %;	3,4,5-тринитротолуол	0,002 %;
2,4,5-тринитротолуол	2,47 %;	2,3-динитротолуол	0,30 %;
2,3,4-тринитротолуол	1,25 %;	2,5-динитротолуол	0,13 %;
2,3,6-тринитротолуол	0,27 %;	3,5-динитротолуол	0,06 %;
2,3,5-тринитротолуол	0,009%.		

Технический тротил, кроме нитропроизводных толуола, содержит еще в небольшом количестве продукты окисления и осмоления, а также продукты нитрования примесей толуола.

Гексоген (циклотриметилентринитрамин) - один из самых важных высокобризантных ВВ. В зависимости от метода получения гексоген в качестве основных примесей содержит: оксигексоген (при нитролизном методе синтеза) или октоген (при уксусноангидридном методе). В последнее время октоген является также самостоятельным ВВ [289].

Кроме этого, из современных инструментальных методов контроля высокую эффективность для решения задач криминалистики показала масс-спектрометрия стабильных изотопов. Контроль малых вариаций изотопного состава (различий в распределении изотопов углерода и азота) одноименных ВВ, изготовленных разными производителями, позволяет сделать получить информацию источнике происхождения сравниваемых веществ [290].

Для дифференциации пластичных ВВ марки С-4 в целях криминалистики предложено использование методов времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для

снижения размерности масс-спектров используют многомерный статистический анализ. Рентгеновским методом образцы ВВ дифференцировали по изменениям в концентрациях атомов и в формах спектров углерода и кислорода [291]. Идентификацию взрывчатых веществ так же предлагается проводить с помощью сочетания сенсоров, функционирующих на принципах спектрометрии комбинационного рассеяния и спектрометрии с индуцированной лазером плазмой, расположенных на интегрированной платформе, путем использования методологии параметрического объединения данных от обоих сенсоров [292].

В связи с тем, что многие органические взрывчатые вещества относятся к классу ароматических нитросоединений, при их идентификации методом спектроскопии пробоя в атмосфере воздуха и гелия, индуцированной лазером, подлежат измерению интенсивности атомных линий углерода 247,9 нм, водорода 656,3 нм, азота 746,8 нм, кислорода 777,2 нм и молекулярные полосы цианогруппы 388,3 нм и углерода 516,5 нм [293].

Для обнаружения и идентификации высокоэнергетических взрывчатых веществ нашли применение масс-спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности, спектрометрии нелинейности дрейфа ионов, ядерного квадрупольного резонанса, нейтронно-активационного анализа, конденсации молекулярных ядер и др. Часто эти методы комбинируются с высокоэффективными системами разделения (газовая, жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез [294].

Так, метод капиллярного электрофореза позволяет эффективно разделять смеси ВВ, находящиеся, в том числе, в составе продуктов их взрыва и отлагающихся на объектах в зоне действия взрыва. Предел обнаружения для индивидуальных ВВ составляет около 1 мкг/мл [295]. Кроме этого капиллярный электрофорез с кондуктометрическим детектированием может применяться для идентификации ВВ неорганической природы. [296].

Метод спектрометрии в видимой и ближней ИК-областях предложено применять для визуализации флуоресцирующих частиц взрывчатых веществ на объектах криминалистики [297].

Так же предложена интегрированная система пробоотбора и детектирования, адаптированная для быстрой и эффективной идентификации взрывчатых веществ в криминалистике. Она выполнена в конфигурации пальчикового зонда и основана на электрохимическом методе контроля [298].

Для предварительного концентрирования летучих веществ из образцов статического воздуха над местом взрыва заряда пластикового взрывчатого вещества предложено использовать твердофазную микроэкстракцию с последующим контролем летучих неэнергетических компонентов спектроскопией ионной подвижности [299]. Так же предложена методика детектирования ВВ путем подготовки пробы методом твердофазной микроэкстракцией из паровой фазы с последующим контролем методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим или электронно-захватным детектированием [300].

Для контроля в криминалистике следовых количеств нитратов и нитритов в пробах воды, почвы и воздуха разработана высокочувствительная флуориметрическая методика, которая основана на тушении нативной флуоресценции Мурексида серной кислоте. При этом относительное стандартное отклонение составляет 0,0049 ( $n=11$ ) при определении нитрита с концентрацией 0,1 мкг/мл. [301]. Кроме этого для идентификации неорганических ВВ кустарного изготовления в остатках после взрыва применяется метод ионной хроматографии [302]. При контроле в криминалистике остатков после взрыва метод ИК-Фурье спектроскопии применяется совместно с методом мультивариантного статистического анализа [303].

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов с квадрупольным анализатором предложено определять ВВ после взрыва в порошкообразных

объектах криминалистики. При этом для компенсации образца на поверхности применяли электроны низкой энергии (500 эВ, 0,75 мА) [304].

Сочетанием методов жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией и химической ионизацией при атмосферном давлении в режиме отрицательных ионов предложено определять после разделения на колонке пентаэритритолтетранитрат, нитроглицерин и этиленгликольдинитрат и еще 6 дополнительных сложных нитроэфиров в объектах криминалистики [305].

### **1.3.7. Материалы документов**

Идентификационные исследования бумаги давно вызывают интерес для криминалистических целей. Первые попытки таких исследований сводились к сравнению основных физико-химических свойств и параметров бумаги (толщина, плотность, зольность, волокнистый состав, белизна и т.д.), методика определения которых во многом соответствовала производственным методам контроля качества бумажной продукции [306]. Однако получаемые данные не позволяли различать производителей бумажных изделий в условиях большого разнообразия бумажной продукции соответствующей по качеству и свойствам единым стандартам. По этой причине дальнейшее развитие идентификационных исследований бумаги, как многокомпонентной системы, пошло в двух основных направлениях. Во-первых, это сравнительное исследование минерального состава бумаги различными инструментальными методами [307-311]. Это объясняется тем, что микроэлементный состав бумаги зависит в основном от производителя (сырье и технология изготовления) и от условий ее хранения. Так, для различения сортов бумаги предложено определять их состав с помощью ренгонофлуоресцентного лазерного анализатора. При этом проводится контроль бумаги на содержание K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr и Ba [312].

Во вторых - сравнение качественного состава оптических отбеливателей (белофоров), широко применяемых для повышения белизны бумаги. Для исследования белофоров в настоящее время предлагается использовать методы тонкослойной хроматографии [313] и капиллярного электрофореза [314]. При этом обнаружено, что для эффективного разделения белофоров наиболее подходит вариант мицеллярной электрокинетической хроматографии с применением додецилсульфата натрия в качестве мицеллообразующего агента. [315]. Сравнение указанных выше свойств и параметров в совокупности позволяет, при наличии полного спектра печатной продукции производителя, с высокой вероятностью правильно отнести ту или иную бумагу к конкретной партии, марке, производителю.

Так же для решения задач криминалистики предлагается контроль состава рукописных и печатных документов на бумаге осуществлять при помощи метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и использованием термодесорбции и криофокусирования [316].

Кроме бумаги, распространенными объектами контроля в криминалистике являются чернила и штемпельная краска в штрихах, а также в устройствах для их нанесения на документ. Высокую эффективность при сравнительном криминалистическом исследовании записей, выполненных чернилами, показал метод высокоэффективной жидкостной хроматографии [317-320]. С использованием метода ВЭЖХ и детектированием при 580 нм предпринимаются попытки определения сроков выполнения надписей в документах для целей криминалистики [321].

Большинство методов контроля, применяемых в криминалистике при исследовании материалов документов, требует извлечения компонентов чернил из образца сомнительного документа. В тоже время пока не существует общепринятого стандарта размеров образца записи (штриха) необходимого для определения его состава. В различных методиках эта величина штриха колеблется

в диапазоне 3-30 мм по длине и ширине 1-2 мм, а объем применяемого экстрагента варьируется в диапазоне 20-2000 мкл [322]. При этом для экстракции красителей с поверхности бумаги могут применяться этанол, ацетон и смесями этанол - вода в различном соотношении [323].

Так же для целей криминалистических исследований сравнение состава нескольких сортов синих чернил для шариковых авторучек предлагается осуществлять методами ИК-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с фотометрическим детектированием при 4 длинах волн (254, 279, 370 и 400 нм) [324].

Для дифференциации паст гелевых ручек одного цвета, изготовленных различными фирмами, предложено использовать метод тонкослойной хроматографии [325]. Так же предложено использовать для контроля паст для шариковых ручек комбинации спектрофотометрического метода анализа и ТСХ. Необходимость проведения идентификации возникает для выявления факта подделки документов и требует сравнения отдельных фрагментов записи. Возможность дифференциации штрихов связана с тем, что неокрашенная часть современных паст содержит высококипящие растворители (40-60%), смолы и полимеры (до 30-40%), а из красителей в них могут присутствовать фталоцианиновые, арилметановые, ариламиновые, азосоединения. В тоже время идентификация материала письма путем прямого покомпонентного анализа затруднительна, что делает необходимым использование различных аналитических схем [326].

Для контроля состава чернил для шариковых ручек в условиях окружающей среды без какой-либо подготовки пробы предложено применять метод масс-спектрометрии с десорбционно-электрораспылительной ионизацией, что обеспечивают быстроту анализа и сохранение образца [327].

Для контроля состава тонера на документах с цветной фотокопией также может спектроскопия комбинационного рассеяния [328].

Для выявления различий у археологических каллиграфических объектов разработан быстрый и не деструктивный способ детектирования, включающий использование методов ИК- и КР-спектроскопии с преобразованием Фурье и основанный на контроле состава бумаги и чернил, используемых в сравниваемых документах [329].

Кроме этого для идентификации животных клеев, содержащихся в связующих средах художественных произведений и исторических объектов, предложено использовать метод капиллярного зонного электрофореза в среде 51,9 мМ раствора хлоруксусной кислоты с рН 2,26 при кондуктометрическом детектировании, позволяющий Методика позволяет дифференцировать клеи, полученные из яиц, казеина и различных коллагенов [330].

### **1.3.8. Лакокрасочные материалы и покрытия**

Арнаутов Н.В. с соавторами [331] предлагает исследовать неорганический состава красок методом лазерного микроспектрального локального анализа. Кроме этого для контроля неорганических компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) предлагается применять следующие методы: ИСП-АЭС [332], ИСП-МС [333], ААС [334], рентгеновской дифракции [335] и РФА [336]. Для исследования органической составляющей ЛКМ и лакокрасочных покрытий (ЛКП), Бибииков В.В. с соавторами [337, 338] предлагают применение ИК-спектроскопии. Беляева Л.Д. с соавторами [339] обобщили накопленные знания, что дало возможность при криминалистическом исследовании ЛКП и ЛКМ, помимо решения диагностических задач, устанавливать родовую, групповую или индивидуальную принадлежность их частиц к проверяемому объекту (образцу сравнения). При этом объектами исследования могут являться жидкие и твердые ЛКМ, а также ЛКП окрашенных предметов – целиком или в виде отдельных фрагментов. Возможность проведения диагностических и идентификационных исследований ЛКМ и ЛКП объясняется тем, что они характеризуются комплексом

признаков: цветом, морфологией, составом и т.п. Кроме того, свойства ЛКП и свойства поверхности окрашенных предметов часто имеют взаимообусловленный характер. Так, система ЛКП, нанесенная в заводских условиях, как правило, predetermined целевым назначением предмета (например, для покрытия транспортного средства определенной марки, модели используется конкретный ассортимент ЛКМ, предусмотрены определенные способы и технология нанесения); частица ЛКП, отделенная от предмета, как правило, имеет со стороны нижнего слоя отображение микрорельефа подложки и т.п. Методика предусматривает исследование ЛКМ и ЛКП комплексом физико-химических методов: оптической микроскопии, капельной химии, ИК-спектроскопии, элементного анализа и т.д., которые позволяют определить природу, морфологию и цвет объектов, их молекулярный и элементный состав. Постоянное накопление и своевременное обновление справочных данных об ассортименте выпускаемых ЛКМ и ЛКП, позволяет получить ценную информацию диагностического характера (целевое назначение ЛКМ и ЛКП, заводская или ремонтная окраска, для стандартных автомобильных ЛКП – марка или модель, период выпуска автомобиля и т.п.) [340-348]. Реализация данного подхода к исследованию ремонтных ЛКП автотранспортных средств дает возможность идентифицировать не только конкретное транспортное средство, но в некоторых случаях и отдельный элемент его кузова [349, 350]. Сравнительный анализ лаков для ногтей Кошелева Л.И. с соавторами [351] предлагает проводить методом пиролитической газо-жидкостной хроматографии. Для повышения надежности результатов определения состава автомобильных красок и покрытий предложено вместо метода пиролитической газовой хроматографии использовать пиролитическую хроматомасс-спектрометрию в сочетании с многомерным статистическим анализом данных [352-357].

Для быстрого контроля как органических, так и неорганических компонентов строительных красок в интересах криминалистики предлагается применять КР-спектрометрию [358]. Для контроля ЛКП в составе произведений

культуры и искусства, которые часто являются объектами криминалистики, могут применяться следующие методы: масс-спектрометрия [359, 360], оптическая микроскопия, РФС, КРС-микроскопия [361], капиллярный электрофорез с масс-спектрометрическим детектированием [362], ВЭЖХ-УФ [363], рентгеновская дифракция [364], а также ИК-спектроскопия и вольтамперометрия частиц [365].

### **1.3.9. Продукты выстрела**

При контроле продуктов выстрела в объектах криминалистики применяется широкий круг инструментальных методов [366]. Так, для идентификации пороха по его остаткам на гильзе предложен способ с применением системы пьезорезонансных сенсоров, а также построена модель, адекватно описывающая зависимость интенсивности запаха от времени, прошедшего после выстрела [367].

Для контроля остатков после выстрела из дробового ружья в объектах криминалистики предложено использовать комбинацию методов, включающую растровую электронную микроскопию, микрорентгеновскую спектроскопию и масс-спектрометрию изотопных соотношений [368].

Для идентификации органических остатков револьверного выстрела в одной частице частично сгоревшего пороха предложена методика, не требующая растворителя и сочетающая твердофазную микроэкстракцию с контролем дифениламина, метилцентралита, этилцентралита методом газовой хроматографией с азотно-фосфорным детектором [369]. Так же для контроля органических остатков от выстрела предлагается применять метод КР-спектроскопии [370].

В последнее время электрохимические методы все чаще применяются для контроля остатков после выстрела в объектах криминалистики [371]. Так, для нужд судебной экспертизы разработан метод определения остатков от оружейного выстрела с применением золотого микроэлектрода с целью

установления типа используемого оружия. Метод основан на получении информации по циклическим вольтамперограммам для растворов, содержащих продукты выстрела, собранные с рук подозреваемых. Обработку данных следует производить с помощью анализа главных компонент и иерархического кластерного анализа [372].

Для селективного контроля следовых количеств сурьмы на синтетической ткани одежды в целях криминалистики предложена методика, заключающаяся в облучении пробы нейтронами в ядерном реакторе, последующей экстракции Sb из пробы, пропускании экстракта через хроматографическую колонку с катионообменной смолой для сорбции мешающих элементов (Ba, Cu, Co, As, Zn, Hg и Ag) и измерения в фильтрате радиоактивности Sb при помощи  $\gamma$ -спектрометра [373].

Для определения дистанции выстрела по отложениям продуктов выстрела при криминалистических исследованиях предложен способ изготовления идентичных пространственных распределений твердых частиц свинца на поверхности подложки. Такие подложки с частицами можно использовать для целей градуировки, а распределение частиц свинца в области огнестрельного повреждения можно оценивать методом рентгенофлуоресцентного анализа [374].

### **1.3.10. Спиртосодержащие жидкости и пищевые продукты**

Предложен полуколичественный метод обнаружения подмены настоящего оливкового масла другими его видами. Методом ЯМР C13 в спектре настоящего оливкового масла установлено присутствие 12 основных пиков, соотношение площадей которых является характерным для истинного оливкового масла [375]. Изменение количества компонентов, соответствующих этим пикам, указывает на присутствие в продукте других видов масла. Метод обеспечивает достоверный результат при уровне подмены масла до 40%. Кроме этого для контроля дешевого

растительного масла в оливковом масле предложено применять ИК- и КР-спектроскопию с преобразованием Фурье [376].

Предлагается использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для создания баз данных элементного состава пищевых продуктов [377]. Ряд элементов позволяет идентифицировать источник происхождения сока. Модели по содержанию изотопов чистого апельсинового сока от 3-х источников заложены в библиотеку программы «MassLynx™». Библиотечный поиск обеспечивает идентификацию источников даже несмотря на разбавление образцов как водопроводной, так и дистиллированной водой.

Для установления географического региона происхождения и выявления факта фальсификации природной минеральной воды предложено применять метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для контроля соотношения некоторых элементов (Li/U, Mn/Ge, Li/Mo, Li/Sr, В/Ba, Rb/Th), а также некоторых изотопов. [378-380].

Все чаще находят применение различные методики определения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов с применением ионной хроматографии [381, 382]. Данный принцип применим также для испытания коньяков. Проведенное сравнение ионного состава более чем 400 водок, показало его высокую стабильность и индивидуальность для каждого производителя. Изменения в ионном составе говорило или о резком нарушении технологии водоподготовки на заводе, или о фальсификации водки (используется вода с другим ионным составом).

Для контроля показателей качества коньяков предложено использовать методы газовой и жидкостной хроматографии. При этом критериями возможной фальсификации продукции будут считаться присутствие триацетина и глицерина, повышенное содержание ванилина, а также высокое содержание сахарозы [383].

Севастьянов В.С. с соавторами [384] предложили, для выявления сырьевого источника происхождения этилового спирта, проводить измерения изотопных отношений углерода  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  на изотопном масс-спектрометре, соединенном с капиллярным газовым хроматографом, а изотопные отношения водорода  $^2\text{H}/^1\text{H}$  – на ЯМР-спектрометре.

Для идентификации и дифференциации различных сортов бразильского спирта, полученного из сахарного тростника, предложено осуществлять контроль 9 альдегидов, 6 спиртов и 6 катионов металлов. В процессе разработки методики было установлено, что наиболее надежную дифференциацию спиртов можно проводить по содержанию в них н-бутанола, вторичного бутанола, формальдегида, валерианового альдегида Fe и Mg. [385]. Так же для идентификации ароматических соединений в спиртовых растворах предложена система "электронного носа" [386].

Для дифференцирования пищевого и синтетического спиртов может быть применен метод газовой хроматографии с капиллярными колонками и пламенно-ионизационным детектированием. Однако, в результате проведенных исследований было установлено, что идентификация типа спирта этим методом имеет ряд затруднений, т. к. состав сопутствующих примесей зависит не только от вида сырья, но и от характера его переработки. В частности, было обнаружено, что некоторые примеси в спирте могут образовываться в процессе ректификационной очистки и поэтому не могут являться однозначной характеристикой его происхождения [387].

Для контроля общей кислотности и содержания лимонной кислоты с целью выявления фальсификации вин может быть применен метод потенциометрического титрования с использованием медного электрода. При этом процедура контроля должна проводиться после отделения органических карбоксикислот на анионите марки «АВ-17-8» [388].

С целью выявления фальсификатов молочной продукции предложено применять следующие методы инструментального контроля: жидкостную хроматографию в сочетании с тандемной масс-спектрометрией [389], сенсорного контроля с помощью так называемого «электронного языка» [390] и различные виды хроматографии [391, 392]. Для выявления фальсификации меда и продуктов пчеловодства предлагается использовать метод жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [393], а также масс-спектрометрии стабильных изотопов [394].

Для выявления подделок женьшеня предложено применять лазерную КР-спектроскопию [395], для выявления фальсификатов рыбной муки – капиллярный электрофорез [396], а для идентификации региона производства чая – рентгенофлуоресцентную спектрометрию [397].

Для разделения и контроля в пищевых продуктах красителей предложено применять комплекс методов, включающий ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопию [398], а также метод ВЭЖХ-МС с электрораспылительной ионизацией [399]. Для разделения и идентификации в пищевых продуктах углеводов, витаминов и некоторых токсикантов может быть применен метод ТСХ [400].

### **1.3.11. Прочие объекты криминалистики**

Для идентификации образцов масла сандалового дерева из разных географических источников предложено применение системы многомерной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием и детектированием с пламенной ионизацией пламени. Для этого контроль 3-х изомеров санталола с пределом обнаружения 0,002% осуществляется в одну стадию [401].

Для идентификации в воздухе соединений, выделяющихся при разложении трупов, предложено применять сочетание методов твердофазной экстракции и хроматомасс-спектрометрии [402].

Для идентификации природных красителей (8-С-(4-кеторамнозид) лютеолина, 8-С-рамнозид лютеолина и апигенина) в текстильных изделиях предложено к применению сочетание методов ЖХ и МС [403], а для непосредственной идентификация органических красителей в текстиле в режиме реального времени – времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения [404].

Для контроля подделок сандалового масла предложено использовать метод ИК-спектрометрии в ближней области спектра с применением многомерных градуировочных моделей типа регрессии по главным компонентам и по частичным наименьшим квадратам. Данный метод является неразрушающим, отличается экспрессностью, простой и пригоден для обнаружения подделок даже при наличии 1% масел низкого качества в масле высокого качества [405].

Для идентификации различных смазывающих веществ, применяемых при производстве презервативов, предложено использовать метод мицеллярной электрокинетической хроматографии в капилляре с УФ-детектированием в сочетании с такими статистическими методами обработки данных, как анализ основных компонентов или векторный анализ. Предложенный подход не обеспечивает достаточной чувствительности для определения целевых веществ в мазках жертв изнасилований, но при достаточном инструментальном обеспечении он может быть применен для установления факта изнасилования [406].

#### **1.4. Современные средства химической маркировки материалов, веществ и изделий**

Рассмотрев известные способы инструментальных методов контроля материалов, веществ и изделий, можно сказать, что очень сложно проводить сравнительные и идентификационные исследования каких-либо объектов, заранее не выявив и не обосновав достаточный набор идентификационных признаков, которыми в данном случае будут являться параметрами контроля. Такой процесс требует, как правило, больших усилий и не всегда гарантирует положительный результат. Во многих случаях гораздо быстрее, проще и надежнее своевременно придать интересующему объекту достаточный набор каких-либо идентификационных признаков, т.е. произвести его маркировку. Тем более что в этом случае предоставляется возможность не только для выбора объемов временных и материальных усилий для достижения поставленной цели, но и для учета уже имеющихся технических возможностей заинтересованной стороны.

В таком случае, под химическим маркером будем подразумевать определенное вещество (или смесь веществ), специально добавляемое (или наносимое на поверхность) к какому-либо материалу, веществу или изделию для придания ему отличительного признака (свойства), гарантирующего его последующую идентификацию методами контроля веществ и материалов среди некоторого числа себе подобных. Химическая маркировка материалов, веществ и изделий может преследовать несколько целей, что во многом предопределяет как свойства и тип самого маркера, так и способ его идентификации. Обширную группу химических маркеров составляют вещества, маркирующие свойства которых скрыты для людей, не обладающих определенным объемом информации о такой маркировке и способе ее выявления. Эта группа маркеров имеет большое практическое значение и широко используется государственными структурами для защиты финансовой, экономической, оборонной систем государства и его правоохранительной деятельности, а также помогает коммерческим компаниям оберегать свою продукцию, документы и технологию от фальсификации,

подделки и искажения. Более узкую группу химических маркеров составляют вещества, облегчающие обнаружение и контроль каких-либо процессов, протекающих незаметно для специалистов и требующих по каким-либо причинам своего выявления и объяснения. Эта группа маркеров в основном используется в научной и научно-практической деятельности человека. Кроме этого можно выделить еще одну группу химических маркеров, применение которых помогает осуществлять технологический процесс производства материалов, веществ или изделий, а также начальный этап их применения, но не оказывающих заметного влияния на дальнейшую эксплуатацию этих продуктов по прямому назначению.

Рассмотрение существующих химических маркеров и их свойств целесообразно проводить по принципу их детектирования (идентификации). Нельзя не признать, что предлагаемая здесь классификация химических маркеров в определенной мере является условной, так как некоторые из веществ можно одновременно отнести к различным группам. Заметим также, что концентрация вносимых добавок (в зависимости от метода определения и природы объекта) колеблется от долей процентов до  $10^{-6} - 10^{-10} \%$  от массы маркируемого объекта.

#### **1.4.1. Химические маркеры, выявляемые визуально**

Наибольшее практическое применение в качестве химических маркеров получили люминофоры – вещества, не поглощающие излучение в видимой области спектра, т.е. бесцветные при естественном освещении, но способные излучать видимый свет при воздействии на них ультрафиолетовыми лучами.

Как правило, это небольшая группа органических соединений, которые при облучении УФ-светом светятся синим, зеленым, желтым или красным светом. В данном случае люминофор выступает преобразователем более высокоэнергетичного невидимого ультрафиолетового света в видимый свет с меньшей энергией квантов. Во многих странах эти соединения вводят в полиграфическую, в том числе бесцветную краску и используют для защиты ценных бумаг и

документов в процессе их изготовления [407], а также для защиты товаров от подделок [408].

Основная область применения люминофоров в правоохранительной деятельности – негласная маркировка предметов преступного посягательства: денежных купюр, документов, похищенных вещей, а также упаковки материалов, веществ и поверхности изделий, оборот которых контролируется государством (оружие, боеприпасы, наркотики, стратегические материалы и т.д.). Это позволяет не только легко обнаруживать маркированный объект, но и доказывать факт контактного взаимодействия лица или предмета с маркированным объектом за счет механического переноса химического маркера при их непосредственном контакте [409, 410]. Для повышения надежности и вариабельности применения, на практике не редко используются смеси нескольких органических люминофоров и бесцветных химических индикаторов. При этом окончательная стадия идентификации проводится при помощи сравнительного качественного анализа методом тонкослойной хроматографии [411]. Очень часто в качестве люминофоров в данном случае используется группа соединений под общей торговой маркой «Орлюм», производство которых налажено ООО «ОЛБО» г. Москва под руководством Б.М. Болотина [412].

В качестве люминесцентного химического маркера, предназначенного для защиты нефтепродуктов от подделки, предлагается композиция, включающая нефтепродукт и определяемое количество маркера, невидимого в жидких нефтепродуктах. В качестве маркера в данном случае выступает соединение, которое приобретает окраску и флуоресценцию в контакте с проявляющим реактивом, который трансформирует маркер в дианион [413].

Люминесцентные маркеры также нашли широкое применение для защиты ценных бумаг, денежных знаков и материалов документов. В частности, розничная торговая сеть при реализации дорогостоящих товаров массового потребления часто применяет фломастеры, заправленные люминесцентным

составом, для исключения возможности подмены товаров недобросовестным потребителем в течение гарантийного срока эксплуатации. Например, для обеспечения визуального обнаружения продуктов выстрела, отлагающихся на мишени и элементах окружающей обстановки в результате применения огнестрельного оружия, предлагается добавлять в состав боеприпасов металлоорганический люминофор [414].

Чаще всего идентификация люминесцентных маркеров предполагает только визуальное подтверждение под воздействием источника УФ-излучения. Эта особенность является как их положительной стороной (простота, быстрота и дешевизна идентификации), так и недостатком (высокая вероятность ошибочной идентификации, относительная легкость обнаружения и имитации). Для усложнения процесса идентификации производятся люминесцентные маркеры, выявление которых требуется активации УФ-излучением с определенной длиной волны. Значительно реже такие маркеры идентифицируют при помощи спектральных и хроматографических методов анализа [415, 416].

При этом применение многокомпонентного химического маркера повышает вариативность маркировки. Так, предложен способ химической маркировки взрывчатого вещества, который заключается во введении в взрывчатое вещество маркирующей композиции, содержащей идентификаторы, количество которых равно количеству технических показателей, подлежащих маркировке. В качестве идентификаторов могут использоваться полиметилсилоксаны или полиэтилсилоксаны, которые обладают масло-жирорастворимостью, химической стойкостью в средах с различным рН, стойкостью к свободным радикалам, химической инертностью к компонентам взрывчатого вещества, отсутствием свойств поверхностно-активных веществ 1-го рода, химической инертностью к продуктам взрыва и отсутствием токсических свойств. Для контроля взрывчатого вещества с таким химическим маркером можно использовать метод жидкостной хроматографии [417].

Для скрытой маркировки пищевых продуктов могут быть использованы безвредные для человека люминесцирующие лекарственные средства (риванол, тетрацилин). Для химической маркировки любых веществ (лекарственные средства, ГСМ, ВВ и др.) предлагается в маркируемое вещество вводить предварительно изготовленную добавку того же химического состава, но с повышенным содержанием редких стабильных изотопов (углерода, кислорода, азота, водорода) нескольких элементов, входящих в состав маркируемого вещества. При этом кодом маркировки может служить величина концентрации редких изотопов, введенных в маркируемое вещество. Техническим результатом предложенного решения является использование в качестве маркирующего вещества того же самого химического вещества с другим изотопным содержанием, при этом химический состав полученной смеси не меняют. Маркированное вещество или остатки после его использования несут на себе код, заложенный при маркировке, что расширяет функциональные возможности способа. Отличие содержания атомных и молекулярных весов от природной концентрации делают различным для каждого предприятия-производителя маркируемого вещества. При этом концентрация маркирующей добавки в маркируемом веществе будет составлять от  $10^{-4}$  % (мас.) до 10 % (мас.), а для контроля изотопного состава промаркированного вещества следует осуществлять методом масс-спектромерии [418].

В геологии и гидрологии пользуются водорастворимыми люминофорами (флуоресцин, 2-(2-гидроксифенил) бензоксазол) для наблюдения за движением водных течений. Для автоматизации сортировки почтовых отправлений используют люминесцентные марки, для маркировки которых предлагается использовать дисалицилаллазин, а также 2-тиозиламинофенилзамещенные 4Н-3,1-бензоксазин-4-она. Иногда люминесцентную маркировку получают в результате химической реакции люминофоров с маркируемыми объектами. В биологии для маркировки белков и аминокислот широко применяются люминесцентные красители, вступающие с этими веществами в химическое

взаимодействие с образованием ковалентных связей [419, 420]. Бесцветные флуоресцирующие маркеры предлагается применять для маркировки нефтепродуктов и технических жидкостей [421]. Путем добавления флуоресцирующего порошка к пенополимерам при их изготовлении для выявления в УФ-лучах, предлагается способ маркировки пенополимером для дальнейшего отличия их друг от друга без использования сложных процедур [422]. При проведении разделения смесей методом электрофореза предлагается их маркирование люминесцентными реагентами определенного класса, что обеспечивает возможность оптического детектирования процесса разделения [423].

Помимо люминофоров, распространенным видом химических маркеров являются красители. Широкое применение данный вид химических маркеров получил у правоохранительных органов для снаряжения так называемых химических ловушек, которые используются в системе МВД России и стран СНГ для предотвращения и быстрого раскрытия имущественных преступлений. Химические ловушки - это снаряженные (обработанные) специальными красящими химическими веществами приспособления или устройства, закамуфлированные под различные предметы, с помощью которых такие вещества переносятся на тело и одежду человека. Химические ловушки могут быть активного и пассивного типов. В ловушках активного типа химические вещества переносятся на объект при срабатывании механического или пиротехнического распылителя. В ловушках пассивного типа контакт с химическим веществом происходит в момент нарушения оболочек ловушек или непосредственно при соприкосновении со специальными открытыми веществами (мазями). В качестве специальных красящих химических веществ чаще всего используются многокомпонентные смеси синтетических органических веществ класса родаминов и трифенилметановых красителей, с помощью которых достигается стойкое окрашивание контактирующих поверхностей. Для индивидуализации свойств предмета преступного посягательства предлагается

готовить смесевые композиции красителей с известными концентрациями, что придает отличительные признаки красителю и исключает возможность спутать его с красителями, применяемыми в промышленности и быту. Подтверждение наличия примененной смеси красителей проводится с помощью методов тонкослойной хроматографии и УФ-спектроскопии [424].

Красители также применяются коммерческими предприятиями для защиты своего имущества и продукции от фальсификации и хищений. Например [425], предложена система маркировки нефтепродуктов с использованием нескольких красителей, имеющих абсорбционные полосы в различных областях УФ-спектра. Введение этих маркеров в незначительных количествах (0,001-0,01%) не позволяет обнаруживать их визуально, но дает возможность надежной идентификации спектральными методами. Для химической маркировки этилового спирта предлагается использовать нетоксичную денатурирующую добавку. В результате маркировки получается денатурированный спирт, содержащий растворимую в спирте кислоту - лимонную и/или щавелевую, либо уксусную, а также краситель - флуоресцеин при следующем соотношении компонентов, мас. %: флуоресцеин 0,000005 - 0,00025, кислота 0,00001 - 0,00075. Присутствие добавки в спирте может быть легко установлено доступными средствами [426]. Так же в качестве денатурирующей добавки к техническому этиловому спирту предлагается использовать денатониум бензоат, для контроля которого можно использовать методы ГХ, ХМС, ИК- спектрометрии [427].

Для повышения безопасности ведения взрывных работ предлагается способ маркирования промышленных взрывчатых веществ, предполагающий введение в их состав красителей в определенной пропорции, а также дополнительных добавок, позволяющих обнаруживать остатки взрывчатых веществ и тем самым обезопасить персонал в процессе обнаружения и ликвидации отказавших зарядов. Кроме этого способ позволяет идентифицировать производителя и дату изготовления взрывчатого вещества [428].

Кроме этого, в последнее время все больше технологий, использовавшихся ранее исключительно государственными правоохранительными органами, находят применение в коммерческих структурах. Так, по данным агентства нефтегазовой информации "Самотлор-экспресс": «На всех объектах компании ТНК-ВР с мая 2006 года для защиты от несанкционированного проникновения и краж материалов и оборудования введено в практику применение специальных ловушек-красителей - "Родаминов"» [429].

Для защиты ценных бумаг и документов нашли применение фотохромные, термохромные, магнитные и абразивные маркеры, а также метамерные краски [430, 431]. Принцип действия фотохромных маркеров (бесцветных при дневном освещении соединений) основан на том, что при облучении УФ-светом эти бесцветные органические вещества приобретают интенсивную окраску [432, 433]. Термохромные маркеры изменяют свой цвет при нагревании до определенной температуры, а при охлаждении их окраска восстанавливается до первоначальной. В качестве термохромных маркеров предлагается использовать координационные соединения железа (II) с 1,2,4-триазолами [444], комплексы галогенидов теллура (IV) с N:N'-дифенилгуанидином [445] и др. Магнитные маркеры выполняются путем нанесения на документ намагниченных участков при помощи феррокрасок (высококонтрированные, устойчивые суспензии закиси-окиси железа в воде). Их обнаруживают с помощью магнитных датчиков или визуализаторов намагничивающегося изображения. Метамерные маркеры используются для нанесения на документ одноцветных изображений при дневном освещении, но проявляющих в УФ-свете разный цвет люминесценции для разных участков этого изображения. Такой способ защиты имитировать (подделать) гораздо сложнее, чем защитное изображение с одним цветом люминесценции. Абразивные маркеры [446] изготавливаются на основе диоксида титана, их отличительной особенностью является способность проявляться при трении о металл. Кроме этого в чувствительных к давлению красках, расположенных на поверхности анодированного алюминия, могут использоваться люминофоры на основе

рутениевого комплекса, способные формировать люминесцентные отклики в присутствии кислорода [447].

Для использования в качестве повышенных степеней защиты ценных бумаг предлагаются к применению маркеры, чувствительные к ИК-излучению. Освещая маркер светом определенной длины волны и наблюдая объект через электронно-оптический преобразователь, можно распознать маркер в виде темного или светлого пятна на наблюдаемом фоне. Для этого предлагаются к использованию многие соединения, например, цианиновые красители, содержащие остатки барбитуровой или тиобарбитуровой кислоты и активные группы, способные связываться с носителем [448], или скварены, содержащие фрагменты ферроцена, имеющие в хлороформных растворах две интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области спектра [449]. ИК-маркеры находят применение не только для защиты ценных бумаг. Так, для маркировки нефтяных топлив предлагается использовать карбонильные соединения, которые могут быть обнаружены только по поглощению в средней области ИК-спектра [450]. Для маркировки волокна (полиолефинсукцинатное, модакриловое, найлоновое, вискозное, древесное волокно, хлопок, шерсть) предлагается проводить его обработку малыми количествами (10-25 м. д.) вещества, люминесцирующего под действием излучения в ближней ИК-области (фталоцианины, 2,3-нафталоцианины в виде раствора в органических растворителях) [451]. Для химической маркировки углеводородных жидкостей предлагается к применению один или несколько красителей определенного класса, для идентификации которых используют спектральные методы анализа (ИК, КР или флуоресцентный) [452].

Таким образом, большинство химических маркеров выявляемых визуально, находят применение в качестве экспрессных методов контроля и только некоторые из них предполагают дальнейшее подтверждение физико-химическими методами анализа. В связи с этим, почти вся рассмотренная группа химических маркеров без особых сложностей может быть имитирована, что является одним из основных недостатков. Кроме этого, производство таких веществ неразрывно

связано со сложным и многостадийным синтезом, что отражается на их стоимости.

Особую группу маркеров составляют запаховые вещества, которые можно рассматривать как биохимические маркеры. В качестве этого вида маркеров могут использоваться многие синтетические многоатомные предельные жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода и иные соединения, обладающие специфическим воздействием на запаховый анализатор служебно-розыскной собаки. Эти вещества применяются в качестве усилителя следа, а в комбинации с красителями служат веществом-маркером химических ловушек. Запаховые препараты – эффективное средство при розыске преступника по горячим следам. Они облегчают также ведение наружного наблюдения за лицом в процессе проведения оперативной разработки. Основу запаховых препаратов составляют малораспространенные органические природные соединения, которые обладают специфическим воздействием на обоняние и центральную нервную систему собак. Специфичный запах таких препаратов хорошо дифференцируется в широком температурном интервале (от -20 до +30 оС). Следы препаратов в течение 10 суток хорошо обнаруживаются на предметах преступного посягательства, одежде и обуви преступника специально обученной служебно-розыскной собакой [453]. В последнее время применение запаховых маркеров перестало ограничиваться биодетекторами – собаками. Так, для фармацевтических препаратов, действующих на центральную нервную систему и/или наркотики, анаболики и т. п. (седативные, снотворные, психотропные, антидепрессанты, транквилизаторы, антиму斯卡риновые, увеличивающие мышечную массу спортсменов), для которых существует риск незаконного введения без согласия человека, предлагается применение не менее одного приемлемого органолептического маркера. Этот органолептический маркер может быть оформлен в виде мягких капсул и должен быть ярко выражен по запаху, вкусу, цвету и плохо смешиваться с пищей. Органолептические маркеры выбирают из группы гидрофильных и гидрофобных (жирорастворимых и

водорастворимых) ароматизаторов, красителей, веществ с ярко выраженным вкусом (экстракт чеснока или его компоненты аллилин, аллицин; экстракт алоэ вера или его компоненты, хинина сульфат/гидрохлорид/бромгидрат), природные красители серии Е, масла и жиры (соевое, пальмовое, кокосовое, касторовое, тресковое) [454]. Агафонов Г. В. и Тихонов В. В., для защиты от подделки и для облегчения идентификации потребителем производителя водки, предлагают способ маркировки продукции приятным запахом. После заполнения потребительской тары, перед укупоркой, в пространство над поверхностью залитой в нее водки вводят газообразный ароматизатор. Перед введением ароматизатора, воздушное пространство можно заполнить инертным газом или смесью инертного газа с газообразным ароматизатором. Преимущественно используют ароматизатор с растительным запахом, например с запахом хвои, или мяты, или черемухи, а тару снабжают информацией о запахе ароматизатора [455].

#### **1.4.2. Химические маркеры, выявляемые физико-химическими методами**

В последнее время все большее распространение получают маркеры, выявляемые химической обработкой. Принцип обнаружения (визуализации) маркеров этого типа основан на том, что не видимую при дневном освещении маркировку проявляют (обрабатывают) раствором бесцветного проявителя и получают цветное изображение. Одним из примеров может служить бесцветный рН-индикатор (фенолфталеин, крезолфталеин или тимолфталеин), окрашивающийся в щелочной среде в красный, сиреневый или синий цвет [456]. При этом надо иметь в виду, например, что сама бумага имеет кислую реакцию, да и в воздухе имеется углекислый газ. Поэтому проявленное щелочью изображение со временем вновь исчезает. При необходимости проявленное изображение может быть принудительно устранено обработкой слабой кислотой. Такие маркеры могут быть с успехом использованы как для маркировки этикеток

винно-водочных или табачных изделий, так и в качестве добавки к нефтепродуктам [457, 458]. Кроме этого они используются в качестве легирующих добавок к смесевым люминесцентным маркерам в правоохранительной деятельности, а также в виде смесей индикаторов для маркировки предметов преступных посягательств, при наличии информации о наличии у подозреваемых источников УФ-света (портативные, банковские, медицинские УФ-осветители, а также источники УФ-света в развлекательных клубах, на дискотеках и т.п.). Еще одним положительным свойством химических маркеров на основе рН-индикаторов является то, что они в достаточно низких концентрациях могут быть обнаружены тонкослойной хроматографией, а также спектральными методами.

Другим вариантом использования добавок, изменяющих свой цвет с изменением рН, являются чернила, содержащие маркер в окрашенной (щелочной) форме. Через некоторое время после нанесения на объект маркер становится невидимым. Выпущенная в продажу "магическая ручка" с такими чернилами рекомендована для использования раскройщиками ткани. Точно также устроен и клеящий карандаш. Наносимый клей имеет окраску, что визуализирует место его нанесения. Со временем слой клея обесцвечивается с сохранением своих клеящих свойств. Имеются специальные чернила и штемпельные краски, в которых для защиты от подделки содержится химический маркер на основе фталидных производных, способных к окрашиванию при контакте со щелочными растворами [459].

Возможно также использование бесцветного маркера, который после обработки проявителем остается бесцветным, но приобретает способность флуоресцировать при облучении УФ-светом. Например, идентификационное средство «Люмограф 3-БК» предназначено для нанесения на документы, предметы, поверхности и другие объекты скрытого слоя (невидимого при естественном освещении и не люминесцирующего в УФ лучах) идентификационного порошка, обеспечивающего возможность установления

факта контакта рук или предметов с обработанной поверхностью и выявления следов их последующих контактов. Выявление осуществляется визуально, по возникающему свечению в УФ-лучах (365 нм) только после обработки частиц идентификационного порошка проявляющим составом [460].

Радиоактивные индикаторы – сравнительно новая группа химических маркеров, пик применения которых приходится на конец 70-тых - начало 80-тых годов прошлого века. Множество положительных свойств, в данном случае, не смогли справиться с безопасностью их применения. Здесь в качестве отличительного признака выступает уровень радиоактивности предмета преступного посягательства, который достигается применением радиоактивных изотопов и измеряется при помощи переносных скрытно носимых радиометров, чувствительных на расстоянии до 10-20 м. Радиоактивные индикаторы способствуют фиксации объекта преступного посягательства, как в статических, так и в динамических условиях [461]. Такое качество маркера присуще еще только запаховым веществам.

К микроэлементным меткам следует отнести вещества, которые при добавлении к объекту придают ему отличительное свойство по микроэлементному составу. К таким веществам относятся, например, соединения редкоземельных и рассеянных элементов; микроколичества соединений этих элементов можно наносить на документы, денежные знаки, металлы, вводить в виде растворов в горюче-смазочные материалы и т.п. Присутствие метки может быть обнаружено в лабораторных условиях эмиссионным спектральным, атомно-абсорбционным, рентгеноспектральным или нейтронно-активационным методами. Многие коммерческие фирмы вводят микроэлементы в выпускаемую продукцию для ее защиты от фальсификации, что обеспечивает создание отличительного признака от продукции других фирм [462, 463].

Для химической маркировки оригинальных печатных документов и отличия их от фотокопий предложено добавлять в чернила метку в виде

трифторацетилацетонатов редкоземельных элементов и детектировать редкоземельные элементы в документах при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после химического разложения пробы [464].

Микроэлементные добавки были впервые предложены в 1891 году известным ученым Р. Вудом. Суть их применения сводилась к добавлению в пищевую продукт хлористого лития, с последующей идентификацией маркированного продукта путем обнаружения известной красной спектральной полосы лития при помощи бунзеновской горелки и спектроскопа [465].

Современные области применения микроэлементных химических маркеров обширны. Так, в гидрологии в качестве искусственных маркеров предлагается использовать йодид-ионы, для определения которых оптимизирована методика капиллярного электрофореза с пределом обнаружения 0,45 мг/л [466].

Для защиты от подделок и идентификации производителя клеев на основе диспергируемых в воде полимеров, полученных эмульсионной полимеризацией (ПВА и его СПЛ), предложено вводить в клей соли Li, B, Co, Cu, Mo, Ni, Pb или Sn, присутствие которых определяют атомно-адсорбционной спектроскопией [467].

Для маркирования жидких и твердых материалов различной природы с целью их дальнейшей идентификации предложен метод, основанный на введении в материал одного из выбранных ионов на нетоксичном уровне. Могут быть введены катионы аммония, Na, Li, K, Pb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Zn или анионы - фториды, хлориды, бромиды, иодиды, бораты, нитраты, фосфаты, сульфаты, селенаты. При проведении идентификации по введенным ионам используют методы элементного анализа, ионной хроматографии и масс-спектрометрии [468].

Для эффективной и стабильной защиты от подделок документов, акцизных марок, банкнот, ценных бумаг и изделий, предлагается использовать люминофоры, представляющие собой композицию из оксисульфида гадолиния

активированного тербием и оксисульфида иттрия активированного иттербием и эрбием, с размером кристаллических частиц указанных не более 1,5 мкм. Полученный состав вводится в типографскую краску и наносится методом типографской печати на маркируемую поверхность в виде метки, невидимой при обычном освещении. Визуализация такой метки осуществляется в ИК- или УФ-свете и проявляется в свечении зеленым цветом, после чего проводится более надежная физико-химическая идентификация документа [469].

Для защиты авторского права производителя предлагается преднамеренная маркировка товара введением небольшого количества стабильных изотопов, для идентификации которых может использоваться метод масс-спектрометрии стабильных изотопов [470]. В будущем кодирование ценных бумаг изотопами редкоземельных элементов может стать наиболее совершенным и надежным методом защиты ценных бумаг от подделок. Некоторые авторы считают, что для его практического использования наиболее подходящими являются стабильные изотопы осмия: использование их в качестве метки ценных бумаг позволит качественно повысить надежность защиты ценных бумаг от подделок, так как технология получения изотопов осмия и введения их в структуру ценных бумаг весьма сложна и требует промышленных условий. Введение же двух изотопов осмия (соотношение которых может варьироваться по заданной программе изготовителем ценных бумаг) позволяет практически полностью исключить возможность подделки ценных бумаг и в то же время легко проводить специальную экспертизу на наличие или отсутствие подделок. Использование осмия для кодирования ценных бумаг приемлемо также с той точки зрения, что этот элемент отличается высокой устойчивостью к воздействию механических нагрузок, агрессивных сред. Кроме того, он характеризуется отсутствием какого-либо значимого радиоактивного воздействия на человека и окружающую среду. Анализ ценных бумаг на отсутствие подделок может легко и оперативно проводиться по характерному рисунку нанесенного осмия (заданное расстояние между метками). Экспертиза же особо ценных бумаг может совершенно

безошибочно проводится по соотношению двух изотопов осмия (например, Os-192/Os-187 или Os-192/Os-189 и т.д.) в лабораторных условиях, с использованием лазерной или ядерной диагностики [471].

Микроорганические добавки – это вещества, обладающие специфичным органическим составом. В качестве микродобавок может применяться большой ассортимент веществ органической природы, которые могут быть выявлены различными хроматографическими и спектральными методами анализа, а также классическими реакциями химического органического анализа. В последнее время разработано несколько высокочувствительных переносных и стационарных обнаружителей-анализаторов взрывчатых веществ в газовых средах и растворах, позволяющий производить качественный и количественный анализ на основе хроматографических методик, дрейфспектрометрии и ее модификаций, масс-спектрометрии, а также метод спектрометрии подвижности ионов. Основные трудности решения этой задачи обусловлены крайне низким давлением паров большинства распространенных взрывчатых веществ, их высокой адсорбционной способностью, а также присутствием в воздухе большого количества маскирующих примесей. Решение этих проблем позволяет использовать ядерно-физические методы обнаружения взрывчатых веществ, в частности для элементного анализа состава веществ. При этом контролируется не только высокое содержание азота, но и регистрируются уникальные сочетания во взрывчатых веществах высоких концентраций атомов азота и кислорода. Это позволяет производить расшифровку веществ на фоне присутствия меламина и полиуретана, имеющих в составе высокое содержание азота. Создаются перспективные поисковые системы на основе применения метода ядерного квадрупольного резонанса [472-475].

Для увеличения эффективности методов детектирования взрывчатых веществ, 1 марта 1991 года представители ведущих стран подписали Конвенцию о маркировке пластических взрывчатых веществ в целях их обнаружения. Это было связано с тем, что участились случаи совершения террористических актов, где

использовались пластические взрывчатые вещества. Данный международный правовой акт требует от стран-участников производства только химически маркированных пластических взрывчатых веществ. Для химической маркировки предложено 4 соединения (добавляются в количестве от 0,1% до 0,5%), обладающих давлением пара, достаточным для обнаружения современными методами детектирования взрывчатых веществ: этиленгликольдинитрат (EGDN), 2,3-диметил-2,3-дими-тробутан (DMNB), пара-мононитротолуол (p-MNT) и орто-мононитротолуол (o-MNT) [476, 477].

Маркеры, обладающие структурными и фазовыми особенностями, могут быть обнаружены различными физико-химическими методами. Например, предлагается способ получения внутренних цветных или бесцветных надписей в стекле для его маркировки путем ионного обмена и диффузии ионов металла с использованием лазерного облучения. Надписи могут быть бесцветными, получаемыми за счет локального изменения показателя преломления стекла, выявляемые с помощью оптических средств (например, фазовоконтрастной микроскопии) или цветными - за счет локального внедрения в структуру стекла ионов металла (серебра или меди). Для получения цветных надписей или изображений на поверхность стекла наносят красящее вещество и стекло подвергают локальному подогреву лазерным излучением (напр., с помощью CO<sub>2</sub>-лазера), за счет чего происходит диффузия красящих ионов металла в стекло, их агрегация и появление цветного изображения [478].

Предложен микроволновый плазменный метод для получения трехслойных фосфоресцирующих наночастиц толщиной около 0,1 мкм, используемых для маркировки продукции с целью выявления фальшивых изделий. Предварительно получают ядра частиц с определенными свойствами, например магнитными. Затем на ядро наносится фосфоресцирующий окрашивающий слой, а затем защитный слой из полимера. Частицы суспендируют в воде или органическом растворителе и наносятся различными методами на поверхность изделия [479].

Предложен прибор для маркировки жидкостей, например топлив, и их последующей идентификации по определенным маркерам. Для маркировки используют по крайней мере два маркера, каждый из которых вводят в жидкость с определенной концентрацией. При проведении идентификации определяют содержание каждого маркера при помощи специфических сенсоров оптического типа. В качестве параметра идентификации используют отношение измеренных концентраций. При маркировке углеводородных топлив в качестве маркеров используют добавку цианобензола и бензолизоцианата при концентрации 0,01-0,02 %, которые затем определяют методом ИК спектроскопии [480, 481].

Таким образом, имеющееся в настоящее время научно-методическое обеспечение физико-химических методов идентификации материалов, веществ и изделий, а также их источников происхождения, оставляет неразрешенными следующие проблемы и вопросы:

- постоянное расширение «ассортимента» объектов, требующих разработки научно-обоснованных методик по химической идентификации их источника происхождения и их сравнительному исследованию;
- отсутствие единого научного подхода к сравнительному исследованию материалов, веществ и изделий, входящих в общую целевую группу;
- необходимость использования множества аналитических методов для сравнения большого количества разнородных показателей, влекущее резкое увеличение как себестоимости анализа, так и требований к его приборному оформлению, а также квалификации персонала.

Существующие способы химической маркировки материалов, веществ и изделий имеют следующие общие недостатки и изъяны, требующие устранения:

- отсутствие универсальности химических маркеров для широкого круга объектов;
- низкая вариабельность большинства известных химических маркеров;

- сложность производства большинства маркеров и высокие требования к аналитическому оборудованию для их идентификации;
- возможность имитации химической маркировки.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: ПРИБОРЫ, МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. Характеристика использованных веществ и материалов

#### Реактивы.

Индивидуальные алканы нормального строения с количеством атомов углерода в цепи от 16 до 30, производства фирмы «Fluka», с содержанием основного углеводорода более 99%.

Активированный силикагель марки АСК, силикагель марки КСМГ.

Очищенный парафин технического назначения марки «Т» с температурой плавления 52 0С.

Сухие измельченные листья черного чая марки «Майский чай» из розничной торговой сети.

Хлороформ, метанол, ацетон, гексан, толуол, этанол, диэтиламин – марки «х.ч.», предварительно перегнанные.

Кислота соляная концентрированная, аммиак водный концентрированный, натрия гидроксид – марки «х.ч.».

Фенол, фталевый ангидрид, гидроксид натрия марки «ч.д.а.».

Фенолфталеин (ФФ), о-крезолфталеин (КФ), тимолфталеин (ТФ), флуоресцеин (резорцинфталеина, РФ) марки «ч.».

Лимонная и щавелевая кислоты марки «ч.».

Окисленный атактический полипропилен выпускает ООО «Атактика» (г. Томск) на опытно-промышленной установке окислением расплава полимера кислородом воздуха при 180-250 оС. Для приготовления маркера используют полимер марки ОАПП-Н (окисленный атактический полипропилен низкоокисленный), соответствующий по свойствам ТУ 2211-00-02069318-04

«Окисленный атактический полипропилен». ОАПП-Н имеет средневязкостную молекулярную массу в пределах  $28-30 \times 10^3$  и содержит гидроксильные и карбонильные группы (0,27-0,31% мол.). Промышленный ОАПП-Н содержит до 3,0% порошкообразного талька и до 20% примесей изотактической фракции полипропилена, которые нерастворимы в углеводородных растворителях. Промышленный продукт очищают экстракцией бензолом при 25 оС с последующим отстаиванием нерастворимого осадка и фильтрованием. После упаривания досуха фильтрата получают очищенный ОАПП-Н, который используют для приготовления химического маркера. Выход очищенного ОАПП-Н составляет 80-90% масс. ОАПП-Н хорошо растворяется в гексане или бензоле, а фталейны в этих растворителях не растворяются. 10-15% раствор ОАПП-Н имеет низкую вязкость и хорошо диспергирует порошкообразные фталейны.

#### **Материалы и изделия.**

Образец героина №1 – вещество массой 50,230 грамма содержащее героин, изъятое 25.07.1997г. из незаконного оборота в г. Нижневартовске Ханты-Мансийского автономного округа. Основные характеристики образца:

- содержание диацетилморфина (героина) 62,3%, относительное содержание 6-моноацетилморфина 15,4% и ацетилкодеина 9,6%;

- инертный наполнитель лактоза;

- фармакологически активных добавок не обнаружено.

Образец героина №2 – вещество массой 50,100 грамма содержащее героин, изъятое 12.11.1999г. из незаконного оборота в г. Нижневартовске Ханты-Мансийского автономного округа. Основные характеристики образца:

- содержание диацетилморфина (героина) 22,3%, относительное содержание 6-моноацетилморфина 12,2% и ацетилкодеина 10,1%;

- инертные наполнители лактоза и сахароза;
- фармакологически активная добавка димедрол.

Образец героина №3 – вещество массой 50,390 грамма содержащее героин, изъятое 12.01.2000 г. из незаконного оборота в г. Нижневартовске Ханты-Мансийского автономного округа. Основные характеристики образца:

- содержание диацетилморфина (героина) 10,1%, относительное содержание б-моноацетилморфина 19,6% и ацетилкодеина 8,1%;
- инертные наполнители лактоза и глюкоза;
- фармакологически активные добавки ацетилсалициловая кислота, кофеин и фенацетин.

Образец героина №4 – вещество массой 50,170 грамма содержащее героин, изъятое 20.02.2000г. из незаконного оборота в г. Мегионе Ханты-Мансийского автономного округа. Основные характеристики образца:

- содержание диацетилморфина (героина) 5,6%, относительное содержание б-моноацетилморфина 11,0% и ацетилкодеина 12,2%;
- инертный наполнитель лактоза и сахароза;
- фармакологически активных добавок не обнаружено.

Образец героина №5 – вещество массой 50,640 грамма содержащее героин, изъятое 05.04.2000г. из незаконного оборота в г. Нижневартовске Ханты-Мансийского автономного округа. Основные характеристики образца:

- содержание диацетилморфина (героина) 2,7%, относительное содержание б-моноацетилморфина 12,9% и ацетилкодеина 10,3%;
- инертный наполнитель сахароза;
- фармакологически активных добавок не обнаружено.

Шашки гидроизолированные прессованные прямоугольные канальные ГТПП-400 (ТУ 75 11903-623-93).

Шашки гидроизолированные прессованные цилиндрические ТП-200Г-К (ТУ 84-08628424-706-98).

Патроны аммонита А-50 (ТУ 84-401-7-72).

Заряды перфорационные кумулятивные ЗПК105С (ТУ 41-12-129-97).

Заряды перфорационные кумулятивные ЗПК42С (ТУ 41-12-142-98).

Детонирующий шнур типа ДША.

Электродетонатор типа ЭДП.

Образец автомобильного бензина марки АИ-92 произведенный Сургутским ЗСК (ГОСТ Р 51105-97) в феврале 2005 года.

Дизельное топливо марки 3-0,05-45 (ГОСТ 305–82), топливо для реактивных двигателей марки ТС-1 (ГОСТ 10227–86) и бензин марки Регуляр-92 (ГОСТ Р 51105–97), произведенные ООО «Газпром переработка» Сургутским заводом по стабилизации конденсата.

Атактический полипропилен (АПП) производства завода полипропилена ООО «Томскнефтехим».

В качестве режущего инструмента в экспериментах по разрезанию бумаги использовали:

- 1) Ножницы канцелярские «Erich Krause comfort» (Германия-КНР);
- 2) Ножницы канцелярские «Erich Krause Sensor» (Германия-КНР);
- 3) Ножницы канцелярские «LEFTY Cullinan» (Чехия);
- 4) Ножницы канцелярские «Burling Power Full» (Германия-КНР);
- 5) Ножницы канцелярские «Albion» (Англия);

- 6) Ножницы канцелярские «Cuntberhof» (Германия);
- 7) Ножницы канцелярские «Centrum» (Германия);
- 8) Ножницы канцелярские «TUKZAR» (КНР);
- 9) Ножницы хозяйственные «Горизонт» (Россия, 2008 г. выпуска);
- 10) Ножницы хозяйственные «Горизонт» (СССР, 1988 г. выпуска);
- 11) Резак канцелярский роликовый «Kaizer» (Германия);
- 12) Нож канцелярский «Erich Krause» (Германия-КНР).

Офисная белая бумага торговой марки «Айсберг», 2009 года выпуска, формат А3, плотность 80 г/м<sup>2</sup>.

### **Инструменты и оборудование.**

Подрывная машинка типа ПМ-4.

Провод электрический типа СПП-1.

Ручная дрель.

Сверло по металлу диаметром 2 мм длиной 60 мм.

Искробезопасный слесарный инструмент.

## **2.2. Методы эксперимента и исследования**

### **Исследование методом газо-жидкостной хроматографии**

Контроль синтетических каннабиноидов и производных фенэтиламина методом хроматомасс-спектрометрии проводили при следующих условиях: хроматограф Agilent Technologies 6850 с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975С; хроматографическая колонка капиллярная "HP-5MS" длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм; температура инжектора 250°С; температура интерфейса детектора 290°С; температурная

программа хроматографической колонки – выдержка 3 мин. при 50°C, подъем температуры со скоростью 10°C/мин. до 280°C и выдержка при этой температуре 14 мин.; газ-носитель гелий; скорость газа-носителя 1,0 мл/мин; ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ); регистрацию ионов проводили в диапазоне от 40 до 500 m/z по полному ионному току; объем пробы 1 мкл в виде метанольного экстракта; ввод пробы с делением потока 1:40. Регистрацию данных и их обработку проводили при помощи программного обеспечения “Enhanced Productivity MSD ChemStation”.

Для хроматографирования каннабиноидов пробу растительного материала массой 3-4 мг экстрагируют 1 мл кипящего метанола. Для хроматографирования производных фенэтиламина пробу вещества массой 3-4 мг растирают в ступке, добавляют 1,0 мл хлороформа, каплю 0,1 н. водного раствора КОН (NaOH), нагревают до начала кипения, охлаждают и дают отстояться.

Исследование смесей углеводов проводилось методом газо-жидкостной хроматографии на лабораторном хроматографе модели «GC 8000» фирмы «FISONS» (США) при следующих условиях:

- детектор – ПИД; температура детектора 310 °С;
- инжектор с делением потока 1:40; температура инжектора 280 °С;
- хроматографическая капиллярная колонка «HP-Ultra-1» (аналог SE-30) длиной 12,5 м, диаметром 0,2 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,33 мкм;
- газ-носитель – гелий; скорость газа-носителя 1 мл/мин;
- объем пробы 1 мкл;
- температурная программа термостата – 1 мин. выдержка при 100 °С, затем подъем температуры со скоростью 10 °С/мин. до 300 °С и выдержка при 300 °С 15 минут;
- сбор данных и обработка полученной хроматограммы производилась при помощи фирменного программного обеспечения «Chrom-card 3.11»;
- относительная погрешность измерений не превышала 5%.

При исследовании автомобильных бензинов был использован аппаратно-программный комплекс на базе лабораторного газового хроматографа «Кристалл

2000M». Условия хроматографического анализа: детектор – ПИД; колонка капиллярная HP-5MS (аналог SE-54) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм; газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя 1,0 мл/мин; инжектор с делением потока 1:10; объем пробы 1,0 мкл; температура инжектора 280 °С, детектора – 310°С; температурная программа термостата колонки – изотерма 1 мин при 50°С, затем подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 300 °С с изотермической выдержкой при этой температуре в течение 19 мин.

При анализе дизельного топлива использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой SE-54 (L=15 м, d=0,32 мм). Режим программирования температуры термостата хроматографа: изотерма – при 70 °С в течение 5 мин, затем – нагрев со скоростью 4 °С/мин до 280 °С. Температура испарителя – 250 °С, скорость газа-носителя (гелий) – 3,0 см<sup>3</sup>/мин. При анализе топлива для реактивных двигателей использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой ULTRA-1 (L=25 м, d=0,20 мм). Режим программирования температуры термостата хроматографа: изотерма при 35 °С в течение 2 мин, затем – нагрев со скоростью 3 °С/мин до 280 °С. Температура испарителя – 250 °С, скорость газа-носителя (гелий) – 1,0 см<sup>3</sup>/мин.

При исследовании низкомолекулярных углеводородов газовый хроматограф с масс-селективным детектором «Clarus 500 MS» (PerkinElmer) с капиллярной колонкой марки SE-54 (L=30 м, d=0,25 мм). Режим программирования температуры термостата хроматографа: изотерма при 80 °С в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 10 °С/мин до 280 °С. Температура испарителя – 250 °С, расход газа-носителя (гелий) – 0,5 см<sup>3</sup>/мин. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ.

Фталейны исследовали методом хромато-масс-спектрометрии при следующих условиях: хроматограф Agilent Technologies 6850 с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975С; хроматографическая колонка капиллярная «HP-5MS» длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм; температура инжектора 250 °С; температура интерфейса детектора 280 °С;

температурная программа хромато-графической колонки – выдержка 2,0 мин при 50 °С, подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 280 °С и выдержка при этой температуре 15 мин; газ-носитель гелий; скорость газа-носителя 1,0 мл/мин; ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ); регистрацию данных и их обработку проводили при помощи программного обеспечения Enhanced Productivity MSD «ChemStation».

Условия аналитического контроля пылевых следов героина методом хроматомасс-спектрометрии проводили в следующих условиях:

- хроматограф «Agilent Technologies 6850» с масс-селективным детектором «Agilent Technologies 5975С»;
- хроматографическая колонка капиллярная "HP-5MS" длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм;
- температура инжектора 280°С;
- температура интерфейса детектора 290°С;
- температура хроматографической колонки изменялась от 100°С (выдержка 3 минуты) до 280°С (выдержка 9 минут) со скоростью 10 °С/мин;
- газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 1,0 мл/мин;
- ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ);
- регистрацию ионов проводили одновременно по четырем выбранным ионам (m/e 369, 327, 310, 268);
- объем пробы 1 мкл;
- ввод пробы с делением потока 1:30.

Условия хроматографического контроля наркосодержащих смесей героина: газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия) с масс-селективным детектором Termo Electron DSQ II, кварцевой капиллярной колонкой RTX-5MS (25 м × 0,25 мм), толщина пленки фазы - 0,25 мкм; температура инжектора - 290 °С; температура интерфейса детектора - 200 °С; начальная и конечная температуры термостата колонки - 50 и 450°С соответственно; температура колонки меняется со скоростью 10-15 °С/мин; газ-носитель - гелий; объем вводимой пробы - 1 мкл. Пробу вводили в режиме с делением потока 1:40. Масс-селективный детектор

работал в режиме электронного удара (70 эВ). Обнаружение наркотических и психотропных средств в экстрактах проводили в режиме регистрации по полному ионному току; полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки NIST-2005 и Wiley 8th Edition). Перед анализом пробы исследуемых веществ тщательно перетирали в агатовой ступке и гомогенизировали встряхиванием. Затем навески веществ массой 5 мг заливали 1 мл хлороформа каждую, добавляли каплю триэтиламина и после встряхивания пробы (в течение 10 мин) проводили исследование.

Для обнаружения фармакологических добавок навески образцов массой 50-150 мг заливали 4 мл 0,5% серной кислоты, 5 мл хлороформа (метиленхлорида, толуола) и нагревали на водяной бане при 40°C в течение 20 мин при постоянном встряхивании. После охлаждения и отстаивания экстракта отбирали слой органического растворителя. Экстрагирование проводили дважды, после чего экстракты объединяли, упаривали досуха, к сухому остатку добавляли 0,2 мл раствора тетраоктана в хлороформе (метиленхлориде, толуоле). Хроматографический анализ объектов проводили в описанных выше условиях.

Для идентификации хроматографических пиков нормальных алканов, в аналогичных условиях анализировались модельные смеси стандартных образцов определяемых углеводородов. Кроме исследуемых веществ хроматографированию подвергали хлороформный раствор смеси алканов нормального строения с числом атомов углерода от 9 до 35. Линейные индексы удерживания (J) компонентов рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{t - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z,$$

где  $t$  – время удержания анализируемого компонента;  $t_z$  – время удержания нормального алкана с числом атомов углерода в молекуле равном  $z$ ;  $t_{z+1}$  – время удерживания нормального алкана с числом атомов углерода в молекуле равном  $z+1$ , при условии элюирования хроматографического пика

анализируемого компонента между пиками двух указанных выше нормальных алканов.

Для оценки распределения углеводородов, по полученным значениям площадей хроматографических пиков рассчитывается относительное содержание нормальных предельных углеводородов с числом углеродных атомов от 19 до 35, сумма площадей которых принята за 100%. Расчет осуществляли методом нормировки по формуле:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} S_i} \times 100 \quad (1)$$

где  $C_i$  – относительное содержание  $i$ -го компонента, в %;

$S_i$  – площадь пика (группы пиков)  $i$ -го компонента, в усл. ед.;

$\sum_{i=1}^{i=n} S_i$  – сумма площадей пиков компонентов, в усл. ед.;

$n$  – число компонентов.

Хроматографический анализ проводился троекратно, после чего определялись средние значения относительного содержания нормальных алканов (С,%) и рассчитывались их доверительные интервалы по результатам параллельных анализов. Статистическая обработка результатов анализа проводилась в соответствии методикой, изложенной ниже.

### **Метод тонкослойной хроматографии**

Для идентификации производных фенэтиламина часть порошкообразной пробы массой 5-10 мг растирают в ступке, добавляют 0,5 мл хлороформа, каплю 0,1 н. водного раствора КОН (NaOH) и нагревают до начала кипения. После охлаждения по 4-5 мкл полученного экстракта наносят на хроматографическую пластину "Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ". Для хроматографирования применяют систему растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25% раствор аммиака в соотношении 20:20:3:1. После окончания хроматографирования пластины сушат при 50°C в течение 10 мин, а затем выявляют хроматографические зоны по гашению флуоресценции при 254 нм и проявлением хроматографической пластины 1,5%-ным раствором нингидрина в ацетоне с последующим нагреванием до 70°C.

## **Микроскопия**

Микроскопическое исследование проводили на стереоскопическом оптическом микроскопе модели «МБС-10» со сменным окуляром для измерения линейных размеров наблюдаемых объектов, увеличении - 32 крат, освещение искусственное отраженное.

## **Метод инфракрасной спектromетрии.**

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Impact 410 Nicolet» и «Nicolet 380» фирмы «Thermo Electron Corporation» (США) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле селенида цинка (путем упаривания на нем ацетонового раствора пробы или прижатия к нему порошкообразной пробы), а также в виде таблеток из KBr диаметром 3 мм. Условия съемки ИК-спектров: количество сканирования - 36, разрешения - 4 см<sup>-1</sup>, усиление - 4, частота сканирования - 0,6329, апертура 35, детектор - DTGS KBr, диапазоны сканирования 4000 - 400 см<sup>-1</sup> (для приставки МНПВО на кристалле из селенида цинка – 4000 - 650 см<sup>-1</sup>). Сбор данных и обработка полученных ИК-спектров выполнялась с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.4».

Метод ИК-спектromетрии использовали для идентификации инертных наполнителей и некоторых активных компонентов в наркосодержащих смесях. Предварительно проводили пробоподготовку с целью удаления из образца наркотически активных компонентов и ацетильных производных, а также добавок фармакологически активных веществ. Для этого к навеске образца массой 5-10 мг добавляли 0,3-0,5 мл метанола, который после перемешивания и отстаивания декантировали. Данная операция проводилась троекратно. Не растворившийся в метаноле остаток высушивали в термостате при температуре 48°C в течение 30 мин и проводили микрокристаллоскопический анализ. Различные микрокристаллические фракции исследовали по отдельности. ИК-спектры снимали в диапазоне 4000 – 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, в таблетках KBr. По полученным ИК-спектрам (с использованием электронных библиотек ИК-

спектров) идентифицировали инертные наполнители и некоторые активные компоненты, содержащиеся в наркосодержащих смесях.

### **Метод инверсионной вольтамперометрии**

При изучении электрохимического поведения анаболических стероидов использовали аналитический вольтамперометрический комплекс СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), состоящий из электронного блока и измерительного блока с тремя электрохимическими ячейками. Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения «СТА» версии 2.0.1.8834. Вариант электрохимической ячейки – трехэлектродной. Для исследований вольтамперометрического поведения в качестве индикаторного электрода был использован стеклоуглеродный электрод с диаметром стержня диаметром 1,5 мм, что обусловлено его высокой химической и электрохимической устойчивостью, широкой областью рабочих потенциалов, как в водных, так и в неводных средах, простотой механического обновления поверхности и безопасностью применения. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Определения pH раствора проводились с использованием портативного pH-метра-иономера с погрешностью не более  $\pm 0,1$  %.

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72. Для определения 4-хлордегидрометилтестостерона в качестве фонового раствора с интервалом pH от 3,70 до 11,30 использовали раствор гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия. Стандартный раствор 4-хлордегидрометилтестостерона с концентрацией  $2,4 \times 10^{-3}$  М был приготовлен путем растворения навески субстанции массой 0,020 г в водно-этанольной смеси (4:1) объемом 25 мл. Рабочие растворы получали последовательным разбавлением стандартного раствора бидистиллированной водой непосредственно перед экспериментом.

Для изучения возможностей инверсионной вольтамперометрии при определении дистанции выстрела из огнестрельного оружия по характеру распределения свинца на мишени выполняли серию экспериментальных

отстрелов из винтовки ТОЗ-78-01 калибра 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами с капсюлем кольцевого воспламенения, снаряженными свинцовой пулей, по мишеням из бязи с различных дистанций. Для каждой дистанции выстрелы производили по трем мишеням с углом наклона траектории полета пули к плоскости мишени, равным  $90^\circ$ . Масса фрагмента материала мишени (бязи) площадью  $1 \text{ см}^2$  составила 0,01461г. Для изучения характера распределения свинца на поверхности мишеней после выстрела каждую мишень, представляющую собой прямоугольный фрагмент белой бязи с огнестрельным повреждением, раскладывали на листе фильтровальной бумаги и находили дефект материи (пулевое повреждение), которое принимали за центр мишени. Мишень размечали относительно ее центра при помощи циркуля с графитовым стержнем на участки в виде окружностей диаметром 2, 5, 10, 20 и 30 см, вписанных друг в друга (рис. 2.1).

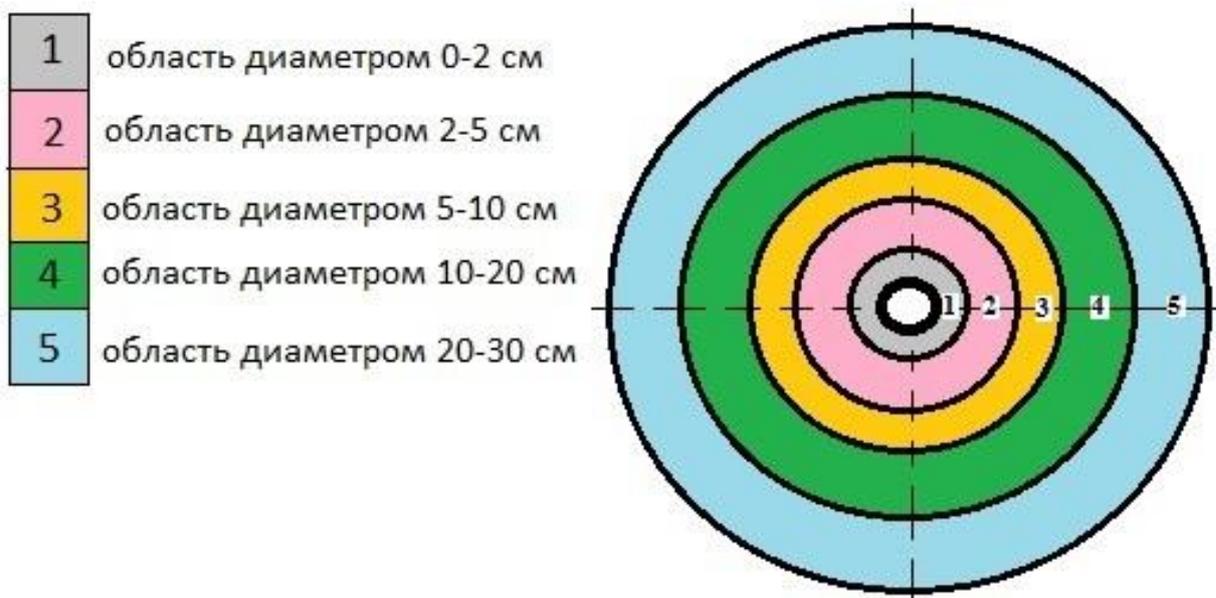


Рис. 2.1. Схема разметки мишени.

Размеченную таким образом окружность делили по вертикали и горизонтали на четыре сегмента. После этого при помощи ножа с керамическим клинком вырезали один произвольно взятый сегмент ( $1/4$ ), который разрезали по намеченным дугообразным линиям на пять фрагментов. Каждый (из пяти) фрагмент мишени взвешивали на аналитических весах, помещали в отдельные

химические стаканы, заливали фиксированным объемом 7 % азотной кислоты и оставляли для экстрагирования на 24 часа при нормальных условиях. Далее экстракты декантировали в кварцевые стаканчики и добавляли к ним по 3,0 мл перегнанной азотной кислоты. Стаканчики с экстрактами нагревали в комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс» (при открытой крышке) при температуре 120 – 150 °С до влажного осадка, повторно обрабатывали пробы добавлением 2,0 мл азотной кислоты и 1,5 мл пероксида водорода, порциями по 0,5 мл. После этого стаканчики с пробами помещали в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» при температуре (300±25)°С и постепенно повышали температуру до (450±25)°С, при которой выдерживали пробы 30 минут (при закрытой крышке комплекса). Стаканчики с образовавшейся золой охлаждали до комнатной температуры, золу растворяли в 0,5 мл 6 М соляной кислоты при перемешивании и нагревании до температуры 60-80 °С, растворы упаривали при температуре 100-120 °С до «влажных солей» и разбавляли 10 мл бидистиллированной воды. Из полученного минерализата для определения свинца методом ИВ отбирали аликвоту определенного объема. В проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита вносили аликвоту раствора пробы (0,1 – 1,5 мл). В качестве фонового электролита использовали раствор муравьиной кислоты. Далее при помощи анализатора «СТА» (Томск), а также штатной программы управления анализатором снимали по 3 вольтамперограммы, проводили их обработку и усреднение. Затем в стаканчик с пробой вносили 0,02 мл добавки стандартного раствора свинца и снимали еще по 3 вольтамперограммы, проводили их обработку и усреднение. Концентрацию свинца в материале мишени вычисляли по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{мин} \cdot P}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал} \cdot m},$$

где  $X$  – содержание свинца в 1 см<sup>2</sup> материала мишени, нг/см<sup>2</sup>;

$C_{AC}$  – концентрация стандартного раствора свинца, нг/см<sup>3</sup>;

$V_{AC}$  – объем добавки стандартного раствора свинца, см<sup>3</sup>;

$I_1$  – величина максимального анодного тока свинца в анализируемой пробе, А;

$I_2$  – величина максимального анодного тока свинца в пробе с добавкой стандартного раствора, А;

$m$  – масса, анализируемого фрагмента мишени, г;

$V_{мин}$  – объем минерализата, см<sup>3</sup>;

$V_{ал}$  – объем аликвоты минерализата, взятой для измерения, см<sup>3</sup>;

$\rho$  – масса фрагмента материала мишени площадью 1 см<sup>2</sup>, г/см<sup>2</sup>.

Пробоподготовку бумаги для определения никеля, железа и хрома методом инверсионной вольтамперометрии проводили с использованием комплекс «Тэмос-экспресс» (ООО «ИТМ» г. Томск). Определение элементов проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе «СТА» (ООО «ЮМХ», Томск, Россия) при условиях, приведенных в таблице 2.1. По результатам троекратных параллельных измерений были рассчитаны доверительные интервалы средних значений концентраций металлов в бумаге.

Таблица 2.1. Режимы работы вольтамперометрического комплекса при определении железа, никеля, хрома в пробах бумаги методом ИВ.

Режим работы прибора	Определяемый элемент		
	Ni	Fe	Cr
Электроды: рабочий сравнения вспомогательный	ртутноплёночный хлорсеребряный хлорсеребряный	золотографитовый хлорсеребряный	графитовый хлорсеребряный
Развертка	катодная	анодная	катодная
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-0,7	-1,0	+0,350

Режим работы прибора	Определяемый элемент		
	Ni	Fe	Cr
Потенциал аналитического пика, В	-1,087	-0,15	+0,1
Фоновый электролит	Хлоридно-аммиачный буфер с рН 9 и диметилглиоксим 0,1М	Трилон Б 0,02М	Серная кислота 0,15М и 0,2 мл 0,0002М дифенилкарбозид

### **Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Спектры рентгеновской флуоресценции продуктов выстрела на бумаге и рабочей поверхности режущих инструментов регистрировали на аппарате рентгеновском для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV» при следующих условиях: рентгеновская трубка типа БХВ 17, анод рентгеновской трубки – палладий, номинальное напряжение на трубке для кристалла LiF200 U=40 кВ, I=0,1 мА; для кристалла C002 U=40 кВ, I=0,5 мА; для кристалла KAP U=40 кВ, I=4 мА; для кристалла PET U=40 кВ, I=4 мА. Исследование каждого образца проводили трехкратно, содержание элементов в образцах оценивали при помощи метода фундаментальных параметров, для средних значений содержаний сравниваемых элементов рассчитывали доверительные интервалы.

### **Метод сканирующей электронной микроскопии**

Поверхность экспериментальных разрезов на бумаге исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LMU TESCAN» с детектором обратно-отраженных электронов (режим BSE), оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором «INCA X-act Oxford Instruments». Условия получения изображений и проведения качественного анализа:

- источник электронов - вольфрамовый термокатод;
- среда анализа – высокий вакуум ( $< 1 \cdot 10^{-2}$  Па);
- ускоряющее напряжение 20кВ;

- аналитическое расстояние при микроанализе 27 мм;
- количественная оптимизация по кобальту.

### **Методика определения вида взрывчатого вещества.**

Проба вещества растворяется в ацетоне, полученный раствор исследуется методом тонкослойной хроматографии: пластина "Silufol" (ЧСФР); элюент – гексан-ацетон-толуол (2:1:1); образцы сравнения - тротил, гексоген, октоген, тетрил, ТЭН, нитроглицерин; проявители - 5%-ный раствор дифениламина в этаноле, УФ-активация, 10%-ный раствор едкого кали в этаноле. Наличие того или иного взрывчатого вещества устанавливается путем сравнения величины хроматографической подвижности и цвета хроматографических зон пробы и образцов сравнения. Полученные результаты подтверждаются повторным хроматографическим исследованием с использованием в качестве подвижной фазы толуола.

Конкретная марка взрывчатого вещества определяется методом ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Impact 410 Nicolet» (США) методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на кристалле селенида цинка (путем упаривания на нем ацетонового раствора пробы), а также в виде таблеток из KBr диаметром 3 мм. Условия съемки ИК-спектров: количество сканирования - 36, разрешения -  $4\text{ см}^{-1}$ , усиление - 4, частота сканирования - 0,6329, апертура 35, детектор - DTGS KBr, диапазоны сканирования  $4000 - 400\text{ см}^{-1}$  (для приставки МНПВО на кристалле из селенида цинка –  $4000 - 650\text{ см}^{-1}$ ). Сбор данных и обработка полученных ИК-спектров выполнялась с использованием программного обеспечения «OMNIC». Полученные ИК-спектры исследованных взрывчатых веществ и материалов представлены на рис. 2.2-2.7. Идентификацию анализируемых веществ проводили по справочным ИК-спектрам соответствующих взрывчатых веществ. Идентификацию проводили в два этапа.

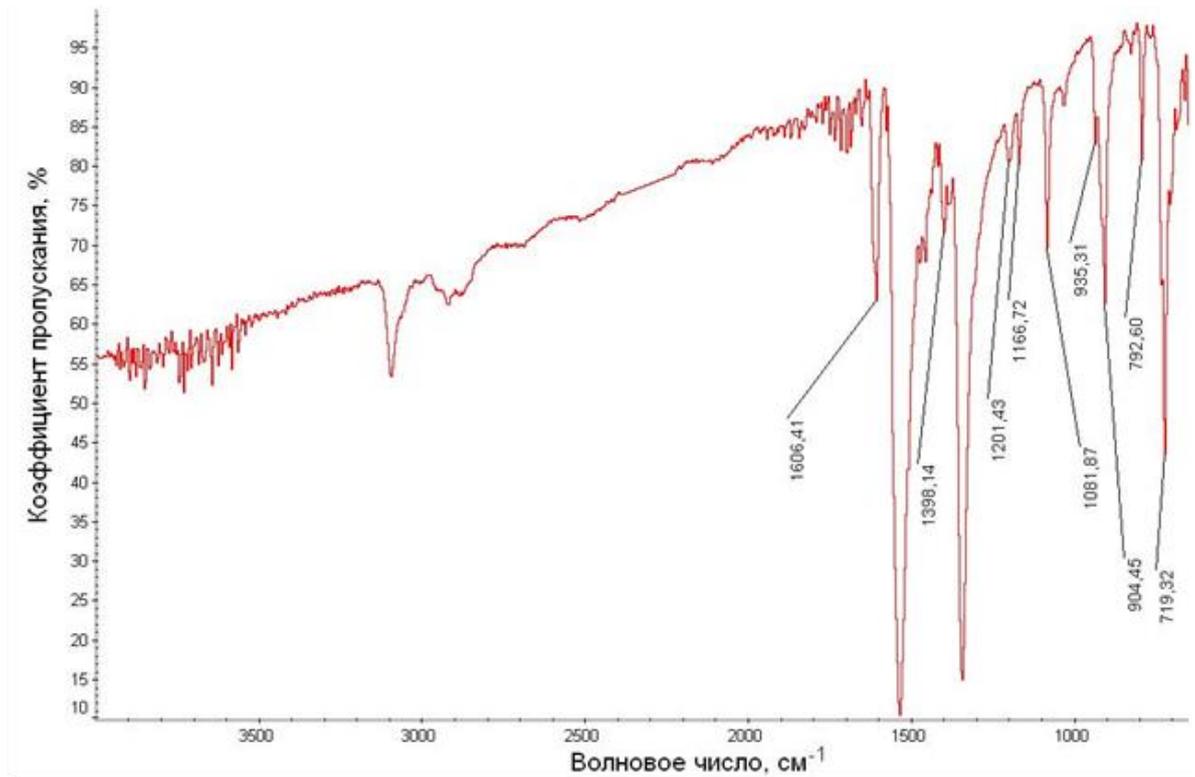


Рис. 2.2. ИК-спектр вещества тротиловой шашки ГТПП-400 – технического тротила (метод МНПВО).

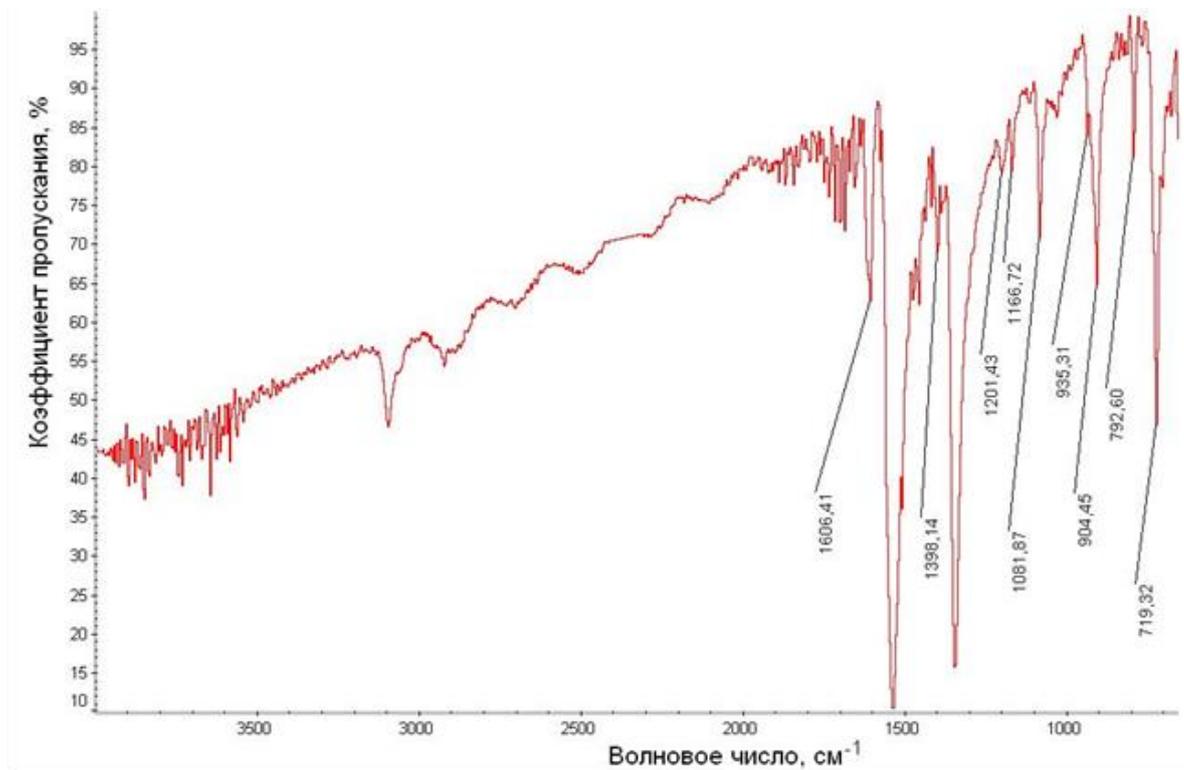


Рис. 2.3. ИК-спектр вещества тротиловой шашки ТП-200Г-К – технического тротила (метод МНПВО).

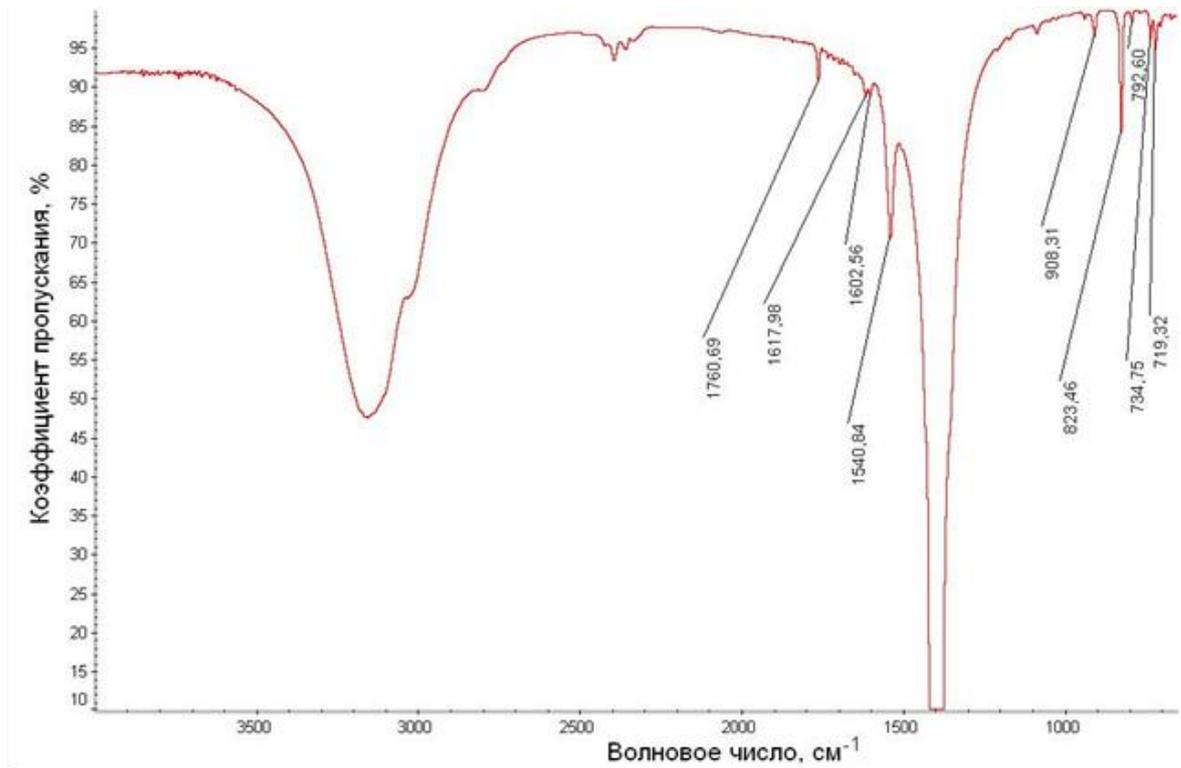


Рис. 2.4. ИК-спектр аммонита А-50 (таблетка KBr).

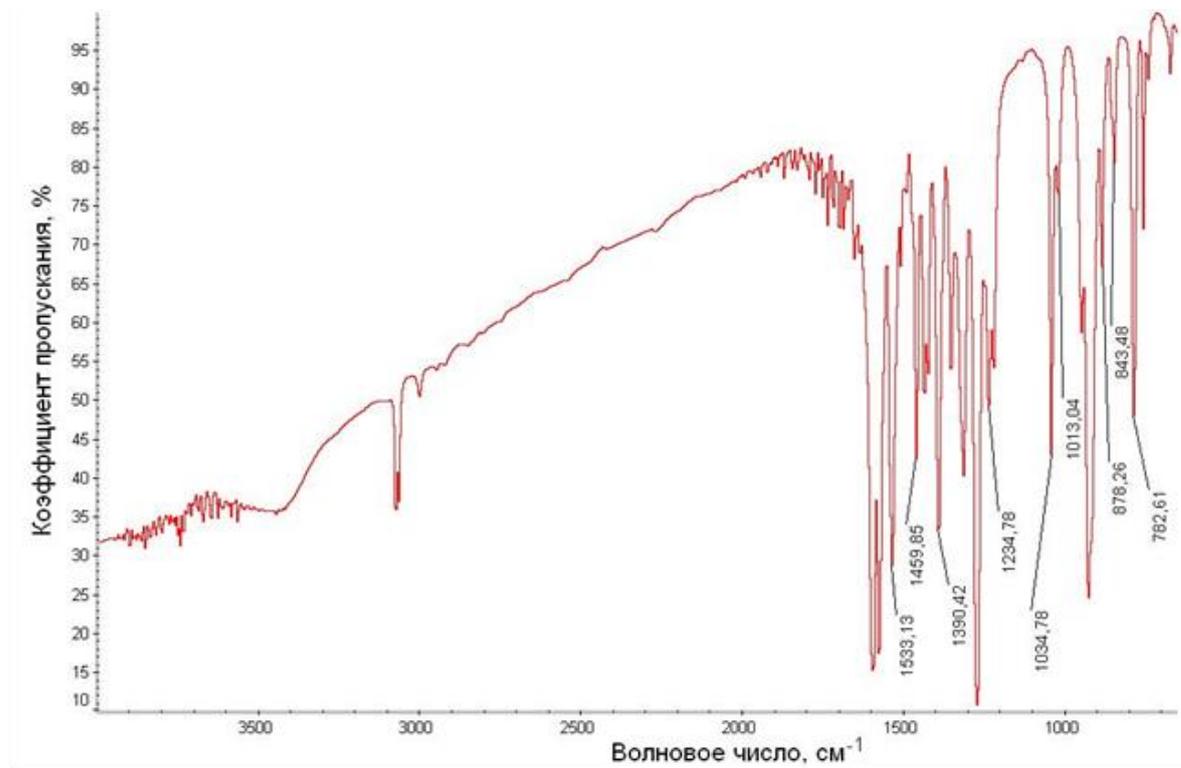


Рис. 2.5. ИК-спектр вещества основного заряда ЗПК42С – флегматизированного гексогена (таблетка KBr).

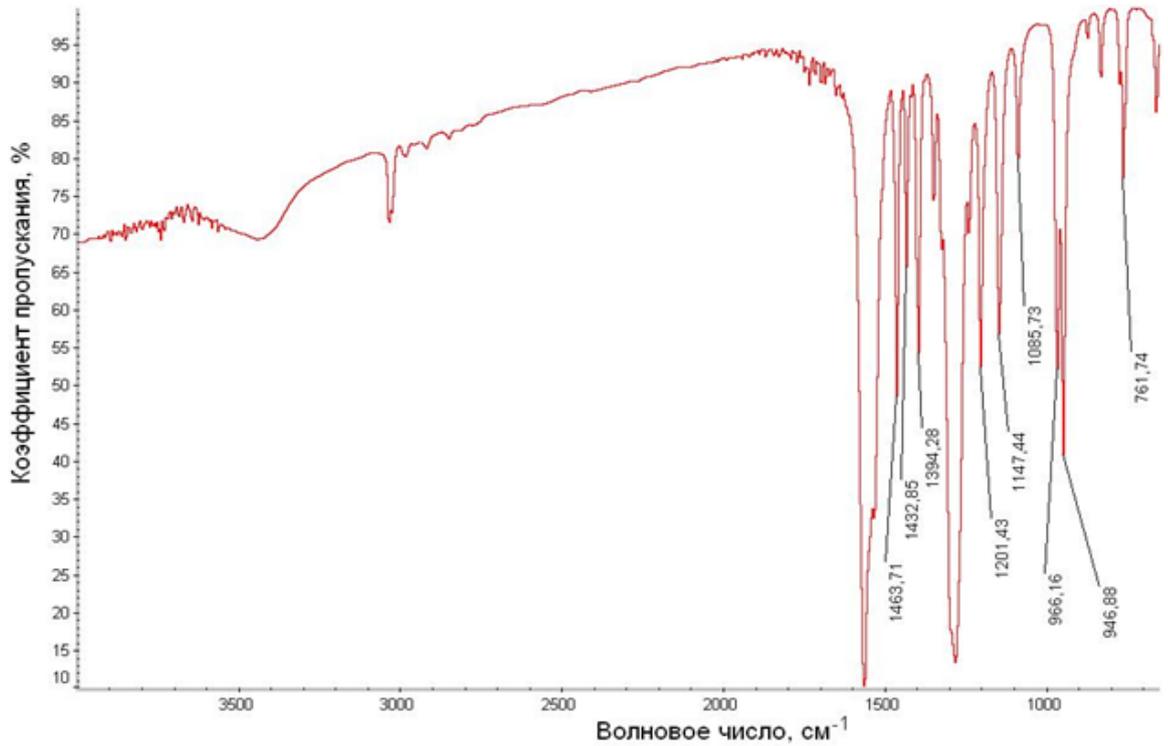


Рис. 2.6. ИК-спектр вещества основного заряда ЗПК105С – флегматизированного октогена (таблетка KBr).

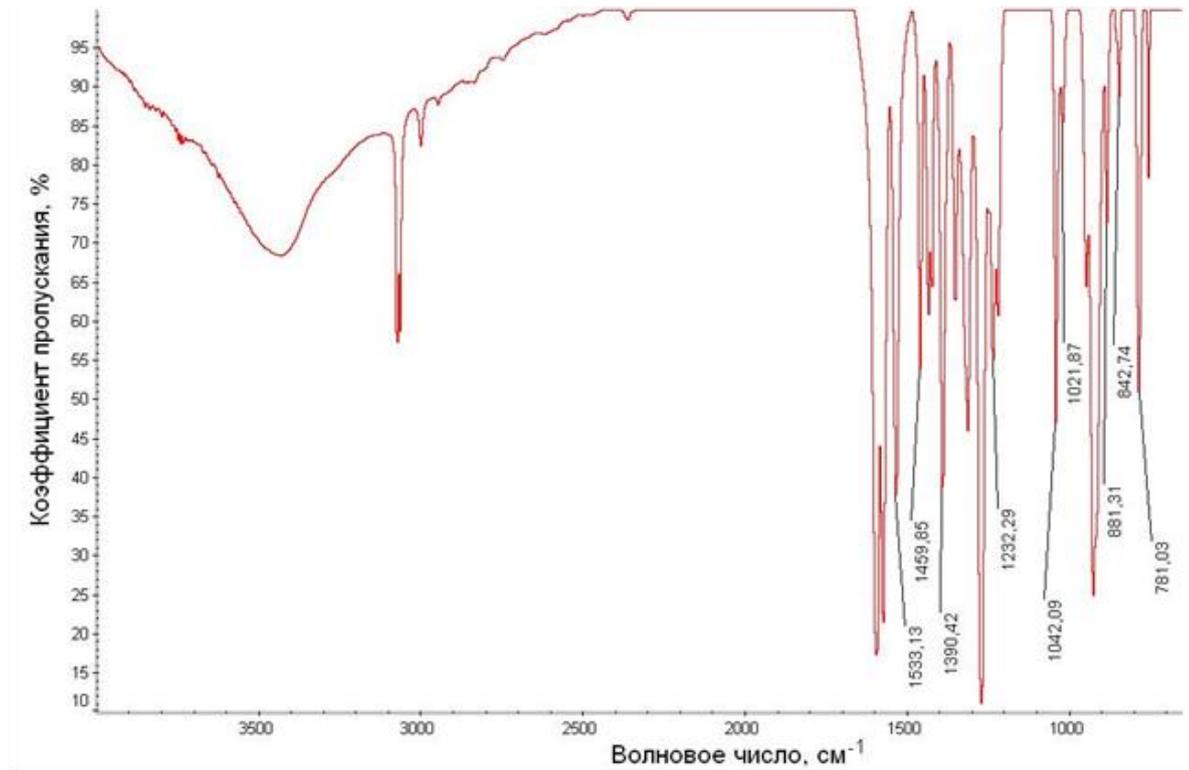


Рис. 2.7. ИК-спектр вещества подсыпки зарядов ЗПК42С и ЗПК105С – технического гексогена (таблетка KBr).

1-ый этап - качественное сравнение ИК-спектров.

Качественное сравнение ИК-спектров исследуемых проб со справочными спектрами производили путем их сопоставления. Было установлено, что соответствующие спектры совпадают между собой по общему виду, числу, положению и относительной интенсивности полос поглощения. Это позволяет сделать предварительную идентификацию исследуемых проб и перейти ко второму этапу идентификации.

2-ой этап - количественное сравнение ИК-спектров.

В интервале волновых чисел от 650 до 1800  $\text{см}^{-1}$  произвольно выбираются 9 полос поглощения, коэффициенты пропускания которых находятся в интервале между 5 и 95%.

В ИК-спектрах тротиловых шашек (рис. 2.2 и 2.3) полоса 719  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи С-Н, полоса 793  $\text{см}^{-1}$  относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С=C, полосы 905 и 935  $\text{см}^{-1}$  относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С-Н, полосы 1082, 1167 и 1201  $\text{см}^{-1}$  относятся к асимметричным деформационным колебаниям  $\text{СН}_3$  группы, а полоса 1606  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям кольца.

В ИК-спектре аммонита А-50 (рис. 2.4) полосы 719 и 735  $\text{см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям связи С-Н, полоса 793  $\text{см}^{-1}$  относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С=C, полоса 823  $\text{см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям связей N=O, полоса 908  $\text{см}^{-1}$  относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С-Н, полоса 1541  $\text{см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям  $\text{NO}_2$  групп, полоса 1603  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям кольца, полоса 1618  $\text{см}^{-1}$  относится к асимметричным деформационным колебаниям аммония, а 1761  $\text{см}^{-1}$  является обертоном.

В ИК-спектрах флегматизированного гексогена и технического гексогена (рис. 2.5 и 2.7) полоса 783  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи С-Н, полосы 844 и 878  $\text{см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям кольца, полосы 1013, 1035 и 1235  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей С-N,

полоса  $1390 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям N-NO<sub>2</sub> группы, полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям связи N=O, а полоса  $1533 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям N-NO<sub>2</sub> группы.

В ИК-спектрах флегматизированного октогена (рис. 2.6) полоса  $762 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи C-H, полосы  $947$  и  $966 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям кольца, полосы  $1086$ ,  $1147$  и  $1201 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей C-N, полоса  $1394 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям N-NO<sub>2</sub> группы, полоса  $1433 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям N-NO<sub>2</sub> группы, а полоса  $1464 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям связи N=O.

Количественное сравнение ИК-спектров производится путем измерения волновых чисел и расчета оптических плотностей в максимумах полос поглощения с вычислением спектральных коэффициентов K. Расчет оптических плотностей для каждого спектра осуществляется в следующей последовательности:

1) На спектре проводится базисная линия как касательную к основанию двух крайних полос в исследуемой области спектра.

2) Линейкой измеряются величины отрезков  $I_x$  и  $I_\phi$  для всех полос поглощения с 1 до 9-ой.

3) Рассчитывают для всех полос поглощения величины

$$D_i = \lg(I_{\phi i}/I_{x i}) \quad \text{и} \quad K_i = D_i/D_0,$$

где:

$D_i$  - значения оптических плотностей  $i$ -ой полосы при данном значении волнового числа;

$I_{\phi i}$  - величина отрезка от базисной линии до оси абсцисс, мм;

$I_{x i}$  - величина отрезка от максимума поглощения до оси абсцисс, мм;

$K_i$  - спектральный коэффициент  $i$ -ой полосы поглощения;

$D_0$  - оптическая плотность полосы №2.

После этого рассчитывается величина  $A_i$ :

$$A_i = 2 \times (K_{in} - K_{ic}) \times 100 / (K_{in} + K_{ic}),$$

где:

$A_i$  - величина, рассчитанная по соотношениям спектральных коэффициентов для  $i$ -ой полосы спектра;

$K_{in}$ ,  $K_{ic}$  - спектральные коэффициенты для пробы и справочного спектра;

$i$  - номер полосы поглощения.

Условием идентичности ИК-спектров и, следовательно, идентификации пробы, является нахождение величины  $A_i$  в интервале значений между -10% и +10% для всех сравниваемых полос. Результаты количественного сравнения ИК-спектров приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Результаты сравнения ИК-спектров взрывчатых веществ.

№ полосы	Волновое число, см. <sup>-1</sup>	Образец вещества				Справочный спектр				$A_i$ , %
		$I_{\phi i}$ , мм	$I_{\chi i}$ , мм	$D_i$	$K_{in}$	$I_{\phi i}$ , мм	$I_{\chi i}$ , мм	$D_i$	$K_{ic}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Экспериментальный спектр вещества тротиловой шашки ГТПП-400 и справочный спектр технического тротила										
<b>1</b>	719	96,0	37,5	0,4	4,4	45,0	9,5	0,7	4,0	8,8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>2</b>	793	98,0	79,0	0,1	1,0	46,5	31,5	0,2	1,0	0,0
<b>3</b>	905	97,0	58,5	0,2	2,3	47,0	20,5	0,4	2,1	9,6
<b>4</b>	935	96,5	81,0	0,1	0,8	47,0	35,0	0,1	0,8	7,1
<b>5</b>	1082	95,0	66,0	0,2	1,7	47,0	25,5	0,3	1,6	7,4
<b>6</b>	1167	94,0	78,0	0,1	0,9	47,0	33,5	0,1	0,9	-0,4
<b>7</b>	1201	93,5	78,5	0,1	0,8	47,0	35,0	0,1	0,8	6,9
<b>8</b>	1398	91,5	68,5	0,1	1,3	47,5	27,0	0,2	1,5	-7,7
<b>9</b>	1606	89,0	59,0	0,2	1,9	47,5	23,0	0,3	1,9	2,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Экспериментальный спектр вещества тротиловой шашки ТП-200Г-К и справочный спектр технического тротила										
<b>1</b>	719	96,0	40,5	0,4	3,8	45,0	9,5	0,7	4,0	-4,3
<b>2</b>	793	99,0	79,0	0,1	1,0	46,5	31,5	0,2	1,0	0,0
<b>3</b>	905	97,5	61,0	0,2	2,1	47,0	20,5	0,4	2,1	-2,5
<b>4</b>	935	97,0	82,0	0,1	0,7	47,0	35,0	0,1	0,8	-1,7
<b>5</b>	1082	95,0	68,0	0,1	1,5	47,0	25,5	0,3	1,6	-5,8
<b>6</b>	1167	93,5	77,5	0,1	0,8	47,0	33,5	0,1	0,9	-4,4
<b>7</b>	1201	93,0	77,5	0,1	0,8	47,0	35,0	0,1	0,8	6,5
<b>8</b>	1398	90,0	66,0	0,1	1,4	47,5	27,0	0,2	1,5	-5,4
<b>9</b>	1606	86,5	58,5	0,2	1,7	47,5	23,0	0,3	1,9	-7,2
Экспериментальный и справочный спектры аммонита А-50										
<b>1</b>	719	99,5	94,0	0,0	1,1	45,5	37,0	0,1	1,0	5,7
<b>2</b>	735	99,5	94,5	0,0	1,0	50,0	41,0	0,1	1,0	0,0
<b>3</b>	793	100,0	98,0	0,0	0,4	49,5	45,5	0,0	0,4	-8,0
<b>4</b>	823	100,0	82,0	0,1	3,8	49,5	21,5	0,4	4,2	-8,8
<b>5</b>	908	100,0	96,0	0,0	0,8	49,5	42,0	0,1	0,8	-4,5
<b>6</b>	1541	99,0	72,0	0,1	6,2	48,5	15,5	0,5	5,7	7,2
<b>7</b>	1603	99,0	87,5	0,1	2,4	48,5	30,5	0,2	2,3	2,4
<b>8</b>	1618	99,0	87,5	0,1	2,4	48,5	30,5	0,2	2,3	2,4
<b>9</b>	1761	98,5	89,5	0,0	1,9	48,0	34,0	0,1	1,7	6,7
Экспериментальный спектр вещества основного заряда ЗПК42С и справочный спектр флегматизированного гексогена										
<b>1</b>	783	99,0	42,0	0,4	3,7	41,0	18,0	0,4	3,4	7,4
<b>2</b>	844	98,5	78,0	0,1	1,0	42,0	33,0	0,1	1,0	0,0
<b>3</b>	878	98,0	64,0	0,2	1,8	42,5	26,5	0,2	2,0	-7,0
<b>4</b>	1013	96,0	74,0	0,1	1,1	43,5	32,5	0,1	1,2	-8,0
<b>5</b>	1035	96,0	36,0	0,4	4,2	43,5	17,0	0,4	3,9	7,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>6</b>	1235	92,0	44,0	0,3	3,2	44,0	21,0	0,3	3,1	3,0
<b>7</b>	1390	89,0	25,0	0,6	5,4	44,5	13,5	0,5	4,9	9,5
<b>8</b>	1460	87,5	36,0	0,4	3,8	45,0	19,5	0,4	3,5	9,3
<b>9</b>	1533	86,5	26,0	0,5	5,2	45,0	14,0	0,5	4,8	6,2
Экспериментальный спектр вещества основного заряда ЗПК105С и справочный спектр флегматизированного октогена										
<b>1</b>	762	100,0	75,0	0,1	0,3	41,0	21,5	0,3	0,3	-7,6
<b>2</b>	947	99,0	34,0	0,5	1,0	41,5	4,5	1,0	1,0	0,0
<b>3</b>	966	99,0	46,0	0,3	0,7	41,5	7,5	0,7	0,8	-7,1
<b>4</b>	1086	98,5	78,0	0,1	0,2	42,0	25,0	0,2	0,2	-6,7
<b>5</b>	1147	98,0	52,0	0,3	0,6	42,0	10,0	0,6	0,6	-8,6
<b>6</b>	1201	98,0	47,0	0,3	0,7	42,0	8,0	0,7	0,7	-8,2
<b>7</b>	1394	97,0	49,0	0,3	0,6	42,5	10,0	0,6	0,7	-1,9
<b>8</b>	1433	96,5	62,0	0,2	0,4	42,5	15,5	0,4	0,5	-9,2
<b>9</b>	1464	96,5	43,0	0,4	0,8	42,5	9,0	0,7	0,7	7,9
Экспериментальный спектр подсыпки зарядов ЗПК42С и ЗПК105С и справочный спектр технического гексогена										
<b>1</b>	781	100,0	46,0	0,3	2,2	42,0	15,0	0,4	2,3	-4,2
<b>2</b>	843	100,0	70,0	0,2	1,0	42,5	27,0	0,2	1,0	0,0
<b>3</b>	881	100,0	70,0	0,2	1,0	42,5	26,0	0,2	1,1	-8,0
<b>4</b>	1022	100,0	84,0	0,1	0,5	43,0	34,0	0,1	0,5	-5,7
<b>5</b>	1042	100,0	41,0	0,4	2,5	43,0	14,0	0,5	2,5	1,1
<b>6</b>	1232	100,0	50,0	0,3	1,9	44,0	17,0	0,4	2,1	-7,6
<b>7</b>	1390	100,0	32,0	0,5	3,2	44,5	11,5	0,6	3,0	7,0
<b>8</b>	1460	100,0	49,0	0,3	2,0	44,5	16,5	0,4	2,2	-8,9
<b>9</b>	1533	100,0	31,0	0,5	3,3	44,5	11,5	0,6	3,0	9,6

В результате количественной обработки ИК-спектров установлено, что значения величины  $A_i$ , для девяти произвольно выбранных полос поглощения всех сравниваемых спектров, находятся в интервале между -10% и +10%. Таким образом, было доказано:

- вещество исследуемых тротиловых шашек ГТПП-400 и ТП-200Г-К является техническим тротилом;
- вещество патрона аммонита является аммонитом А-50;
- вещество основного заряда ЗПК42С является флегматизированным гексогеном;
- вещество основного заряда ЗПК105С является флегматизированным октогеном;
- вещество подсыпки зарядов ЗПК42С и ЗПК105С является техническим гексогеном.

#### **Определение массы.**

Взвешивание производилось на электронных аналитических весах "METTLER" тип АЕ240S с пределами взвешивания от 0,0002 г до 210 г.

#### **Общелабораторное оборудование.**

Роторный испаритель марки ИР-1-ЛТ.

#### **Математическая обработка результатов исследования.**

Оценка грубого отклонения проводилась по  $Q$  – критерию (таблица 2.3). Для этого результаты располагались по возрастанию. Затем проверяемый результат, а он оказывался крайним, сравнивался с соседним.  $Q_p$  -критерий рассчитывают по уравнению:

$$Q_p = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1},$$

где  $X_n - X_{n-1}$  - разность соседних результатов, один из которых проверяется;  
 $X_n - X_1$  - разница между крайними значениями (размах варьирования).

Вычисленный по экспериментальным данным критерий  $Q_p$  сопоставлялся с табличным значением при заданной доверительной вероятности  $P$  при данном

числе опытов. Если  $Q_p < Q_T$ , то грубой погрешности нет. В противном случае она присутствует, и данный результат надо отбросить.

Таблица 2.3. Значения Q-критерия для определенного числа опытов с определенной доверительной вероятностью.

n (число опытов)	P (доверительная вероятность)	
	0,95	0,99
3	0,94	0,99
4	0,77	0,89
5	0,64	0,76
6	0,56	0,70
7	0,51	0,64

Если табличное значение  $Q_T$  (при определенном  $p$  и  $n$ ) больше расчетного значения показателя, следовательно, проверяемый результат не содержит грубой погрешности и его следует учесть при обработке результатов анализа.

Расчет среднего значения по формуле:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Расчет стандартного отклонения по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Определение доверительного интервала.

Так как истинное значение определяемой величины ( $\mu$ ) установить невозможно, с помощью методов математической статистики устанавливаются пределы области вокруг экспериментально найденного среднего  $\bar{x}$ , внутри которого следует ожидать с данной степенью надежности нахождения истинного значения. Эта область называется доверительным интервалом.

Для нахождения доверительного интервала для  $\bar{x}$  при заданной вероятности (Р) необходимо умножить S на коэффициент  $t_p$  (коэффициент Стьюдента), который зависит не только от значения Р, но и числа определений n:

$$\varepsilon_p = \frac{S}{\sqrt{n}} t_p$$

Границы, внутри которых может заключаться определяемая величина  $\mu$  (истинное значение) определяются по формуле:

$$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon_p$$

Значение коэффициента  $t_p$  находится по таблице 2.4.

Таблица 2.4. Значения коэффициента  $t_p$  в зависимости от числа определений (n).

<b>n</b>	<b><math>t_p</math></b>	<b>n</b>	<b><math>t_p</math></b>
2	12,71	7	2,45
3	4,3	8	2,36
4	3,18	9	2,31
5	2,78	10	2,26
6	2,57		

### **3. РЕШЕНИЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В КРИМИНАЛИСТИКЕ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ**

В настоящее время наиболее актуальной диагностической задачей аналитического контроля в криминалистике является идентификация наркотических средств, психотропных, сильнодействующих и ядовитых веществ. В ходе практического решения этой задачи эксперты сталкиваются со следующими проблемами:

- отсутствие информации о параметрах аналитического сигнала новых психоактивных соединений;
- отсутствие методик определения указанных соединений доступными методами.

Решение первой проблемы заключается в получении аналитических характеристик новых соединений для комплекса методов аналитического контроля, внедренных в деятельность экспертно-криминалистических лабораторий. Существование второй проблемы связано с недостаточным уровнем оснащения отечественных лабораторий дорогостоящими высокоинформативными приборами аналитического контроля, на которых ориентируются современные разработчики методического обеспечения: масс-спектрометрия и ИК-спектрометрия.

#### **3.1. Разработка методик контроля наркотических средств, психотропных, сильнодействующих и ядовитых веществ**

В течение длительного времени в России, остается не решенной проблема распространения «легальных наркотиков». Под термином «легальные наркотики» следует подразумевать вещества, оказывающие при их употреблении какое либо психоактивное действие на человека, оборот которых законодательно не ограничен. Контролирующие органы с резким обострением ситуации с «легальными наркотиками» столкнулись в 2008 году и до настоящего времени эта проблема не решена. Новые психоактивные вещества появляются в обороте, находят круг своих потребителей, определенное время свободно

распространяются среди населения и, после принятия законодательных запретов, практически моментально исчезают из оборота. После запрещения одного вещества, его место занимает новый «легальный наркотик» и описанный цикл повторяется. Такая ситуация не является новой для нашей страны. В 80-х годах «легальным наркотиком» был эфедрин, из которого в бытовых условиях наркоманы синтезировали эфедрон и первитин (метамфетамин). В середине 90-х годов ситуация, близкая к современной ситуации с употреблением дезоморфина, получаемым из кодеинсодержащих препаратов реализуемых аптеками безрецептурно, сложилась с препаратами содержащими фенилпропаноламин, из которых по аналогичной схеме в бытовых условиях получали наркотические средства катинон и амфетамин. Подобная ситуация складывалась с запрещением препаратов для похудения: в конце 90-х годов с амфепрамоном, затем в начале 2000-х годов – фенфлюрамином и в середине 2000-х годов – сибутрамином.

Ситуация последних двух десятилетий с реализацией в аптечной сети разрешенных кодеинсодержащих препаратов была решена только в последние 2-3 года. Если в 90-х и в начале 2000-х годов эти препараты употреблялись опиийными и героиновыми наркоманами непосредственно, без какой либо химической подготовки и переработки, то в последнее десятилетие на основе разрешенных кодеинсодержащих препаратов в бытовых условиях синтезируются наркотики, находящиеся по своим психоактивным свойствам на одном уровне с героином, а по суммарному вредному воздействию на организм человека – на значительно более опасном уровне. Кроме этого, в последние годы наблюдается многократное увеличение объемов реализации фенобарбитала, входящего в состав большинства разрешенных кодеинсодержащих препаратов, хотя в «чистом виде» фенобарбитал – сильнодействующее вещество.

### **3.1.1. Синтетические каннабиноиды**

Одним из основных препятствий в противостоянии «легальным наркотикам» на ранних стадиях их распространения, является полное отсутствие информации о химическом составе и психоактивных свойствах действующего

вещества, а также о методах его контроля. Поэтому до наступления срока законодательного ограничения на распространение психоактивного вещества правоохранным органам требуется разработать соответствующее методическое и техническое обеспечение для своих экспертно-криминалистических подразделений, которое в дальнейшем позволит обеспечить аналитический контроль новых «легальных наркотиков», находящиеся в обороте. Без решения этих задач невозможно представить реальную картину распространения конкретного вещества и требовать его запрещения от представителей исполнительной власти. История распространения курительных смесей «Спайс» в 2009 году наглядно показала, что отсутствие информации об их реальном химическом составе и методик обнаружения действующих веществ привело к продолжительной работе всех контролирующих органов страны в ложном направлении. Вместо усилий по скорейшему законодательному запрещению уже известных «синтетических каннабиноидов» (JWH-018 и ему подобных), под влиянием информации распространенной в сети Интернет были наложены ограничения по распространению на территории нашего государства Гавайской розы, Шалфея предсказателей и Голубого лотоса. После установления законодательного контроля над этими растениями, экспертными учреждениями правоохранных органов был проведен большой объем работ по разработке методик идентификации указанных растений физико-химическими методами, без чего реальный аналитический контроль не мог быть организован. Проведенные мероприятия по методическому и техническому обеспечению экспертного исследования курительных смесей на наличие в их составе Гавайской розы, Шалфея предсказателей и Голубого лотоса показали, что эти растения не имеют реального распространения среди населения России. Одновременно с этим, научно-исследовательские работы зарубежных криминалистов позволили установить истинные причины наркотического действия курительных смесей «Спайс». Эта информация, опубликованная в зарубежной научной печати, позволила сконцентрировать усилия на разработке методики аналитического контроля «синтетических каннабиноидов» в курительных смесях и организовать

производство экспертиз указанных веществ непосредственно после их законодательного отнесения к категории наркотических средств. Таким образом, с момента наложения законодательных ограничений на распространение Гавайской розы, Шалфея предсказателей и Голубого лотоса, до запрещения на территории России оборота JWH-018 и еще 22-х подобных соединений, было упущено более 9 месяцев. Структурные формулы идентифицированных синтетических «неклассических» каннабиноидов приведены на рис.3.1.

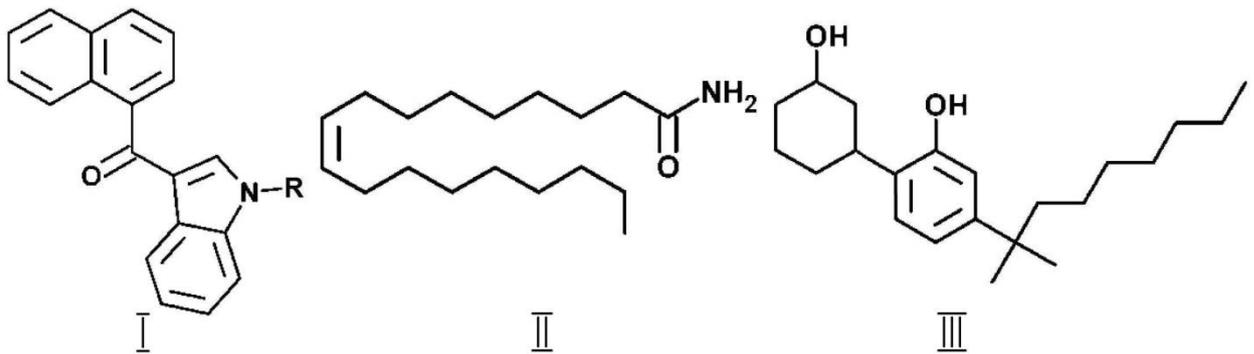


Рис. 3.1. Структурные формулы синтетических каннабиноидов, где R - алкильный радикал нормального строения ( $C_4$  (бутил) = **a**;  $C_5$  (пентил) = **b**;  $C_6$  (гексил) = **c**):

- Ia** - 1-бутил-3-(1-нафтоил)-индол или JWH-073;
- Ib** - 1-пентил-3-(1-нафтоил)-индол или JWH-018;
- Ic** - 1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол;
- II** - олеамид или OLA;
- III** - 3-[4-(1,1-диметилоктил)-2-гидроксифенил]циклогексан-1-ол или CP 47,497-C8.

Исследование 19 образцов ароматических курительных смесей, полученных в сентябре 2009 года из розничных сетей Ханты-Мансийского автономного округа (Нижневартовск, Сургут, Ханты-Мансийск, Нефтеюганск) показало, что эти смеси представляют собой высушенную растительную массу различной степени измельчения зеленого или коричневого цвета. Не редко в растительной массе обнаруживаются лепестки соцветий яркой окраски (синие,

красные, желтые). На рис. 3.2 приведена типичная хроматограмма курительной смеси.

В результате хроматомасс-спектрометрического исследования были обнаружены следующие синтетические каннабиноиды, полученные масс-спектры которых приведены на рис. 3.3 и 3.4:

- 1-бутил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-073) в курительных смесях «Mix» в самодельной упаковке (обр. №9), «Damiana» в самодельной упаковке (обр. №13) и «Paradise» в самодельной упаковке (обр. №16);

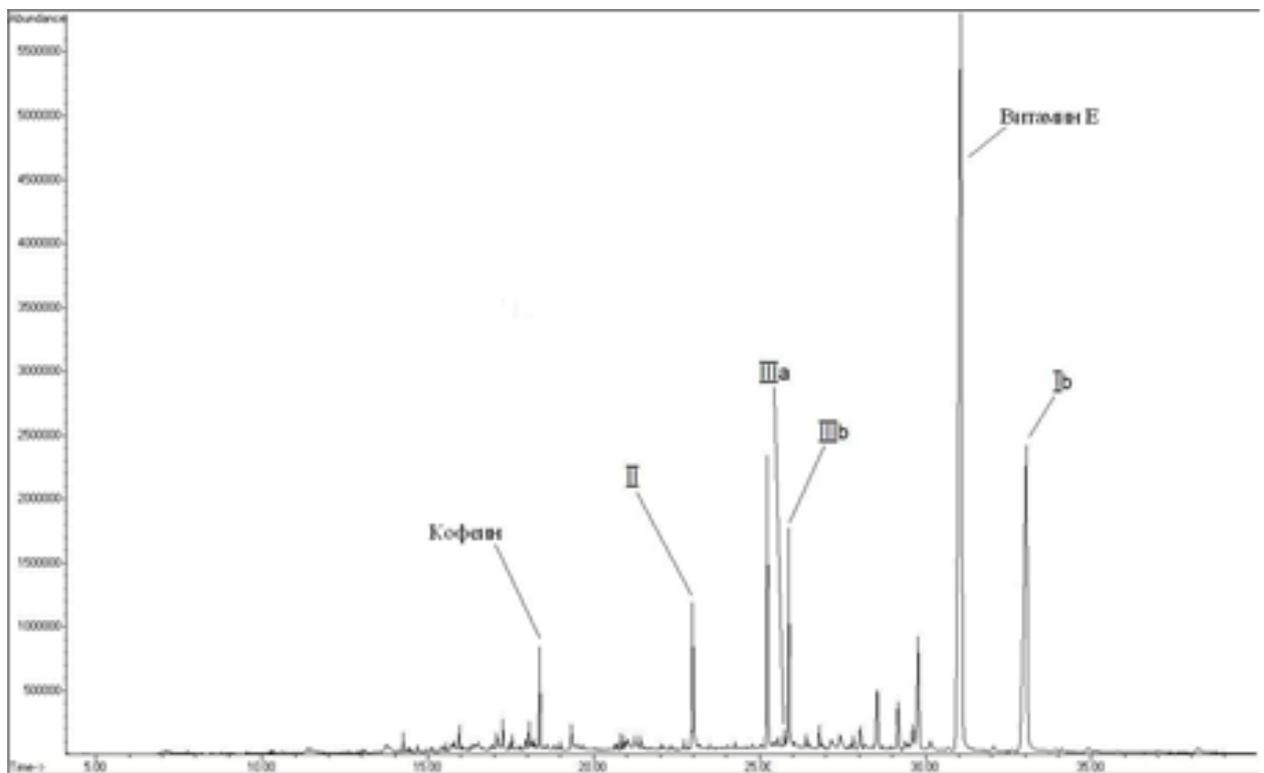


Рис. 3.2. Хроматограмма метанольного экстракта ароматической курительной смеси «Jah Rush» (образец №2).

- 1-пентил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-018) в курительных смесях «Afghan Incense» в промышленной упаковке (обр. №1), «Jah Rush» в промышленной упаковке (обр. №2), «Spice Diamond» в промышленной и самодельной упаковке (обр. №3 и №14), «Spice Tropical» в промышленной упаковке (обр. №4), «Eclipse» в промышленной упаковке (обр. №5), «Effya» в промышленной и самодельной

упаковке (обр. №6 и №8), «Genie» в самодельной упаковке (обр. №7), «Monst» в самодельной упаковке (обр. №10), «Gin» в самодельной упаковке (обр. №11), «Chillin» в самодельной упаковке (обр. №12), «Damiana» в самодельной упаковке (обр. №13), «Amstel» в самодельной упаковке (обр. №15), «Paradise» в самодельной упаковке (обр. №16) и «Jah» в самодельной упаковке (обр. №17);

- 1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол в курительной смеси «Jah» в самодельной упаковке (обр. №17);

- олеамид (OLA) в курительных смесях «Jah Rush» в промышленной упаковке (обр. №2) и «Monst» в самодельной упаковке (обр. №10);

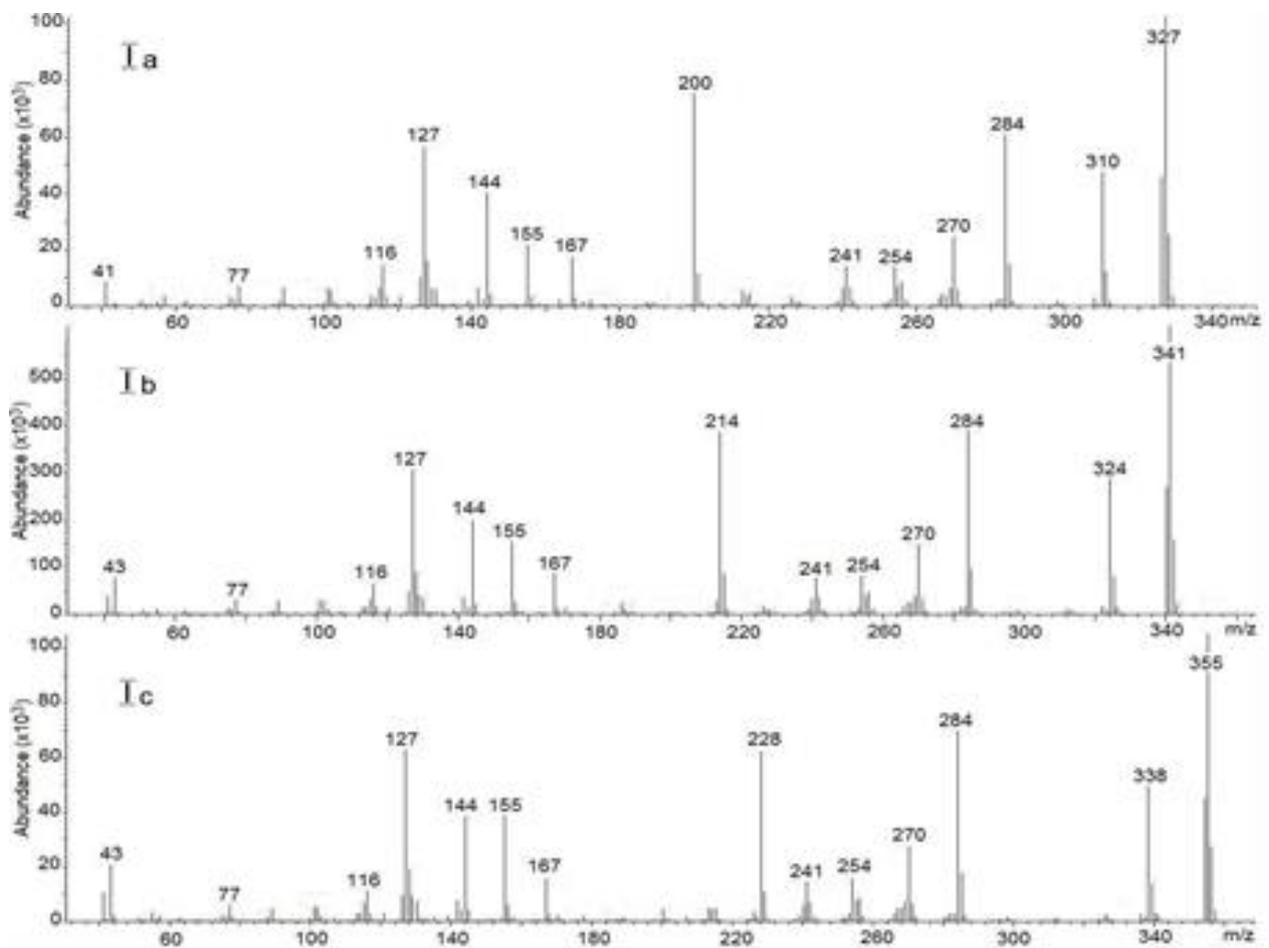


Рис. 3.3. Полученные масс-спектры 1-бутил-3-(1-нафтоил)-индола или JWH-073 (I<sub>a</sub>), 1-пентил-3-(1-нафтоил)-индола или JWH-018 (I<sub>b</sub>), а также 1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол (I<sub>c</sub>), обнаруженных в ароматических курительных смесях.

- 3-[4-(1,1-диметилоктил)-2-гидроксифенил]циклогексан-1-ол (CP47,497-C8) и его оптический изомер в курительных смесях «Jah Rush» в промышленной

упаковке (обр. №2), «Spice Tropical» в промышленной упаковке (обр. №4), «Effya» в промышленной и самодельной упаковке (обр. №6 и №8), «Monst» в самодельной упаковке (обр. №10), а также «Solar» в промышленной и самодельной упаковке (обр. №18 и №19).

Анализ ароматических курительных смесей методом хромато-масс-спектрометрии показал, что во всех исследованных образцах содержатся синтетические «неклассические» каннабиноиды различных классов. В большинстве случаев в курительных смесях обнаружен 1-пентил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-018), реже 3-[4-(1,1-диметилоктил)-2-гидроксифенил]циклогексан-1-ол (CP 47,497-C8) совместно со своим оптическим изомером, 1-бутил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-073), 1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол и олеамид (OLA). Довольно часто в составе курительных смесей обнаруживается одновременное присутствие нескольких «неклассических» каннабиноидов.

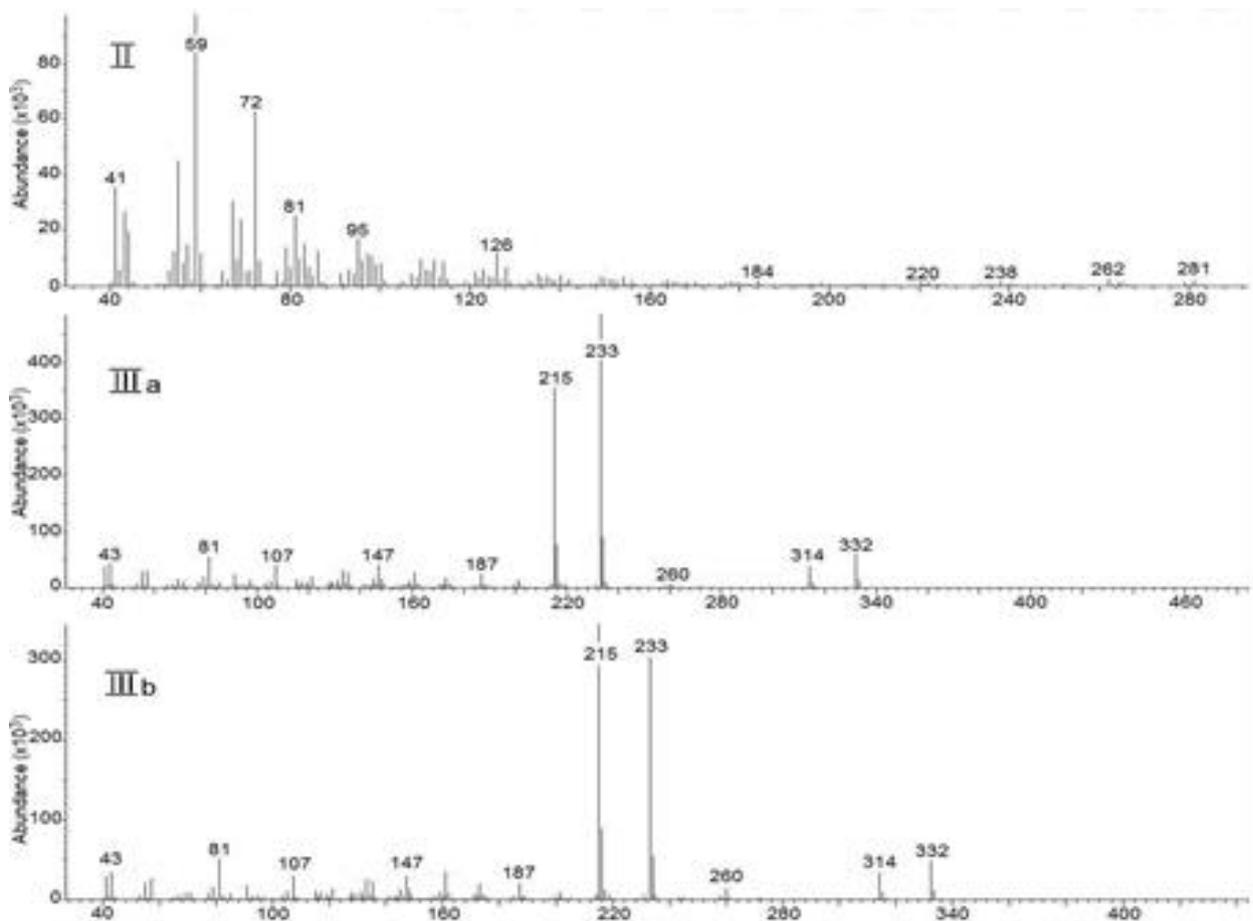


Рис. 3.4. Масс-спектры олеамида или OLA (II), а также 3-[4-(1,1-диметилоктил)-2-гидроксифенил]циклогексан-1-ол или CP 47,497-C8

(III<sub>b</sub>) и его оптического изомера (III<sub>a</sub>), обнаруженных в ароматических курительных смесях.

Кроме «неклассических» каннабиноидов, в большинстве исследованных образцов надежно идентифицированы кофеин, витамин Е и глицерин, которые встречаются во многих случаях, а в единичных случаях ментол, ванилин и этилванилин. Обработка масс-фрагментограмм с использованием электронной библиотеки масс-спектров "NIST 2.0" показала, что в кроме указанных соединений в составе ароматических курительных смесей часто входят эфирные масла (можжевельника, бергамота, шалфея), сахара, предельные углеводороды и стероидоподобные вещества.

Для повышения надежности идентификации в курительных смесях синтетических каннабиноидов и облегчения их последующего анализа в подобных объектах, кроме полученных масс-спектров шести указанных ранее соединений были определены их линейные хроматографические индексы удерживания. Результаты определения индексов удерживания проанализированных «неклассических» каннабиноидов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Линейные хроматографические индексы удерживания (J) «неклассических» каннабиноидов для колонки "Thermo TR-5MS".

Соединение	J
1-бутил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-073)	3262
1-пентил-3-(1-нафтоил)-индол (JWH-018)	3346
1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол	3436
Олеамид (OLA)	2390
3-[4-(1,1-диметилоктил)-2-гидроксифенил]цикло-гексан-1-ол (CP 47,497-C8)	2790
и его оптический изомер	2775

Сравнение хроматограмм метанольных и хлороформных экстрактов курительных смесей показало, что степень экстракции «неклассических» каннабиноидов из растительного материала метанолом и хлороформом примерно одинаковая. На рис. 3.5 представлены хроматограммы хлороформных экстрактов курительных смесей «Monst» в самодельной упаковке (обр. №10) и «Jah» в самодельной упаковке (обр. №17).

Таким образом, пробоподготовка подобных объектов может быть выполнена с использованием как метанола, так и хлороформа. Однако, при использовании в качестве экстрагента хлороформа, из растительного материала в значительно меньшей степени извлекаются прочие сопутствующие компоненты.

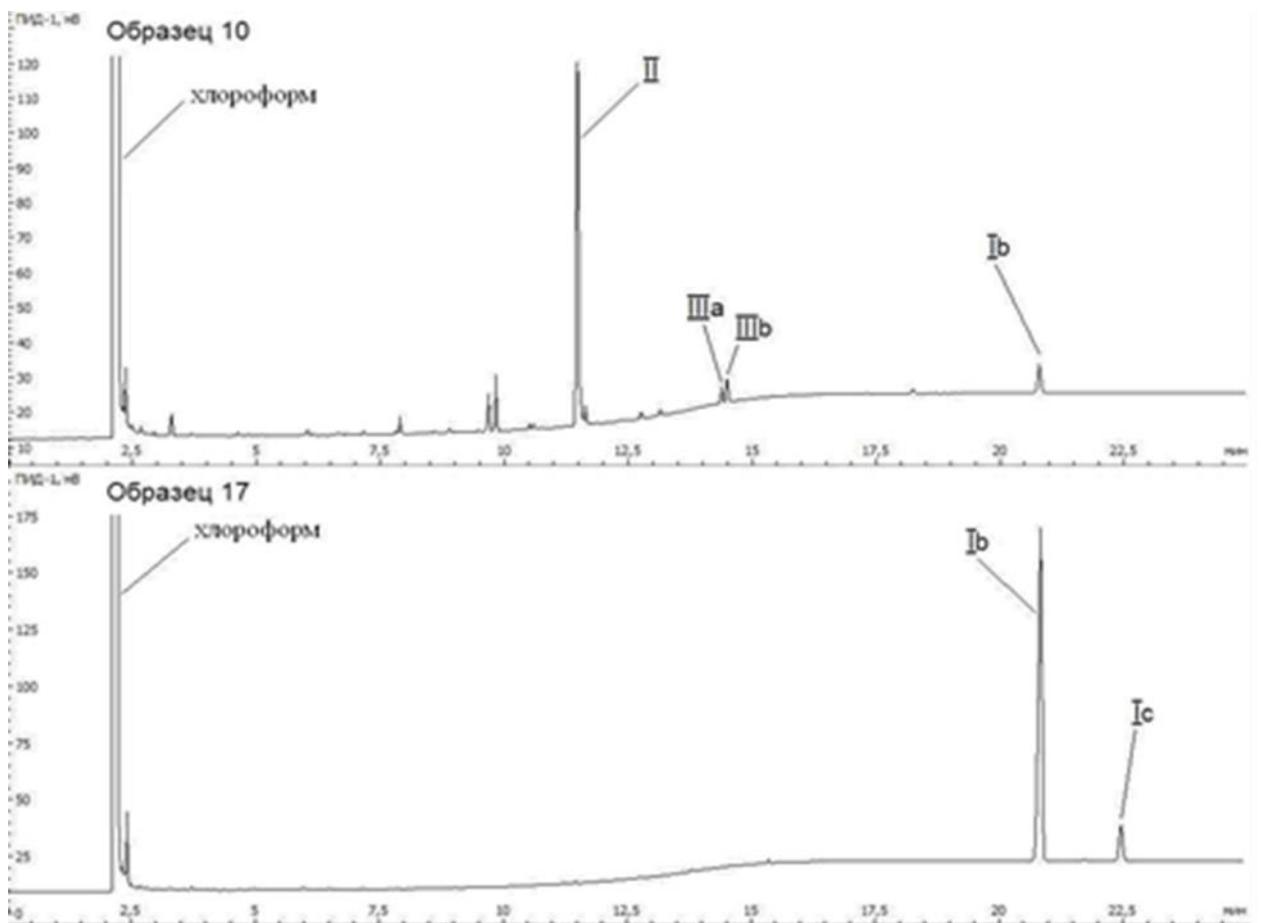


Рис.3.5. Хроматограммы хлороформных экстрактов двух образцов.

### 3.1.2. Производные фенэтиламина

В начале 2010 году на территории России среди «легальных наркотиков» наибольшее распространение получила так называемая соль для ванн «Cristalius»

и «Charge», в составе которых были идентифицированы новые «легальные наркотики» мефедрон и метилон, а уже в октябре 2010 года на рынке вместо мефедрона появилось новое вещество, свойства и методы анализа которого оказались не изучены. Это вещество являлось новым производным амфетамина - (RS)-2-(этиламино)-1-(4-метилфенил)пропан-1-он, он же 4-метилэтактинон или 4-МЕС.

Метилон -  $(\pm)$ -2-метиламино-1-(3,4-метиллендиоксифенил)пропан-1-он, формула  $C_{11}H_{13}NO_3$ , CAS 186028-79-5, молекулярная масса 207,23 г/моль, бесцветное порошкообразное вещество.

Мефедрон -  $(\pm)$ -1-(4-метилфенил)-2-метиламинопропан-1-он, формула  $C_{11}H_{15}NO$ , CAS 1189805-46-6, молекулярная масса 177,242 г/моль, бесцветное порошкообразное вещество.

4-МЕС – (RS)-2-(этиламино)-1-(4-метилфенил)пропан-1-он, формула  $C_{12}H_{17}NO$ , CAS 1189805-46-6, молекулярная масса 177,24 г/моль, бесцветное порошкообразное вещество.

Методический подход к контролю метилона, мефедрона и 4-МЕС является классическим и заключается в проведении исследований двумя доступными аналитическими методами из наиболее распространенных (тонкослойная и газожидкостная хроматографии, ИК-спектроскопия и хроматомасс-спектрометрия).

В результате идентификации производных фенэтиламина были определены параметры хроматографического удерживания соединений на силикагеле (хроматографические пластины марки "Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ") в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25% раствор аммиака в соотношении 20:20:3:1, а также окраска хроматографических зон при действии нингидрином (табл. №3.2). Для сравнения, в таблице №3.2 приведены результаты хроматографирования амфетамина и метамфетамина – наиболее изученных производных фенэтиламина.

В результате хроматомасс-спектроскопического анализа на хроматографе «Agilent Technologies 6850» с масс-селективным детектором «Agilent Technologies

5975С VL MSD» были получены масс-спектры анализируемых соединений и установлены линейные хроматографические индексы удерживания (J) для хроматографической колонке марки "Thermo TR-5MS" (относительно алканов нормального строения).

Таблица №3.2. Результаты тонкослойной хроматографии производных фенэтиламина.

Вещество	Rf	Окраска хроматографической зоны
4-МЕС	0,70	фиолетово-коричневый
Мефедрон	0,59	фиолетово-коричневый
Амфетамин	0,56	оранжевый
Метилон	0,53	фиолетово-коричневый
Метамфетамин	0,25	фиолетовый

Полученные масс-спектры метилона, мефедрона и 4-МЕС (рис.3.6) не имели своих аналогов в электронной библиотеке масс-спектров «NIST 2.0» (2008 г/в), а также в научно-методической литературе.

Для их расшифровки были предварительно изучены масс-спектры 45 известных производных фенилэтиламина, что позволило выявить следующие закономерности фрагментации таких молекул при их ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ:

- пик молекулярного иона у производных фенилэтиламина малоинтенсивный;
- пик основного иона соответствует амину, образованному при разрыве молекулы на этиленовом участке;
- два малоинтенсивных пика соответствуют ароматическим фрагментарным ионам, образуемым при отрыве от молекулы метилен- и этиленаминного фрагментов.

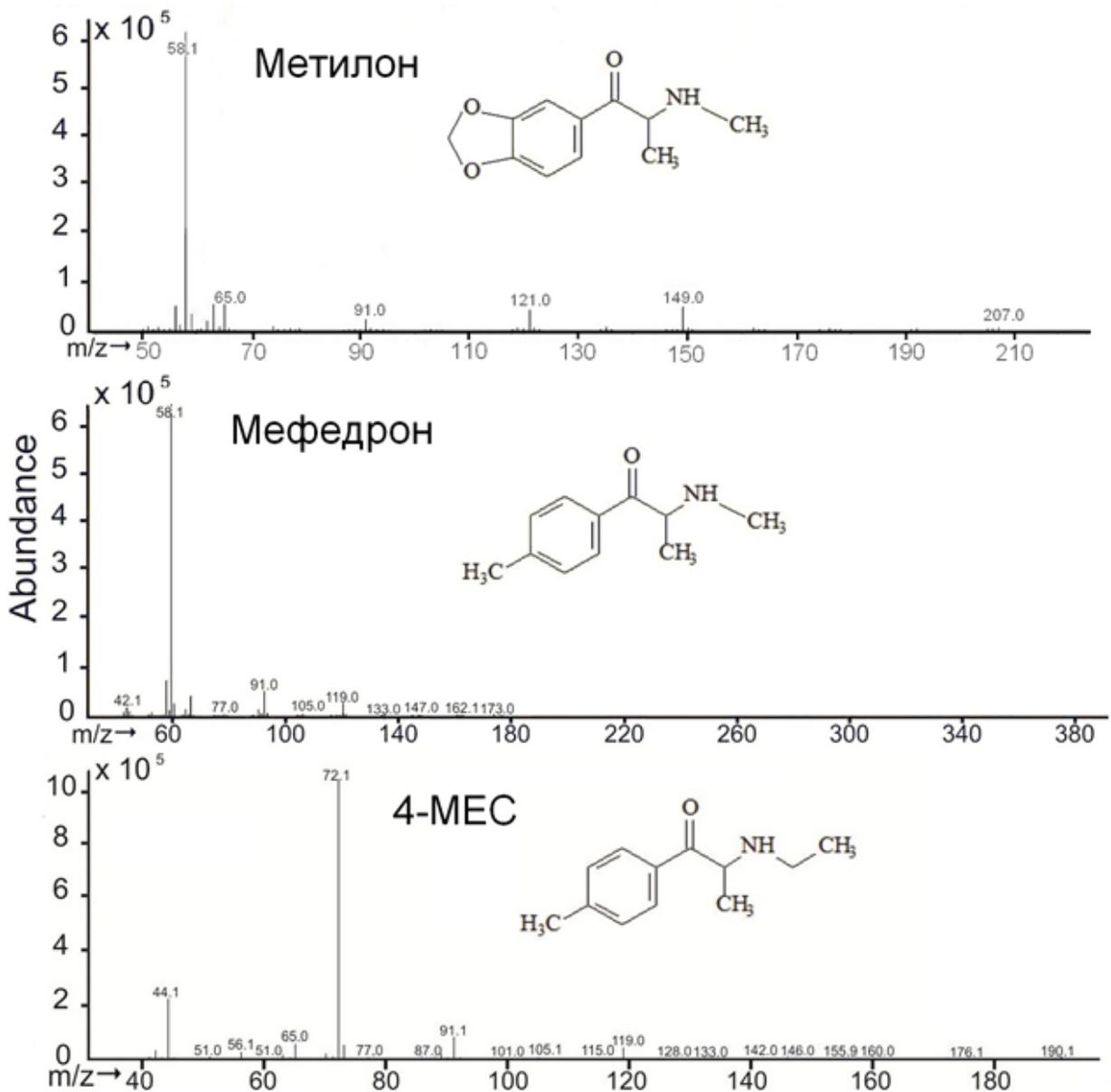


Рис.3.6. Масс-спектры метилона, мефедрона и 4-МЕС.

Правильность расшифровки масс-спектров была подтверждена в результате спектроскопии-ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  на приборе VARIAN VXR-400.

Рассчитанные линейные индексы хроматографического удерживания метилона, мефедрона, 4-МЕС и известных производных фенэтиламина (идентифицированы по масс-спектрам из электронной библиотеки «NIST 2.0»), которые были обнаружены в обороте на территории ХМАО-Югры, представлены в таблице 3.3.

Таблица №3.3. Индексы хроматографического удерживания производных фенилэтиламина на капиллярных колонках с метилсиликоновой неподвижной фазой, содержащей 5% фенильных групп.

Название	J	Название	J	Название	J
pFA	1145	Метедрон	1653	Бутилон	1801
3-ФМС	1327	2С-Е	1686	2С-В	1841
РММА	1448	Метилон	1721	Пентилон	1883
Мефедрон	1462	2С-С	1760	2С-І	1945
Пентедрон	1502	МРРР	1772	МДРВР	2108
4-МЕС	1528	РVP	1790	МДРVP	2177

ИК-спектры производных фенэтиламина в форме солянокислых солей регистрировали на ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 380» фирмы «Thermo Electron Corporation» с приставкой ОНПВО на кристалле селенида цинка (рис. 3.7-3.9).

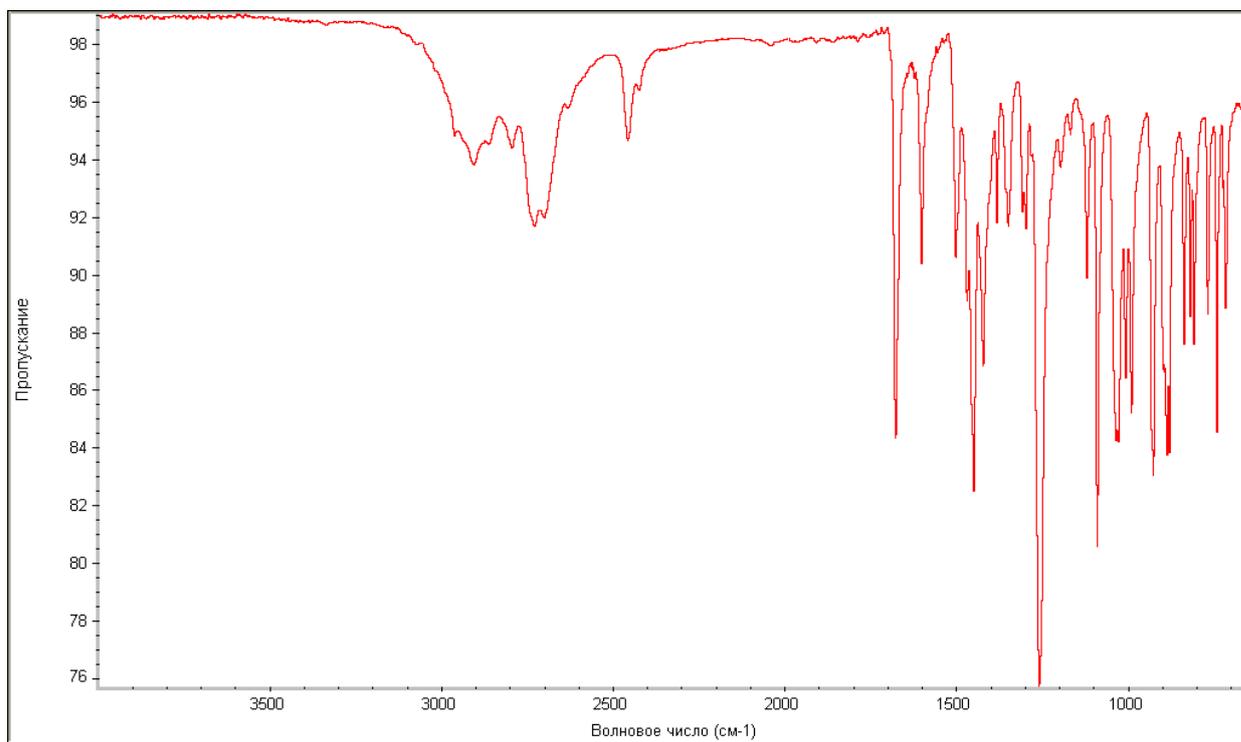


Рис. 3.7. ИК-спектр метилона гидрохлорида.

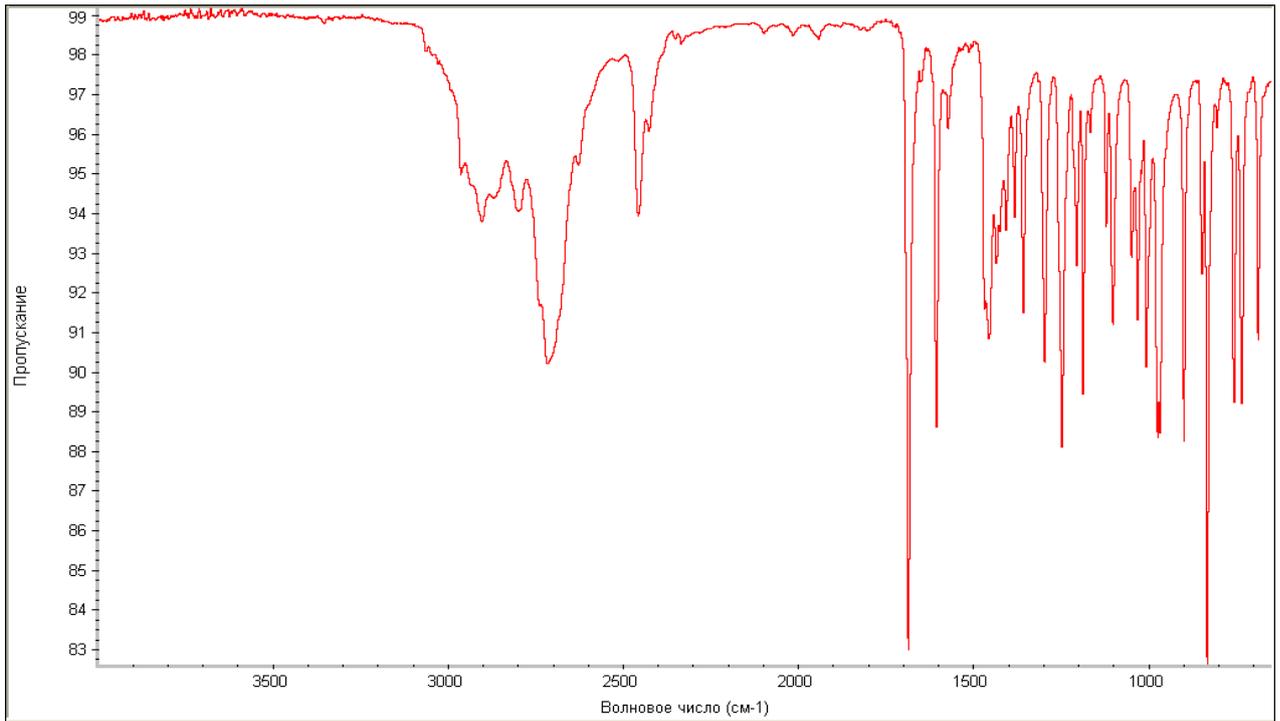


Рис. 3.8. ИК-спектр мефедрона гидрохлорида.

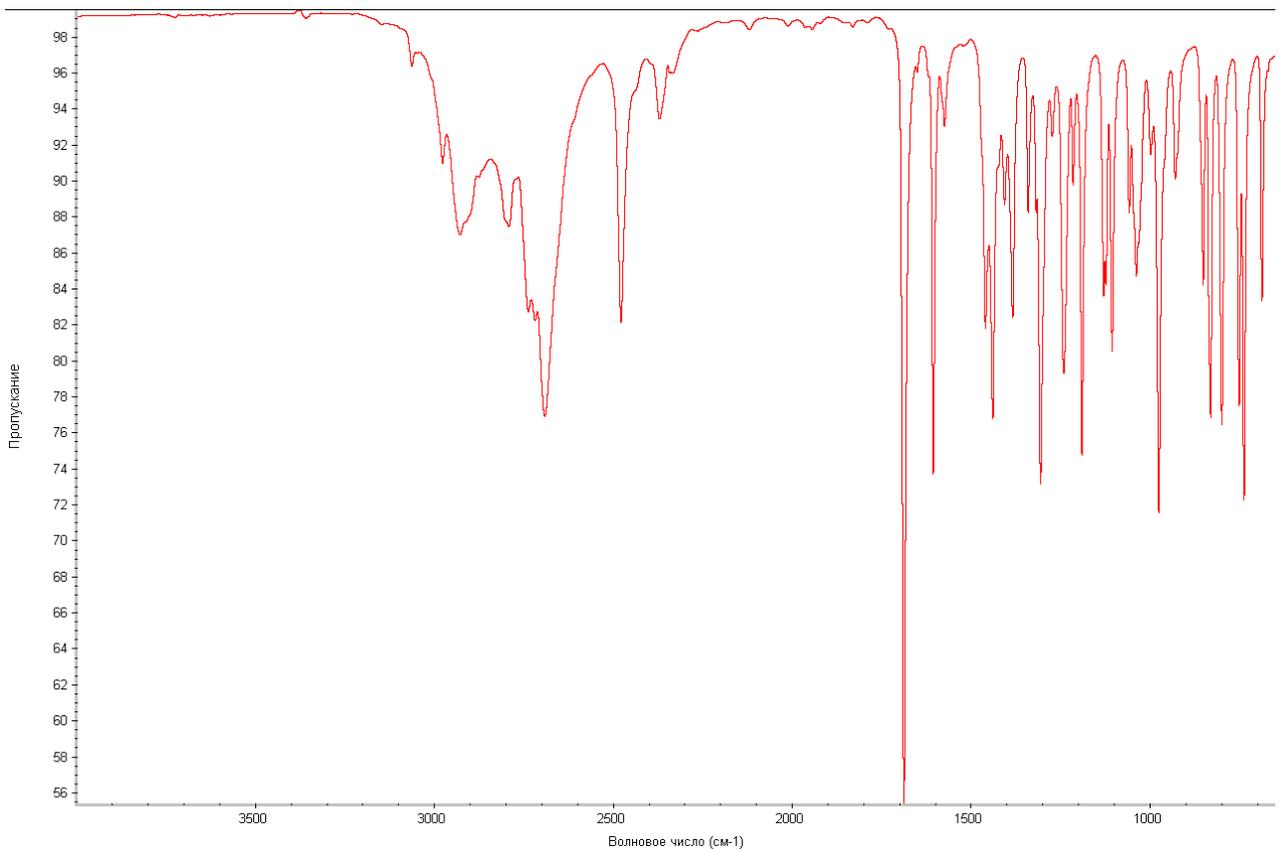


Рис. 3.9. ИК-спектр 4-МЕС гидрохлорида.

Своевременная разработка методики экспертного исследования метилона, мефедрона и 4-МЕС позволила оперативным подразделениям ФСКН России по ХМАО-Югре за первые 2 недели действия запрета на эти вещества обнаружить и изъять из оборота более 100 почтовых отправлений с запрещенными веществами общей массой около 500 грамм.

### 3.1.3. Анаболические стероиды

4-хлордегидрометилтестостерон является оральным анаболическим стероидом, который был разработан в начале 60-х на фирме «Йенафарм» и входит в Запрещенный список Всемирного антидопингового кодекса. На сегодняшний день определению 4-хлордегидрометилтестостерона посвящен ряд научных работ, где основными методами определения этого стероида в биологических средах, пищевых добавках и продукта питания, в диапазоне концентраций от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  г/мл, являются газовая и жидкостная хроматография, преимущественно с масс-спектрометрическим детектированием. Для анализа других анаболических стероидов широко также применяются хроматографические, спектральные методы и преимущественно хроматомасс-спектрометрия. При этом объектами исследования являются лекарственные средства, косметические препараты, кровь, выделения человека и волосы.

Применение вольтамперометрии для анализа 4-хлордегидрометилтестостерона в литературе не описано, но имеется информация по определению этим методом других анаболических стероидов. Так, для одновременного определения в моче двух кортикоидных изомеров тестостерон и эпитестостерона применяется квадратно-волновая вольтамперометрия на графитовом электроде и на его аналоге, модифицированном одностеночными углеродными нанотрубками. При этом градуировочные графики линейны в области концентраций 5-1000 нМ для обоих стероидов с пределом обнаружения  $2,8 \times 10^{-9}$  и  $4,1 \times 10^{-9}$  М для тестостерона и эпитестостерона соответственно. Для определение тестостерона в фармацевтических препаратах и образцах мочи человека без стадий разделения применяется абсорбционная инверсионная

вольтамперометрия с использованием плакированного свинцовой пленкой электрода. В этом случае аккумуляция тестостерона происходит из ацетатного буферного раствора с pH 5,2 при потенциале тока -1,1 В, предел обнаружения достигает  $9 \times 10^{-9}$  М, а относительное стандартное отклонение при измерениях тестостерона с концентрацией  $1 \times 10^{-7}$  М составляет 3,8. Для анализа сыворотки крови человека разработан электрохимический иммуносенсор на тестостерон, конструкция которого предусматривает прямое прикрепление антитестостерона на композитный фторопластовый электрод с закрепленными на его поверхности золотыми наночастицами и углеродными нанотрубками. Исследование электрохимического поведения нандролон деканоата в биологических жидкостях показало, что пик тока его окисления на электроде с золотыми наночастицами, модифицированными оксидами индия и олова, регистрируется на фоне фосфатного буфера в интервале pH 2,1-9,2 в области потенциалов 0,4-0,7 В. При этом пробоподготовка образцов мочи и крови для анализа была сведена к их 100-кратному разбавлению фосфатным буферным раствором с pH 7,2, в результате чего нижняя граница определяемых концентраций составила  $1,36 \times 10^{-7}$  М.

Изучение структуры 4-хлордегидрометилтестостерона указывает на возможность электрохимической адсорбции этого вещества на твердых электродах. Поэтому для данного соединения наиболее вероятен процесс электроокисления, представленный на рис. 3.10.

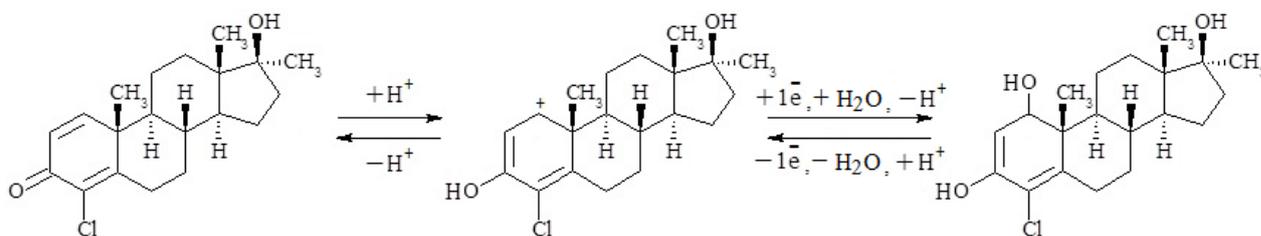


Рис. 3.10. Процесс электроокисления 4-хлордегидрометилтестостерона.

В связи со сказанным можно утверждать, что вольтамперометрия представляется перспективным методом контроля анаболических стероидов, который ранее не применялся для определения 4-хлордегидрометилтестостерон, а его электрохимическое поведение ранее не изучалось. Преимуществом этого

метода перед хроматографическими и спектральными, является сочетание универсальности, селективности, чувствительности и простоты аппаратного оформления, а также присутствие на рынке электрохимических анализаторов достойных приборов отечественного производства.

При изучении электрохимического поведения 4-хлордегидрометилтестостерона использовали аналитический вольтамперометрический комплекс СТА. В ходе процедуры выбор рабочих условий вольтамперометрического определения 4-хлордегидрометилтестостерона при потенциале электролиза ( $E_э$ ) 0,4 В, времени электролиза ( $\tau_э$ ) 15 с и скорости изменения потенциала развертки ( $w$ ) 20 мВ/с был получен его аналитический сигнал при потенциале 1,12 В. На рис. 3.11 представлена полученная вольтамперограмма 4-хлордегидрометилтестостерона.

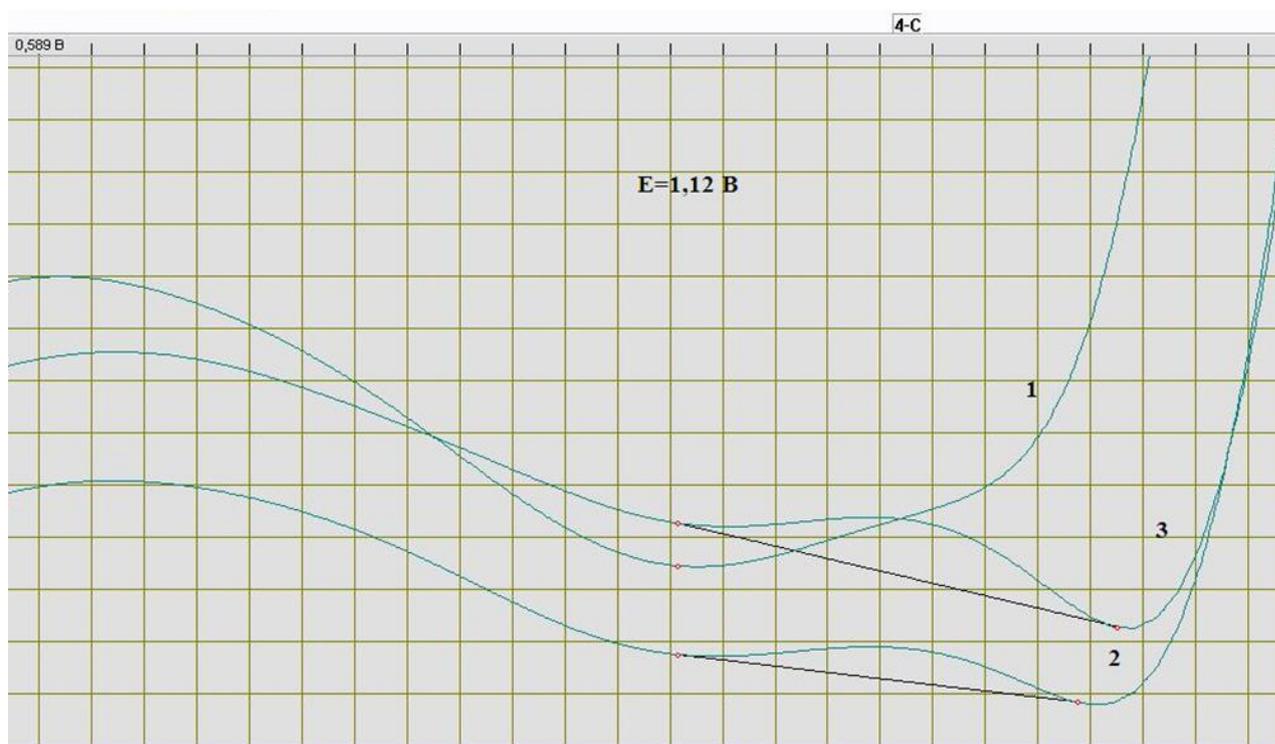


Рис. 3.11. Вольтамперограмма 4-хлордегидрометилтестостерона на стеклоуглеродном электроде при  $\tau_э = 15$  с;  $w = 20$  мВ/с;  $E_э = 0,4$  В:

- 1 – фон (фосфатный буфер при pH=5,3);
- 2 –  $C_{4\text{-ХДМТ}} = 1,43 \times 10^{-6}$  М;
- 3 –  $C_{4\text{-ХДМТ}} = 2,87 \times 10^{-6}$  М.

В ходе оценки степени мешающего влияния рН фонового электролита на величину аналитического сигнала было установлено, что оптимальное значение рН находится в диапазоне от 5,0 до 6,5 (рис. 3.12), т.к. в указанном диапазоне значение силы тока будет максимальным, а при рН менее 5,0 пик 4-хлордегидрометилтестостерона плохо воспроизводится, либо не регистрируется вовсе. При рН более 6,5 его сигнал смещается в более положительную область, что снижает разрешающую способность метода.

Исследование зависимости величины тока 4-хлордегидрометилтестостерона от потенциала электролиза показало (рис. 3.13), что предельное значение величины тока в процессе электролиза достигается при потенциале электролиза в диапазоне равном 0,3 - 0,5 В. Кроме этого было обнаружено, что отсутствие процедуры очистки электрода способно значительно понижать величину тока в указанном диапазоне потенциала электролиза.

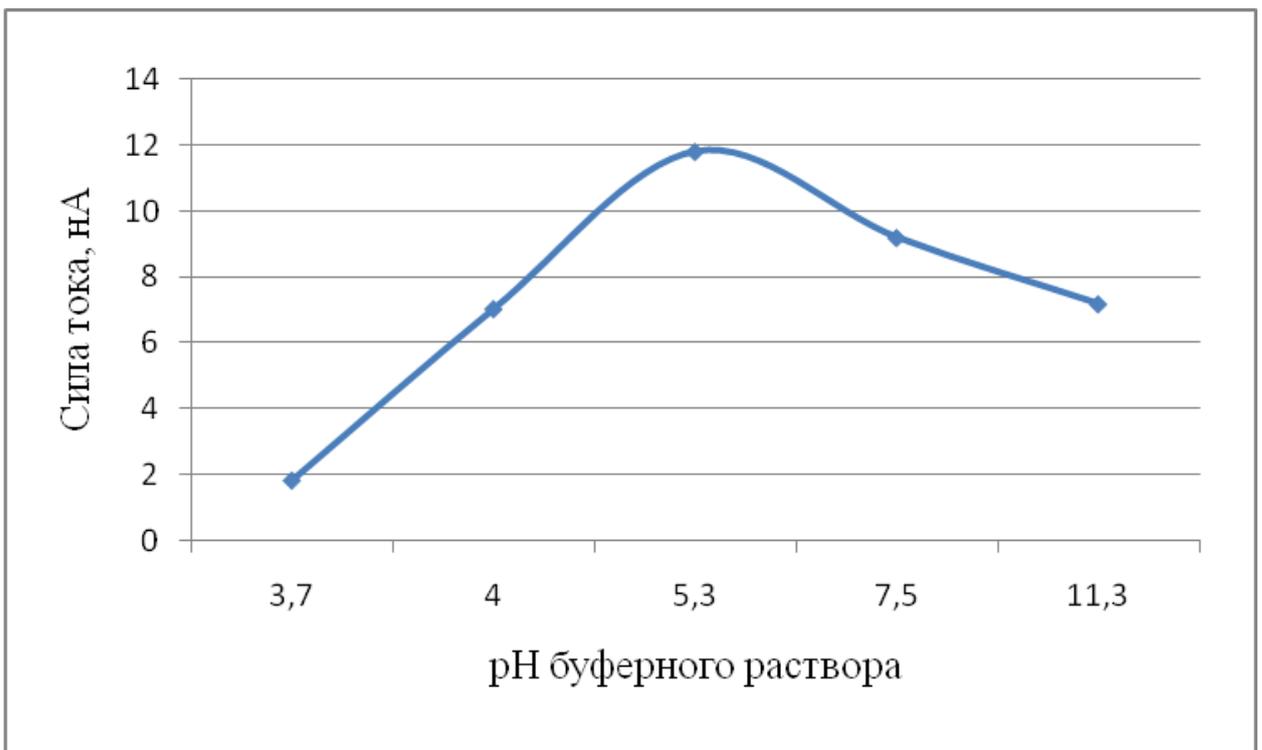


Рис. 3.12. Зависимость силы тока от рН фонового раствора ( $\tau_s = 15\text{с}$ ;  $w = 20\text{ мВ/с}$ ;  $E_z = 0,4\text{ В}$ ;  $C_{4\text{-ХДМТ}} = 2,4 \times 10^{-6}\text{ М}$ ).

Также было установлено, что изменение времени электролиза не оказывает значительного влияния на величину аналитического сигнала и рабочее

значение времени электролиза ( $\tau_3$ ) составило 10-30 с. При  $\tau_3$  больше 30 с увеличивается степень адсорбции данного вещества на электроде, что приводит к смещению потенциала пика и, как следствие, плохой воспроизводимости сигнала, а это в свою очередь увеличивает ошибку определения. Кроме того при достаточных большом времени электролиза, наблюдалось отклонение от линейности градуировочных зависимостей величин тока от концентрации.

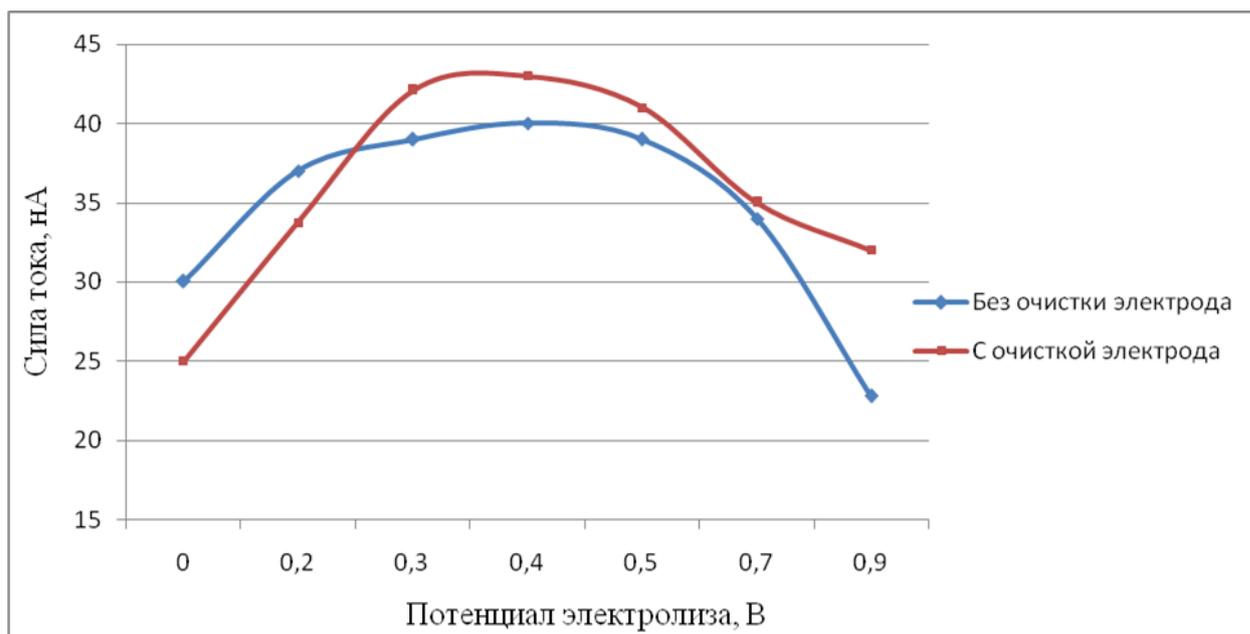


Рис. 3.13. Зависимость величины тока 4-хлордегидометилтестостерона от потенциала электролиза в фосфатном буфере и наличия процедуры очистки электрода.

Влияние процессов электрохимической адсорбции подтверждается тем, что с увеличением скорости изменения потенциала развертки уменьшается величина предельного тока (рис. 3.14). Из полученной зависимости видно, что величина предельного тока максимальна при скорости изменения потенциала 15 мВ/с. С учетом зависимости силы тока от времени выдержки электрода в фосфатном электролите его рабочее значение составило 15 с (рис. 3.15). Совокупность полученных результатов указывает на значительный вклад адсорбционной составляющей в процесс, протекающий на электроде и для уменьшения пассивации электрода необходимо после каждой серии измерений проводить механическую чистку электрода.

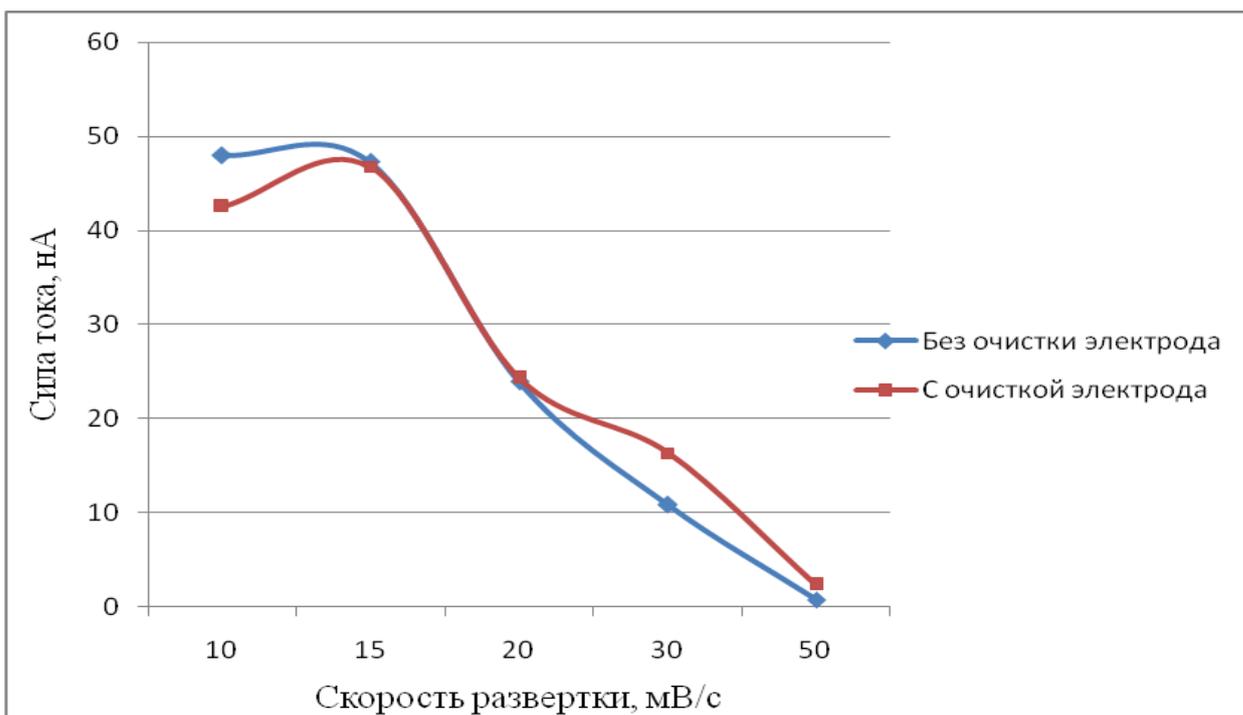


Рис 3.14. Зависимость величины тока 4-хлордегидрометилтестостерона от скорости изменения потенциала развертки ( $E_3=0,4$  В;  $\tau_3=15$ с;  $C_{4\text{-ХДМТ}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$  М).

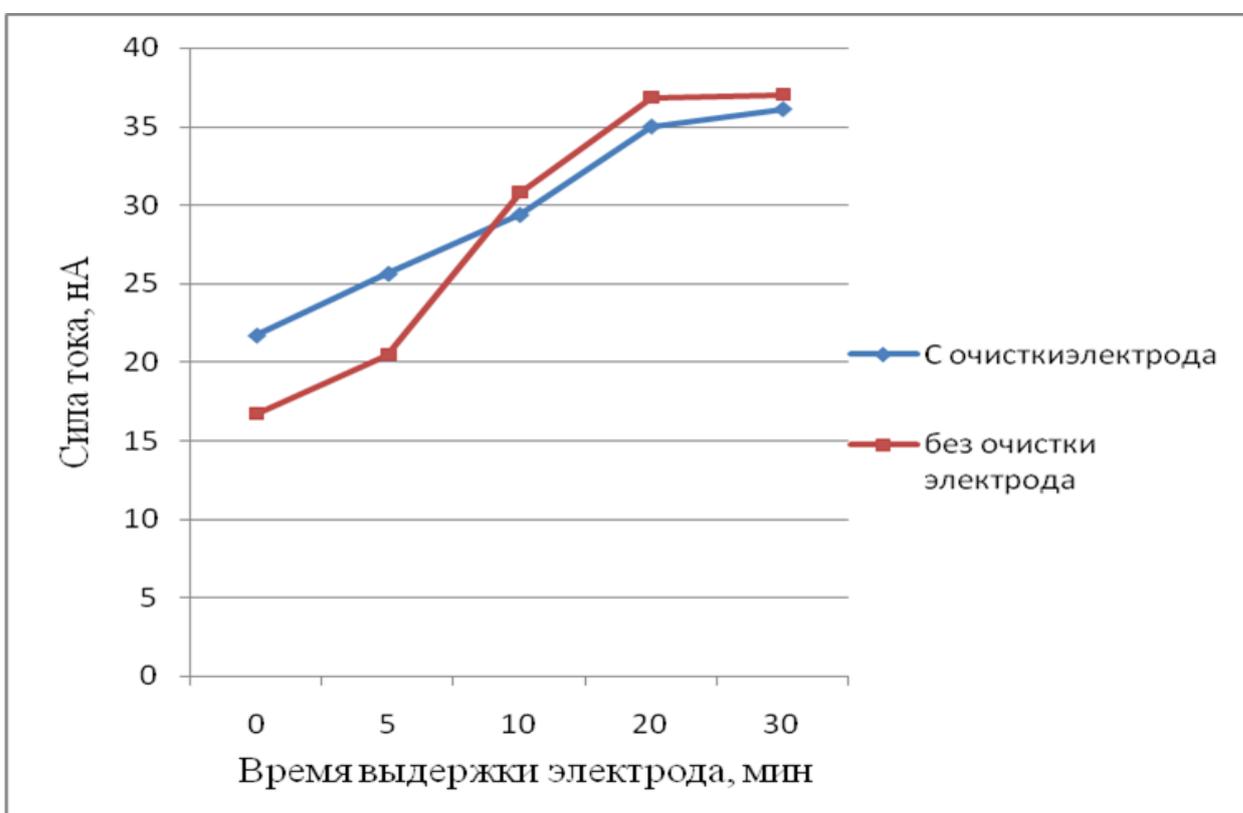


Рис. 3.15. Зависимость величины силы тока от времени выдержки электрода в фосфатном электролите ( $w=20$  мВ/с;  $C_{4\text{-ХДМТ}}=2,4 \times 10^{-6}$  М).

Так же в процессе исследования было изучено мешающее влияние сопутствующих компонентов в фармпрепарате, а также влияние некоторых металлов и органических соединений. Установлено, что тальк и желатин могут оказывать мешающее влияние на аналитический сигнал 4-хлордегидрометилтестостерона, но их влияние устраняется путем подготовки пробы перед анализом. Катионы и анионы не мешают вольтамперометрическому определению в 100-кратном количестве, превышающем содержание анализируемого вещества. Однако, установлено, что избыток этанола (5 кратное превышение), может существенно снизить чувствительность метода.

Исходя из полученных рабочих условий определения 4-хлордегидрометилтестостерона была построена графическая зависимость величины тока от концентрации (рис. 3.16), в результате чего установлено, линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций  $0,89 \times 10^{-7}$  -  $0,71 \times 10^{-5}$  М с коэффициентом корреляции 0,992 и коэффициентом чувствительности 22,54.

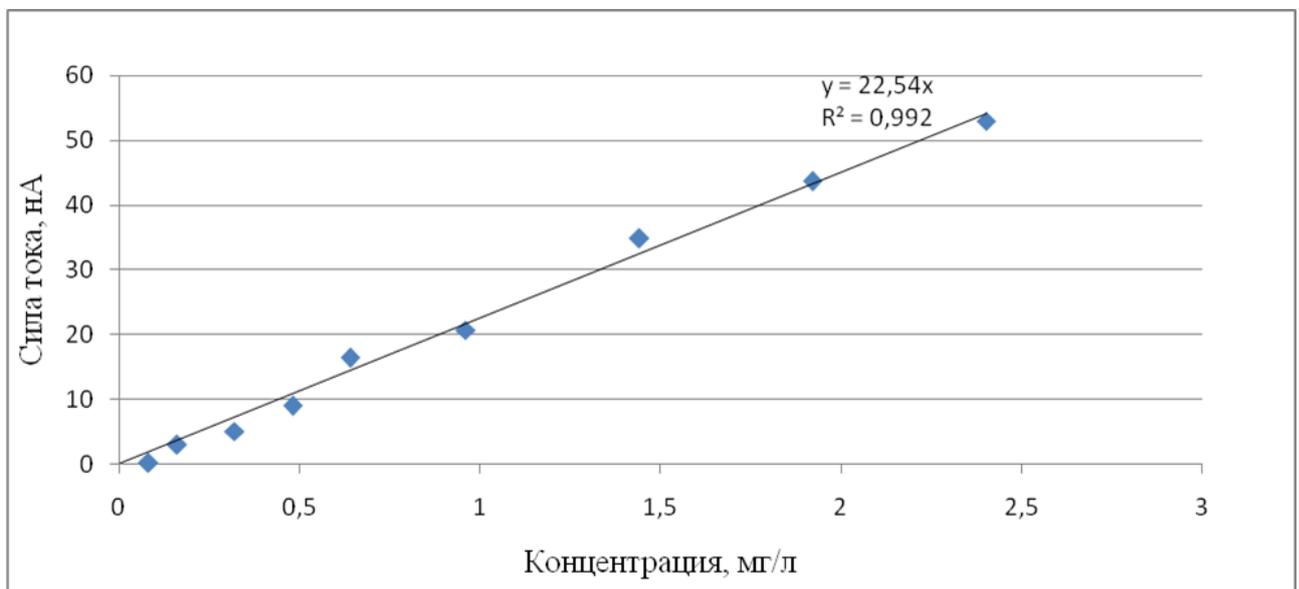


Рис. 3.16. Зависимость величины тока 4-хлордегидрометилтестостерона от концентрации на стеклоуглеродном электроде в фосфатном электролите ( $\tau_s = 15$ с;  $w = 20$  мВ/с;  $E_s = 0,4$  В).

В результате изучения в рабочих условиях зависимости стандартного отклонения от определяемого содержания 4-хлордегидрометилтестостерона (рис. 3.17) были вычислены предел определения ( $C_n$ ), который составил 0,03 мг/л или  $0,91 \times 10^{-7}$  М ( $Sr = 0,33$ ), а также предел обнаружения ( $C_{min}$ ), который составил  $0,17 \times 10^{-7}$  М.

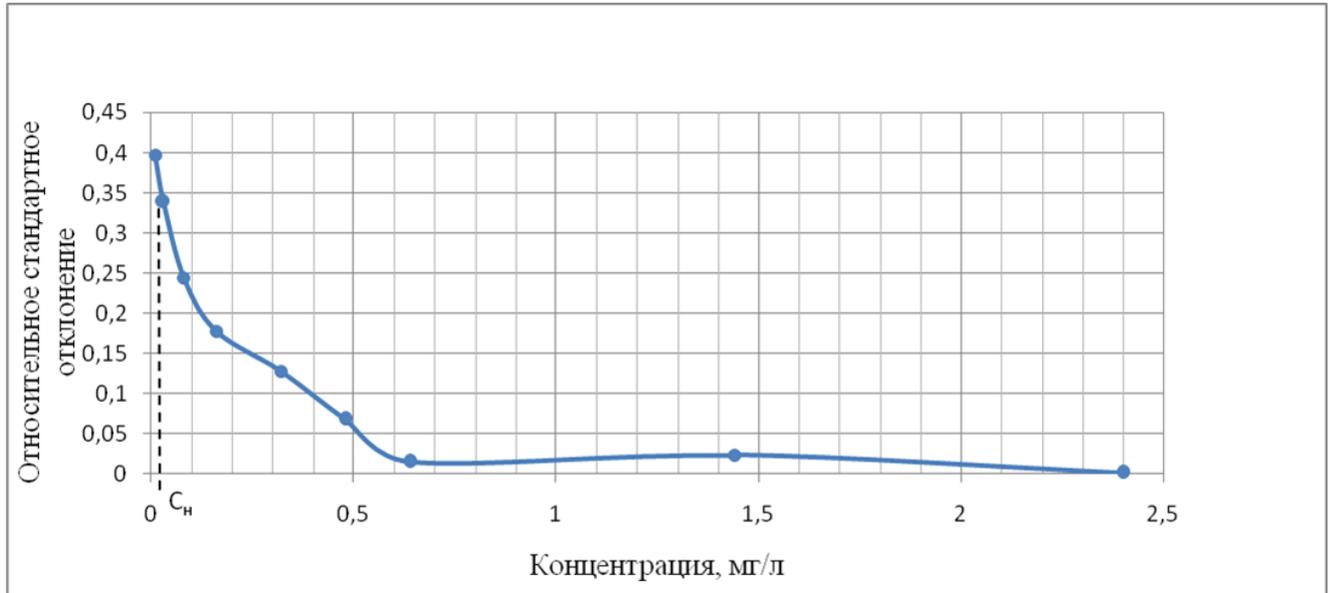


Рис. 3.17. Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания 4-хлордегидрометилтестостерона на стеклоуглеродном электроде ( $pH = 5,3$ ;  $E_0 = 0,4$  В;  $W = 20$  мВ/с).

На основании выбранных рабочих условий была составлена вольтамперометрическая методика определения массовой концентрации 4-хлордегидрометилтестостерона в фармацевтическом препарате «Туринабол». Диапазон содержаний определяемого вещества для этой методики составляет от 0,018 мг/л до 2,24 г/л.

Если содержание вещества в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшения навески анализируемой пробы. Сущность методики состоит в переводе проб фармацевтических препаратов в раствор путем растворения навесок соответствующих проб в водно-спиртовом (4:1) растворе с последующим ВА определением массовой концентрации 4-хлорметандиенона.

Массовая концентрация 4-хлорметандиенона в пробе определяется методом добавок раствора стандартного образца 4-хлорметандиенона. Общая схема анализа проб методом вольтамперометрии представлена на рис. 3.18.

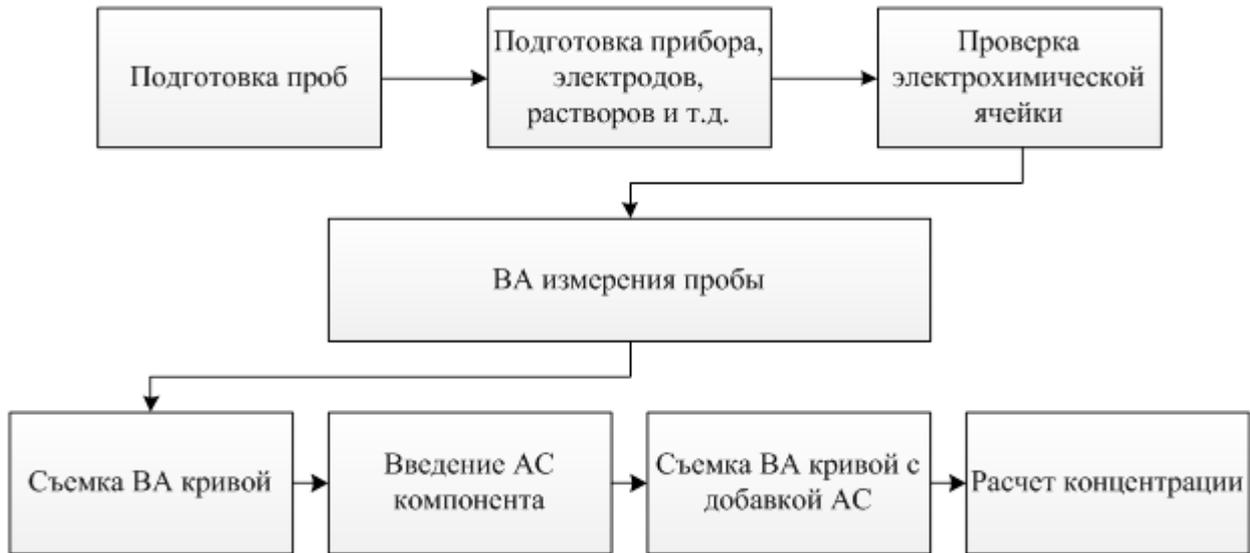


Рис. 3.18. Схема анализа проб 4-хлордегидрометилтестостерона методом вольтамперометрии.

В таблице 3.4 представлены результаты вольтамперометрического определения 4-хлордегидрометилтестостерона в таблетках «Туринабол» с заявленной дозировкой 10 мг активного вещества. При этом полученные результаты определения не превышали погрешности более 2,75%.

Таблица 3.4. Результаты вольтамперометрического определения 4-хлордегидрометилтестостерона в таблетках «Туринабол» (P=0,95).

Проба	X <sub>1</sub> , мг	X <sub>2</sub> , мг	X <sub>ср</sub> , мг	X ±, %
№ 1	9,87	10,03	10,09	2,75
№ 2	9,92	9,79	9,86	
№ 3	9,82	9,87	9,85	
№ 4	10,01	9,79	9,90	
№ 5	10,11	10,24	10,18	
№ 6	9,93	9,78	9,86	

В результате проведенных исследований установлены рабочие условия количественного определения 4-хлордегидрометилтестостерона методом вольтамперометрии с использованием стеклоуглеродного электрода, в которых предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний составляют, соответственно,  $0,17 \times 10^{-7}$  и  $0,91 \times 10^{-7}$  М, а линейная зависимость градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций  $0,89 \times 10^{-7}$  -  $0,71 \times 10^{-5}$  М. Экспериментально установлено, что на стеклоуглеродном электроде протекает процесс электроокисления 4-хлордегидрометилтестостерона, осложненный адсорбционными явлениями. Разработана и экспериментально подтверждена схема вольтамперометрической методики количественного химического анализа фармацевтических препаратов, содержащих 4-хлордегидрометилтестостерон.

### **3.2. Разработка методики контроля прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ**

Распространенной группой объектов криминалистики, для диагностического исследования которой требуется применять методы аналитического контроля, являются прекурсоры наркотических средств и психотропных веществ. Качественный и количественный химический состав прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ в России строго регламентируется Перечнем наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденным постановлением Правительства РФ от 30 июня 1998 г. № 681. В связи с высокой актуальностью работы органов исполнительной власти России по профилактике и противодействию обороту наркотиков, существует потребность в разработке методического обеспечения по идентификации и определению прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ. Из этой группы веществ очень часто объектами криминалистики становятся минеральные кислоты и их водные растворы.

Из всего круга минеральных кислот к прекурсорам наркотических средств и психотропных веществ в нашей стране относятся только серная кислота с

концентрацией 45% и более, а также соляная кислота с концентрацией 15% и более. В рамках разработки такой методики представляется целесообразным качественный анализ кислот проводить методами общей химии и качественных реакций, а количественный – методом определения физических свойств водных растворов данных веществ.

Соляная кислота представляет собой водный раствор хлористого водорода (HCl). Хлористый водород – бесцветный газ с острым запахом, очень хорошо растворимый в воде (45% при 0 °С, 42,3% при 18 °С) с выделением тепла. Химически чистая концентрированная соляная кислота – прозрачная бесцветная или слабо-желтая "дымящая" жидкость (на практике может иметь цвет от светло-желтого до темно-коричневого) с острым "пронзительным" запахом. При нагревании концентрированной соляной кислоты сначала выделяется газообразный хлористый водород; если же кислота сильно разбавлена, то выделяются пары воды и концентрация кислоты увеличивается. В обоих случаях, когда содержание HCl в кислоте достигает 20,3% (при 760 мм рт.ст.), перегоняется раствор постоянного состава, кипящий при 108,6 °С. Продажная соляная кислота обычно имеет плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 37%-ному содержанию хлористого водорода.

Соляная кислота используется в производстве хлоридов, для очистки руды в производстве олова и тантала, для нейтрализации щелочных систем, как лабораторный реактив, для гидролиза крахмала и белков, при приготовлении различных продовольственных продуктов, солении и чистке металлических изделий, как катализатор и растворитель в органическом синтезе.

В качестве прекурсора наркотических средств и психотропных веществ, соляная кислота может использоваться при производстве таких контролируемых веществ, как: ацетил-альфаметилфентанил, альфаметилфентанил, альфаметилтиофентанил, амфетамин, бета-гидроксифентанил, бета-гидрокси-3-метилфентанил, ДОБ, кокаин, ДЭТ, ДМА, ДОЭТ, ДМТ, МДЕА, этициклидин, этиламфетамин, фентанил, героин, N-гидрокси МДА, ЛСД, меклоквалон, мескалин, мезокарб, метамфетамин, метаквалон, меткатинон, МДМА, 3-

метилфентанил, 3-метилтиофентанил, морфин, МППП, ПМА, пемолин, ПЕПАП, петидин, фенциклидин, ДОМ, теноциклидин, ТМА и др.

Соляная кислота имеет следующие синонимы: Anhydrous hydrochloric acid; Basilin; Chlorohydric acid; Dilute hydrochloric acid; Hydrochloric acid gas; Hydrochloride; Hydroge chloride; Muriatic acid; Salzsaeure; HCl; Hydrochloric acid, anhydrous; Hydrogenchloride-anhydrous; Acide chlorhydrique; Acido cloridrico; Chloorwaterstof; Chlogowodor; Chlogwasserstoff; Hydrochloric acid mixture; NA 1789; Spirits of salt; UN 1050; UN 1789; UN 2186; Anhydrous hydrogen chloride.

Безводная  $H_2SO_4$  – бесцветная прозрачная маслянистая жидкость, без запаха, имеющая плотность 1,859 г/мл при 0°C и 1,834 г/мл при 20°C кристаллизующаяся при 10,3 °C и начинающая кипеть при 290°C с выделением триоксида серы. Гидрат с содержанием серной кислоты 98,3% кипит при 330°C и является азеотропным раствором. Концентрированная серная кислота, чаще всего, используется в виде 95-98 %-ных водных растворов и может иметь желтоватый или коричневатый-черный оттенок, зависящий от степени загрязнения и очистки. Раствор триоксида серы в серной кислоте называется олеумом, который широко применяется в нефтепереработке и химической промышленности. Олеум легко превращается в серную кислоту путем смешения с водой. Концентрированная серная кислота с водой или парами воды реагирует с выделением тепла. Серная кислота – чрезвычайно едкое вещество, является сильным окислителем, особенно при повышении температуры.

Серная кислота применяется при производстве удобрений, взрывчатых веществ, красителей, других кислот, бумаги, пергамента, клея, при очистке нефти и как химический реактив. 35-40%-ные водные растворы серной кислоты используются для заправки свинцовых автомобильных аккумуляторов.

В качестве прекурсора наркотических средств и психотропных веществ, серная кислота может использоваться при производстве таких контролируемых веществ, как: амфетамин, кокаин, МДЕА, N-гидрокси-МДА, ЛСД, мескалин, метамфетамин, эфедрон, МДМА, морфин, МППП, пемолин, ПЕПАП, петидин, ДОМ, МДА.

Серная кислота имеет следующие синонимы: Dipping acid; Hydrogen sulfate; Oil of vitriol; Sulphuric acid; Acide sulfurique; Acido solforico; BOV; Matting acid; Nordhausen acid; Spent sulfuric acid; Sulfuric acid, spent; Schwefelsaeureloesungen; UN 1830; UN 1832; UN 2796; Vitriol brown oil; Vitriol, oil of; Zwavelzuuroplossingen.

На первоначальном этапе исследования проводится осмотр тары, в которой представлен объект. Обращается внимание на материал, из которого изготовлена тара и ее герметичность. При наличии этикеток на таре, принимается во внимание содержащаяся в них информация. В ходе исследования содержимого тары, оцениваются его органолептические свойства (цвет, запах, консистенция), определяется масса, объем представленной жидкости и ее температура на момент измерения количественных показателей. Для этого используются весовая техника и мерная химическая посуда, соответствующие количеству представленного объекта. По полученным результатам производится расчет плотности представленной жидкости, что позволит в дальнейшем оценить концентрацию кислоты с использованием справочной литературы. В связи с тем, что в справочной литературе, чаще всего, указывается плотность водных растворов кислот при 20 °С, то и определение объема представленной жидкости установленной массы необходимо проводить при данной температуре. При исследовании больших количеств кислоты, ее плотность может быть определена при помощи ареометров или пикнометров по классической схеме, а объем кислоты – путем измерения емкости тары, что позволит рассчитать массу кислоты.

Отнесение жидкости к соляной или серной кислоте проводится путем оценки ее химических свойств. Для этого, при помощи универсальной индикаторной бумаги определяется среда, как представленного объекта, так и его разбавленных водных растворов (в 10 и 100 раз). Для концентрированных серной и соляной кислот, а также их разбавленных растворов характерна сильноокислая среда. При смешивании представленного объекта с водой следует помнить, что необходимо наливать кислоту в воду, а не наоборот. При этом отмечается, что

представленная жидкость хорошо смешивается с водой и сопровождается разогревом раствора.

Далее проверяется действие представленной жидкости и ее разбавленных растворов на металлы. При действии концентрированной и разбавленной соляной кислот на металлический цинк наблюдается активное выделение газообразного водорода. С металлической медью (при нормальных условиях) разбавленная соляная кислота практически не взаимодействует, но легко удаляет с металла окисную пленку (поверхность металла приобретает светло-розовый блеск). В очень концентрированной соляной кислоте медь будет растворяться с выделением водорода.

Разбавленная серная кислота будет активно взаимодействовать с цинком с выделением водорода, но не будет реагировать с медью при комнатной температуре. Концентрированная серная кислота с цинком взаимодействует с выделением сероводорода, который легко обнаруживается по характерному запаху (тухлых яиц). При действии концентрированной серной кислоты на медь происходит выделение диоксида серы, который имеет резкий запах горячей серы.

Для подтверждения химического состава представленной кислоты проводятся качественные химические реакции на хлориды и сульфаты. Перед проведением качественных реакций, пробу исследуемого объекта объемом 1 мл необходимо смешать со 100 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 2-3 капли 0,1 н. водного раствора хлорида бария. Образование белого осадка сульфат бария, не растворимого в разбавленных кислотах, подтверждает присутствие в растворе сульфат-ионов. Подтверждение присутствия в растворе хлорид ионов проводят по аналогичной схеме, но в качестве специфического реактива используют 0,1 н. водный раствор нитрата серебра. Образование белого осадка (хлорида серебра), не растворимого в минеральных кислотах, подтверждает присутствие в растворе хлорид-ионов. Реакцию с нитратом серебра необходимо проводить с разбавленными растворами, т.к. растворы с высокой концентрацией сульфат-ионов или ионов серебра способны давать осадок сульфата серебра.

Кроме этого концентрированная серная кислота способна обугливать многие органические вещества, особенно относящиеся к классу углеводов (клетчатка, сахара и др.), что может быть использовано в качестве ее специфического свойства.

В результате проведения указанного комплекса исследований, однозначно решается вопрос об отнесении представленного объекта к серной или соляной кислоте, после чего устанавливается концентрация кислоты по ее плотности. Для этого используются таблицы плотности водных растворов кислот из справочной литературы. По результатам проведенных исследований эксперт делает вывод: "Представленная жидкость объемом ... мл имеет массу ... грамм и является ... %-ной соляной (или серной) кислотой."

### **3.3. Возможности использования электрохимических методов в контроле компонентов продуктов огнестрельного выстрела**

Многочисленность и разнородность объектов в криминалистике, а также разнообразие криминалистических задач, требующих своего решения, не позволяют ограничить аналитический контроль в данной области хроматографическими и спектральными методами. Электрохимические методы аналитического контроля для криминалистики имеют хорошие перспективы применения, а их методология в этой сфере деятельности еще окончательно не сформировалась.

В настоящее время электрохимические методы аналитического контроля активно развиваются и широко применяются в науке и промышленности. Из них наиболее востребованными являются: амперометрия, вольтамперометрия (инверсионная, циклическая, полярография), потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия и др. С помощью электрохимических методов уже сегодня проводят определение множества элементов (Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Fe, As, Se, Hg, Ag, I, Sb, Cr, Ca, U), неорганических анионов (нитраты, нитриты) и различных электрохимически активных органических соединений (фенол, анилин, витамины, антибиотики, флавоноиды, органические кислоты,

анаболические стероиды, красители и др.) в объектах пищевой, косметической, фармацевтической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, экологии, сельского хозяйства и медицины. При этом отечественная промышленность производит широкий спектр современных электрохимических анализаторов в составе компьютеризированных аппаратно-программных комплексов, методическое обеспечение которых постоянно развивается. Из ведущих зарубежных разработчиков методик электрохимического контроля и оборудования можно отметить такие фирмы, как: «PAR» (США), «METROM» (Швейцария), «TECHNICAL SERVICE» (США/Канада). Сегодня эти производители поставляют на российский рынок вольтамперметрические комплексы с методическим обеспечением в среднем по цене 10 – 50 тыс. \$. Однако, из-за высокой стоимости и дорогих расходных материалов, продукция данных фирм имеет ограниченный спрос у отечественных химико-аналитических лабораторий. Среди российских производителей оборудования электрохимического контроля и разработчиков соответствующего методического обеспечения можно отметить следующие фирмы: ООО «ЮМХ» совместно с ООО «ИТМ» (СТА, г. Томск), НПФ «Вольта» (АВС-1/АВС1.1 г. Санкт-Петербург), ООО «Эконикс-Эксперт» (Экотест-ВА, г. Москва), НПВП «ИВА» (ИВА-1-5, г. Екатеринбург), НКПФ «Аквилон» (АКВ-07, АКВ-07 МК, г. Москва), НПП «Буревестник» (АВА-3, г. Санкт-Петербург), НПП «Техноаналит» (ТА-1/ТА-7, г. Томск), НПО «Томьаналит» (ТА-4, г. Томск). Присутствие на рынке нескольких отечественных и иностранных производителей обеспечивает высокое качество поставляемой продукции и позволяет поддерживать стоимость электрохимического контроля в России на достаточно низком уровне.

На сегодняшний день электрохимическое поведение большинства катионов металлов, многих анионов минеральных и органических кислот, а также некоторых фармацевтических препаратов и красителей уже изучено и нашло свое практическое применение в аналитической химии. Кроме этого современная теория строения органических соединений позволяет предположить, что многие биологически активные и токсичные соединения, взрывчатые вещества и

красители обладают электрохимической активностью, но эти их свойства пока изучены в недостаточной степени. Не смотря на сказанное выше, электрохимические методы анализа только в последние годы стали находить практическое применение в судебной химии. Инверсионная вольтамперометрия сегодня практически не применяется в России при исследовании многочисленных объектов криминалистики, хотя принципиальных ограничений в этом направлении развития аналитической химии не существует. Например, инверсионная вольтамперометрия широко применяется для определения свинца в различных объектах контроля, а количественное содержание этого же элемента в объектах с огнестрельными повреждениями представляет большой интерес при баллистической экспертизе, для чего обычно применяются спектральные методы.

Для изучения возможностей инверсионной вольтамперометрии при решении криминалистических задач были выполнены экспериментальные отстрелы винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами с различных дистанций. В связи с тем, что в конструкцию патрона, примененного при отстреле винтовки, входит безоболочечная свинцовая пуля, наиболее информативным представлялся аналитический контроль материала мишеней на содержание свинца. В ходе определения концентрации свинца на трех мишенях, полученных при стрельбе с фиксированной дистанции, вычисляли средние значения определяемых величин ( $X_{cp}$ ) и их доверительные интервалы ( $\Delta X$ ), значения которых представлены в таблице 3.6.

Кроме этого, для исключения влияния микроэлементного состава материала мишеней на результаты экспериментов, определяли содержание свинца в трех образцах чистой бязи в соответствии с описанной выше методикой. При этом фоновое содержание свинца в материале, который применялся для изготовления мишеней, не превысило  $0,035 \text{ нг/см}^2$ , что в несколько раз меньше концентраций свинца на участках, подвергнутых воздействию газообразных продуктов выстрела.

Таблица 3.6. Содержание свинца в материале мишеней ( $X_{cp}$ , нг/см<sup>2</sup>), полученных в результате отстрела с различных дистанций винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами.

Дистанция выстрела, см	Расстояние фрагмента мишени от центра, мм					
	0-10	10-25	25-50	50-100	100-150	Фон
	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$
0	<u>64</u> 15	<u>1,8</u> 0,4	<u>0,75</u> 0,18	<u>0,18</u> 0,04	<u>0,029</u> 0,007	<u>0,028</u> 0,007
10	<u>31</u> 7	<u>21</u> 0,5	<u>1,5</u> 0,3	<u>0,25</u> 0,06	<u>0,18</u> 0,04	
30	<u>37</u> 9	<u>15</u> 3	<u>1,5</u> 0,3	<u>0,13</u> 0,03	<u>0,10</u> 0,02	
50	<u>7,3</u> 1,8	<u>2,2</u> 0,5	<u>1,5</u> 0,3	<u>0,29</u> 0,07	<u>0,088</u> 0,021	
100	<u>4,3</u> 1,0	<u>0,23</u> 0,05	<u>0,15</u> 0,03	<u>0,073</u> 0,018	<u>0,032</u> 0,008	
300	<u>4,2</u> 1,0	<u>0,029</u> 0,007	<u>0,028</u> 0,007	<u>0,030</u> 0,007	<u>0,025</u> 0,006	

Результаты серии экспериментов, выполненных с применением метода инверсионной вольтамперометрии, показывают, что вокруг огнестрельных повреждений образованных свинцовым снарядом, имеются участки с повышенным содержанием свинца и это обстоятельство можно использовать в судебной баллистике при исследовании объектов с огнестрельными повреждениями при решении диагностических задач. Во всех образцах мишеней, на участках непосредственно прилегающих к огнестрельному повреждению (на расстоянии до 10 мм от центра) обнаружено наибольшее содержание свинца. Это объясняется образованием «пояска обтирания» вокруг огнестрельного повреждения при прохождении свинцового снаряда через материал преграды (мишени), что подтверждается высокими концентрациями свинца для огнестрельных повреждений, образованных как в результате «близкого выстрела», так и от выстрела с дистанции 300 см, на которой газопороховая струя не способна оказывать заметного влияния на мишень. Для каждой мишени, по

мере увеличения расстояния от центра огнестрельного повреждения к периферии наблюдается уменьшение содержания свинца, что хорошо согласуется с современными представлениями о процессах, происходящих при воздействии продуктов выстрела на материал преграды.

Для изучения влияния дистанции выстрела на распределение свинца по поверхности мишени были построены графические зависимости содержания свинца (по логарифмической шкале) в материале мишени от дистанции выстрела патроном со свинцовой безоболочечной пулей (рис. 3.19).

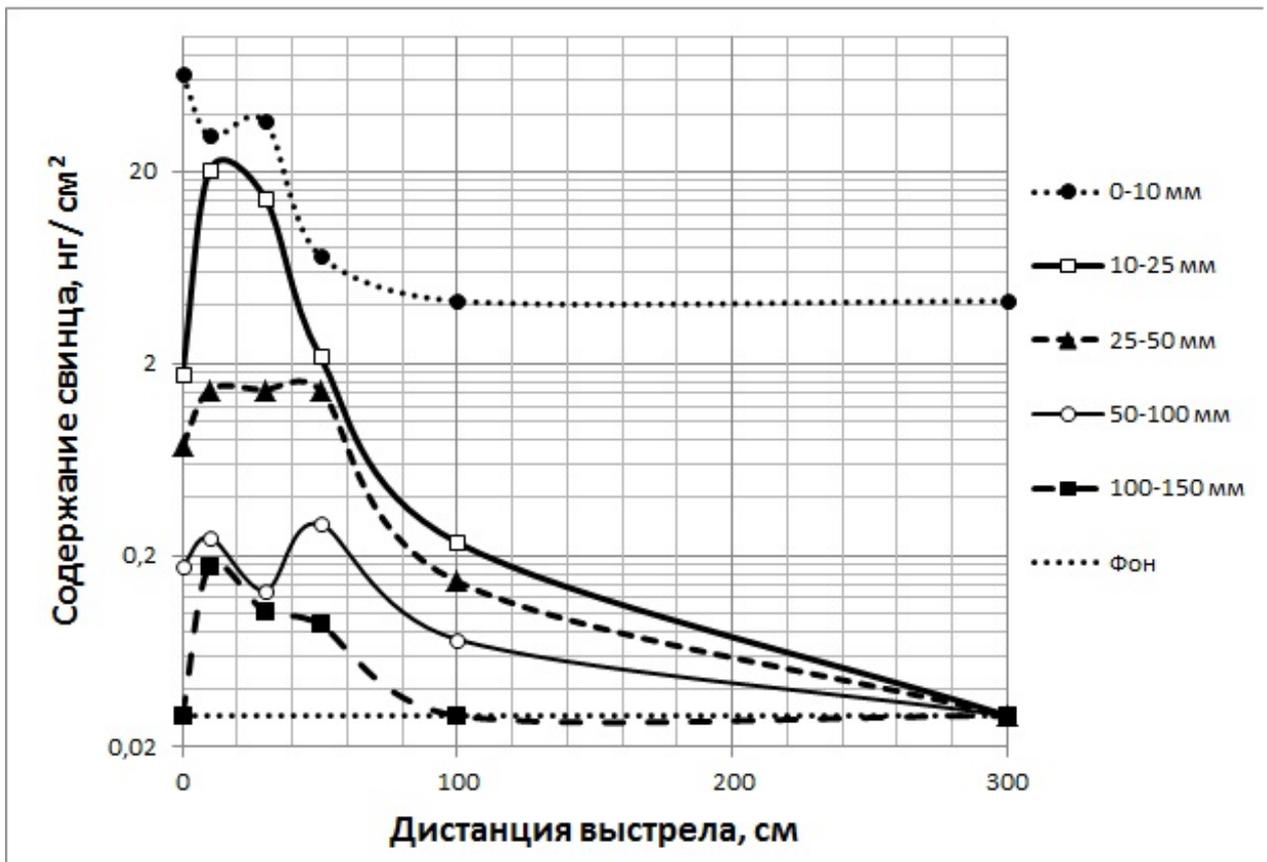


Рис. 3.19. Графические зависимости содержания свинца (в логарифмическом масштабе) на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела спортивно-охотничьим патроном со свинцовой безоболочечной пулей из винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм.

Результаты количественного анализа показывают, что для участков мишеней, находящихся на разном удалении от центров повреждения, кривые содержания свинца при выстреле с различных дистанций имеют значительные

различия. Эти кривые имеют на начальном этапе явно выраженные экстремумы, что можно объяснить взаимным наложением процессов образования следов на многослойной преграде при прохождении через нее свинцового снаряда и воздействия газопороховой струи.

Проанализировав форму полученных кривых можно прийти к выводу, что для целей определения дистанции «близкого выстрела» по распределению свинца в большей степени подходит участок мишени, находящийся на расстоянии 10-25 мм от центра повреждения (кривая 2). На участке мишени, прилегающем к ее центру (кривая 1), свинец отлагается не только за счет воздействия газообразных продуктов выстрела, но и в ходе образования «пояска обтирания» при непосредственном контакте свинцовой пули с краями огнестрельного повреждения, а на участках мишени, более удаленных от ее центра (кривые 3,4,5), газообразные продукты выстрела оказывают значительно меньшее воздействие. В тоже время при выстреле «в упор» свинец отлагается иным образом, отличным от выстрела с прочих дистанций, на что кроме этого будут указывать иные признаки выстрела с такой «специфичной» дистанции. Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии позволяет экспериментальным путем устанавливать дистанцию «близкого выстрела» по содержанию свинца на участке мишени, расположенном в 10-25 мм от ее центра.

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять в мишенях не только свинец, но и другие элементы, входящие в состав продуктов выстрела: цинк, медь, сурьму, олово, железо. Используя справочную информацию о химическом составе материала оружия и боеприпасов или предварительно изучив химический состав отложений копоти на выстрелянной гильзе или стволе оружия. Качественный состав отложений копоти на стреляной гильзе или на оружии в достаточной степени отражает спектр рентгеновской флуоресценции. Для регистрации спектров флуоресценции применялся аппарат рентгеновский для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV». На рис. 3.20 приведен спектр отложений копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона калибра 5,6 мм, выстрелянного из винтовки ТОЗ-78-01. Для сравнения на рис.

3.21 представлен спектр отложений копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона марки «9×18 мм ПМ», выстрелянного из пистолета Макарова.

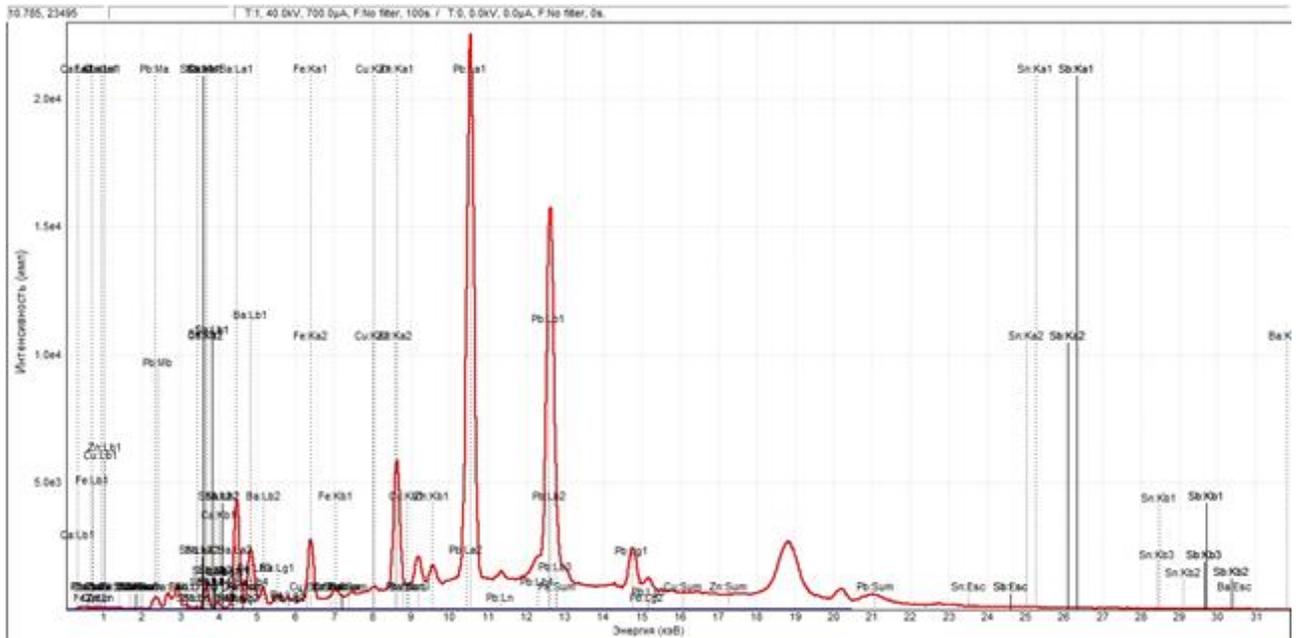


Рис. 3.20. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном калибра 5.6 мм.

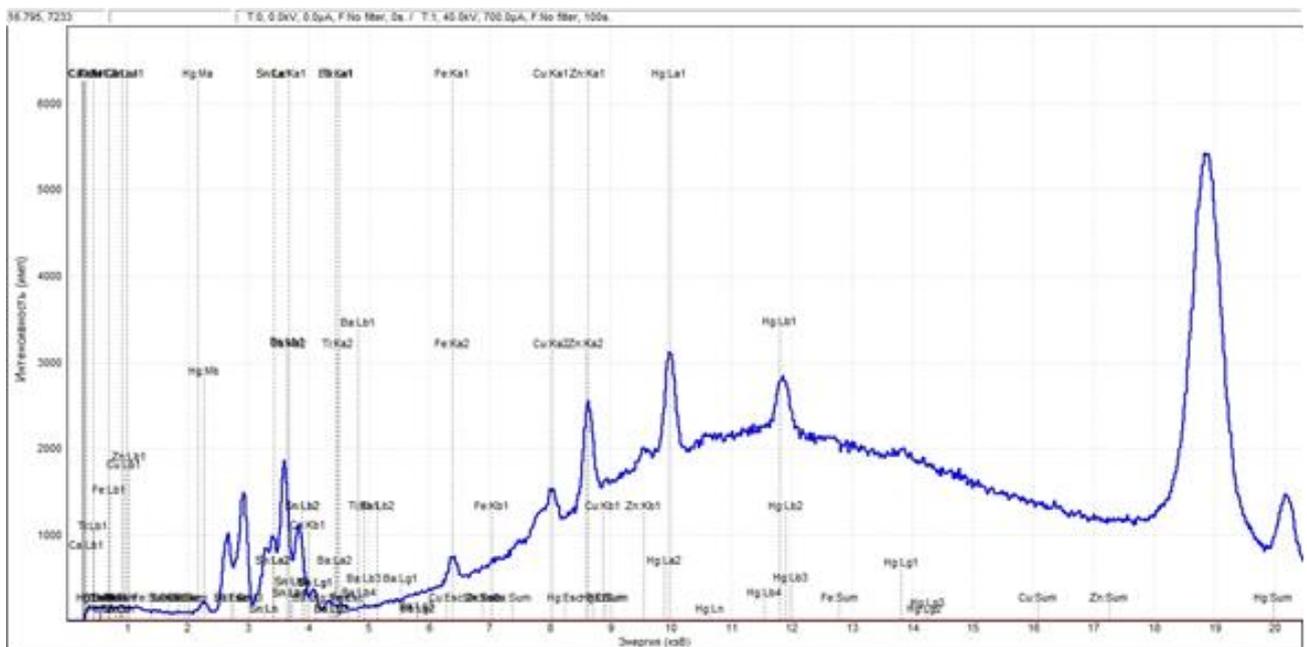


Рис. 3.21. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном марки «9×18 мм ПМ».

Как видно из полученных спектров, элементный состав копоти на гильзах отражает особенности химического состава материалов, из которых был изготовлен патрон и оружие. Относительное преобладание в спектре копоти от патрона калибра 5.6 мм полос флуоресценции свинца хорошо согласуется с безоболочечной свинцовой пулей в конструкции этого патрона, а высокая относительная интенсивность полос флуоресценции цинка и меди в спектре копоти от патрона марки «9×18 мм ПМ» - с плакированной томпаком (разновидность латуни) оболочкой пули от пистолета Макарова (таблица 3.7). Таким образом, кроме свинца методом вольтамперометрии в продуктах выстрела можно определять такие специфические элементы, как медь, цинк, олово, сурьму и ртуть.

Таблица 3.7. Интенсивность полос флуоресценции элементов в спектрах копоти с гильз, выстрелянных из разного оружия.

Элемент	Интенсивность полосы в спектре флуоресценции, имп.	
	Винтовка ТОЗ-78-01	Пистолет Макарова
Железо	369,9	165,1
Титан	612,9	0,0
Барий	0,4	0,0
Кальций	95,2	177,1
Медь	33,3	66,0
Цинк	902,9	532,1
Свинец	4411,9	19,7
Олово	0,0	71,4
Сурьма	0,0	50,1
Ртуть	0,0	65,6

Обобщая сказанное выше можно утверждать, что инверсионная вольтамперометрия является достаточно универсальным методом

количественного микроэлементного анализа, обладающим чувствительностью и точностью, достаточными для решения такой сложной и важно задачи судебной химии, как определение дистанции выстрела по концентрации некоторых элементов в материале мишени. Полученные экспериментальные результаты расширяют область практического использования данного метода и указывают один из перспективных путей развития отечественного приборостроения, а также его методического обеспечения.

Таким образом, в главе 3 показаны перспективные направления развития методического обеспечения контроля при решении диагностических криминалистических задач. Для 3-х новых объектов криминалистики (мефедрон, метилон и 4-МЕС) впервые получены спектральные и хроматографические характеристики аналитического сигнала, позволяющие осуществлять контроль в отсутствии стандартных образцов. Впервые на территории России в курительных смесях идентифицировано 6 синтетических каннабиноидов, оборот которых в дальнейшем был запрещен. Для 6 синтетических каннабиноидов и 15 производных фенэтиламина определены параметры газохроматографического удерживания на неполярной неподвижной жидкой фазе. Впервые изучено электрохимическое поведение 4-хлордегидрометилтестостерона и разработана методика контроля этого анаболического стероида в лекарственных средствах. Доказана высокая эффективность применения метода вольтамперометрии для контроля специфичных элементов в продуктах огнестрельного выстрела на объектах криминалистики.

#### **4. РЕШЕНИЕ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ЗАДАЧ КРИМИНАЛИСТИКИ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ**

В современных условиях для криминалистики представляют огромный интерес методы контроля материалов, веществ и изделий, способные решать идентификационные задачи. Основная часть таких задач заключается в установлении или исключении общности источника происхождения (производства) у нескольких объектов. Более сложным частным случаем таких задач является получение информации об источнике производства, условиях эксплуатации, переработки, применения и хранения объектов криминалистики. Основные сложности при разработке таких методик связаны с тем, что объектами контроля, как правило, являются запрещенные, опасные вещества или ценные вещества, для которых очень сложно получить натурные образцы с достоверной информацией о происхождении.

##### **4.1.Хроматографический контроль углеводов в зарядах взрывчатых веществ**

В отношении взрывчатых материалов и изделий промышленного изготовления общего промышленно-хозяйственного назначения изучалась возможность использования газохроматографических параметров нефтепродуктов, входящих в их состав, для установления общности источника происхождения этих объектов. Отсутствие постоянства химического состава нефтепродуктов одинаковых типов и марок хорошо известно. Данное свойство вытекает из химического состава сырья. Оно проходит «красной нитью» через все стадии переработки сырья, вплоть до получения конечного продукта и его использования по своему назначению.

Химический состав нефти – сырья для производства нефтепродуктов, является ее индивидуальной характеристикой и напрямую зависит от места добычи (месторождения). Полное подробное исследование химического состава нефти отличается большой сложностью, что в основном связано с

многокомпонентностью данной смеси. Одним из основных методов исследования состава нефтей и нефтепродуктов является хроматографический анализ в различных вариациях. Тем более, что для осуществления большинства процессов промышленной нефтепереработки вполне достаточно знания группового и фракционного состава, а также некоторых физико-химических свойств сырья.

Даже нефть одного месторождения добытая из одной скважины, но в разный временной период, будет различаться по своему химическому составу. Это связано с изменением пластового давления в процессе эксплуатации скважины, технологических условий подготовки добытой нефти. При транспортировке нефти к месту переработки происходит ее смешивание с нефтью, добытой из разных скважин, а также принадлежащей к различным месторождениям. Большое влияние на химический состав нефтепродукта оказывает не только сырье, но и процесс его получения. После этого свой «отпечаток» на состав конечного продукта накладывают условиях его хранения и транспортировки к потребителю.

Таким образом, при исследовании нефтепродуктов хроматографическими методами, полное совпадение на хроматограммах сравниваемых образцов количества пиков, их площади и конфигурации говорит о том, что испытываемые образцы являются не только представителями одного и того же вида нефтепродукта, но относятся к одной и той же производственной партии. Партии нефтепродукта, соответствующие одному ГОСТу, сорту, полученные из одной и той же нефти и на том же заводе, будут отличаться друг от друга по качественному и количественному составу.

В основу использования идентификационной способности нефтепродуктов положена индивидуальность их химического состава. Индивидуальность химического состава нефтепродуктов обусловлена многочисленностью составляющих компонентов и их концентраций, что сходно с дактилоскопией. Химический состав для любого нефтепродукта является своеобразным «отпечатком пальца» и в достаточной степени описывается формой хроматограммы. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что невозможно

найти два конкретных объема (или массы) нефтепродуктов, совпадающих по качественному и количественному химическому составу, которые ранее не составляли бы единого объема (массы).

Указанное свойство нефтепродуктов может быть использовано не только для их собственной идентификации, но и для идентификации широкого круга материалов, веществ и изделий. Главной их особенностью должно быть присутствие какого-либо нефтепродукта в составе этого материала или вещества, либо использование нефтепродукта в качестве элемента конструкции изделия, выпускаемого серийно.

Особое место среди углеводородов, входящих в состав всех нефтепродуктов, занимают высококипящие алканы нормального строения, которые по сравнению с прочими соединениями обладают рядом ценных свойств. Смеси высококипящих алканов (парафин) доступны и недороги, имеют стабильный состав при нормальных условиях из-за своей относительной инертности и низкой летучести (уже для гексадекана  $T_{пл} = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), гидрофобны, а также легко и надежно идентифицируются методом газожидкостной хроматографии. При этом для высококипящих индивидуальных алканов нормального строения по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле увеличивается ценность и резко снижается доступность.

Для изучения состава взрывчатых веществ, входящих в состав взрывоопасных объектов, потребовалось предварительно разработать методику выделения из них углеводородсодержащих проб. Так как объектами исследования в данном случае являются материалы и изделия, содержащие бризантные взрывчатые вещества, то этой стадии уделяется важное значение в части обеспечения безопасности исследовательских работ. Последовательность действий по получению углеводородсодержащих проб полностью зависит от конструкции исследуемого заряда взрывчатого вещества.

При исследовании зарядов в виде шашек или патронов, трудностей с получением доступа к массе взрывчатого вещества или его покрытию не возникает.

Шашка тротиловая ГТПП-400 имеют массу 400 грамм и форму параллелепипеда. Она состоит из прессованного тротила и бумажной оболочки, покрытой по всей поверхности сплошным тонким гидроизолирующим слоем парафино-петролатумной смеси. Шашка тротиловая ТП-200Г-К имеет массу 200 грамм и форму цилиндра. Она также состоит из прессованного тротила и бумажной оболочки, покрытой по всей поверхности сплошным тонким гидроизолирующим слоем парафино-петролатумной смеси. Пробы гидроизолирующего покрытия шашек ГТПП-400 и ТП-200Г-К отбираются срезанием тонкого слоя покрытия с внешней поверхности шашки при помощи скальпеля. Взрывчатое вещество, входящее в состав шашек ГТПП-400 и ТП-200Г-К является техническим тринитротолуолом (тротилом), что подтверждается хроматографическими и спектральными методами анализа. ИК-спектры взрывчатого вещества шашек ГТПП-400 и ТП-200Г-К приведены в экспериментальной части работы.

Патрон аммонита А-50 имеет массу 300 грамм и цилиндрическую форму диаметром 36 мм. Он состоит из бумажной парафинизированной многослойной оболочки, в которой размещены две прессованные шашки цилиндрической формы. Для получения пробы взрывчатого вещества в оболочка патрона скальпелем выполняется надрезается. Через этот надрез при помощи шпателя отбирается проба взрывчатого вещества. Затем проба измельчается между двух слоев фильтровальной бумаги при помощи деревянного валика. Взрывчатое вещество, входящее в состав патрона аммонита А-50 является смесью тринитротолуола (10,5%), нитрата аммония (39,5%) и хлористого натрия (50%), что подтверждается хроматографическими и спектральными методами анализа. ИК-спектр взрывчатого вещества патрона аммонита А-50 приведен в экспериментальной части работы.

Заряд ЗПРК42С в разрезе изображен на рис. 4.1, имеет массу 98 грамм и содержит 12 грамм взрывчатого вещества. Габаритные размеры ЗПРК42С: высота - 44,5 мм, диаметр - 32,5 мм. Заряд ЗПРК42С состоит из стального корпуса (1), в котором размещены: подсыпка из ВВ (7), запрессованное ВВ (6) и воронка (3). Воронка (3) закрыта стальной крышкой (2), соединенной с корпусом способом

завальцовки через резиновые уплотнительные кольца (4 и 5). На крышке (2) выполнена резьба, а в хвостовой части корпуса (1) имеется сквозное цилиндрическое отверстие, расположенное перпендикулярно оси заряда и предназначенное для крепления детонирующего шнура.

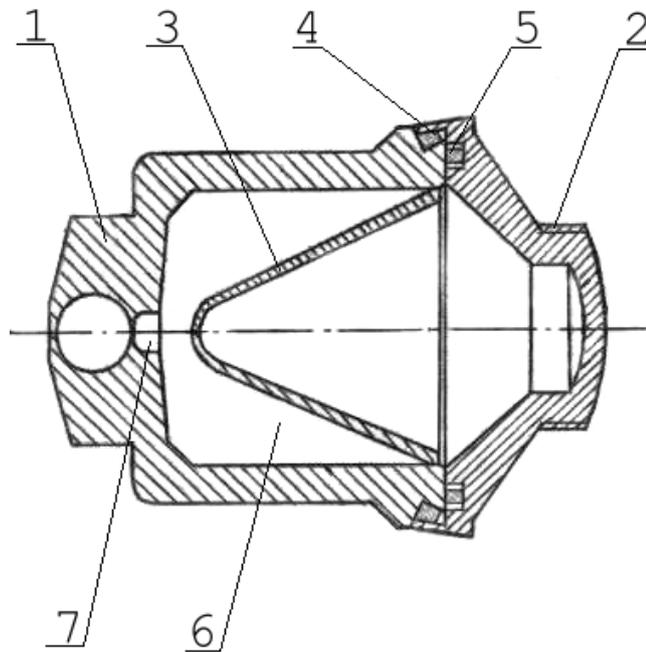


Рис. 4.1. Заряд кумулятивный ЗПК42С.

Заряд ЗПК105С в разрезе изображен на рис. 4.2, имеет массу 300 грамм и содержит 21 грамм взрывчатого вещества. Габаритные размеры ЗПК105С: высота - 63,3 мм, диаметр - 50 мм. Заряд ЗПК105С состоит из стального корпуса (1), в котором размещены: подсыпка из ВВ (3), запрессованное ВВ (2) и воронка (4). Для предохранения ВВ от высыпания используется прозрачная наклейка (5). На корпус надета металлическая крышка (7). Снаряженный корпус размещен в резиновом кожухе (6), обеспечивающем крепление к заряду детонирующего шнура.

При получении проб взрывчатого вещества кумулятивных перфорационных зарядов, в условиях необходимости обеспечения безопасности проводимых работ, основные трудности связаны с наличием в их конструкции прочного корпуса. Для демонтажа зарядов ЗПК105С и ЗПК42С, с целью

получения проб основного заряда взрывчатого вещества, было разработано два различных метода.

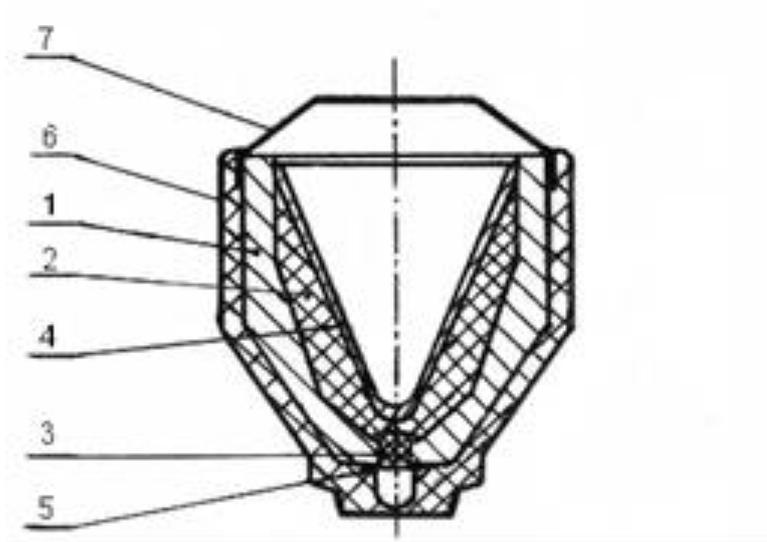


Рис. 4.2. Заряд кумулятивный ЗПК105С.

#### 1. Метод механического демонтажа.

У зарядов ЗПК105С резиновый кожух снимается и после удаления прозрачной наклейки, расположенной под отверстием в хвостовой части резинового кожуха, открывается свободный доступ к подсыпке из взрывчатого вещества. Для получения доступа к основной массе заряда взрывчатого вещества, в кумулятивной воронке заряда, через отверстие в крышке при помощи ручной дрели и стального сверла диаметром до 2 мм и длиной не менее 50 мм, осторожно просверливается отверстие. Скорость вращения сверла не должна превышать 2 оборотов в секунду. При этом сверло необходимо располагать под возможно большим углом к оси заряда и погружать его в массу взрывчатого вещества не более чем на 3 мм (с целью исключения искрообразования от воздействия рабочей части сверла на стенку стального корпуса заряда). В результате на конце сверла остается проба основного заряда взрывчатого вещества, которой достаточно для проведения химического анализа методом тонкослойной хроматографии. Применение стального сверла оправдывается тем, что кумулятивная воронка выполнена прессованием из порошковой меди.

Для зарядов ЗПК42С данный способ демонтажа осложняется закрытым расположением подсыпки из взрывчатого вещества, а также тем, что кумулятивная воронка скрыта под крышкой. Поэтому сначала удаляется крышка, для чего ее завальцованные края разгибаются пассатижами, а затем описанным способом выполняется отверстие в кумулятивной воронке.

## 2. Метод взрывного демонтажа.

Данный метод однотипен по содержанию для описываемых зарядов и позволяет получить значительно большие по массе пробы основного заряда ВВ. Этот способ заключается в том, что по окружности заряда, вплотную к его корпусу, закрепляется один виток детонирующего шнура типа ДША. После этого детонирующий шнур дистанционно подрывается электродетонатором ЭД-8 при помощи подрывной машинки. Необходимо отметить, что шнур требуется закреплять на заряде вплотную к нижнему краю крышки (при таком расположении за стенкой корпуса заряда располагается минимальный слой основного заряда взрывчатого вещества). Кроме этого при подрыве детонирующего шнура, заряд надо поместить в яму глубиной не менее 1 метра, ориентировать его так, чтобы кумулятивная струя была направлена в землю вниз. Безопасное расстояние при этом следует выбирать не менее 200 метров. В результате подрыва детонирующего шнура происходит частичное обжатие корпуса заряда, крышка срывается с заряда, разрушаются края кумулятивной воронки, которые прилегали к стенкам корпуса заряда, а основной заряд взрывчатого вещества частично высыпается.

Полученной пробы основного заряда взрывчатого вещества и промежуточной подсыпки из взрывчатого вещества достаточно для проведения химического анализа хроматографическими и спектральными методами. В результате химического анализа основного заряда взрывчатого вещества и промежуточной подсыпки из взрывчатого вещества было установлено, что основным зарядом взрывчатого вещества в зарядах ЗПК105С представляет собой флегматизированный октоген, а в зарядах ЗПК42С - флегматизированный гексоген. В качестве подсыпки из взрывчатого вещества в зарядах ЗПК105С и

ЗПК42С используется технический гексоген. ИК-спектры основного заряда взрывчатого вещества и промежуточной подсыпки из взрывчатого вещества приведены в экспериментальной части работы.

Изделия общего промышленно-хозяйственного назначения, содержащие в своем составе взрывчатые вещества (тротиловые шашки различных типов, патроны аммонитов, перфорационные кумулятивные заряды снаряженные флегматизированным гексогеном и октогеном), имеют промышленную маркировку, содержащую информацию о предприятии-изготовителе, производственной партии и т.п. Однако при нелегальном обороте взрывчатых веществ промышленная маркировка уничтожается и для идентификации источников поступления данных изделий необходимо проведение специальной экспертизы.

Объектами (предметами) аналитического контроля могут быть как основной материал изделия (собственно взрывчатое вещество), так и технологические микропримеси в его составе, а также другие конструктивные компоненты изделия – материалы упаковки, гидроизолирующее покрытие как элемент конструкции и т.п. В настоящее время для сравнительного исследования бризантных взрывчатых веществ проводится химический анализ состава сопутствующих примесей взрывчатого вещества с применением совокупности хроматографических методов (газовая и жидкостная хроматография в сочетании с различными детектирующими системами). Это позволяет выявить технологические особенности процесса производства, и следовательно, косвенно судить о производителе, условиях изготовления и хранения взрывчатого вещества. Например, для тротила возможна не только идентификация его изготовителя, но и установление источника сырья (толуола), метода получения (нитрования) и очистки продукта. Но для получения столь детальных выводов, кроме соответствующего аналитического оборудования, необходимо наличие образцов сравнения и доступ к информации о технологии, применяемой изготовителем взрывчатого вещества. Подобный подход оправдан для идентификации взрывчатых веществ как таковых, но представляется

малоэффективным для сравнительного исследования взрывчатых веществ в виде зарядов и изделий промышленного изготовления.

Таким образом, контроль состава собственно материала взрывчатого вещества в большинстве случаев малоинформативен с точки зрения целей экспертизы, так как число производителей взрывчатого вещества очень ограничено, а основной состав однотипных взрывчатых веществ и даже технологических микропримесей в их составе варьируется в очень узких пределах. Вследствие этого при исследовании готовых изделий весьма вероятна ситуация, когда в изделиях разных типов (например, в двухсот- и четырехсотграммовых тротиловых шашках), или изделиях одного типа, но разных производителей может содержаться взрывчатое вещество (например, технический тротил), выпущенное на одном предприятии или даже в одной производственной партии. Более детальную и более надежную для целей идентификации информацию о готовых изделиях можно получить при исследовании специфических признаков, возникающих на конечных этапах изготовления изделий из исходного сырья.

Наиболее распространенным материалом, который используется на заключительных этапах изготовления изделий промышленно-хозяйственного назначения на основе взрывчатых веществ, способным нести в себе идентификационную информацию, являются продукты переработки нефти. Так, в конструкциях шашек взрывчатых веществ в качестве гидроизолирующих покрытий используются парафин, петролатум и их смеси. Технические октоген и гексоген в чистом виде в промышленных изделиях практически не используются, а взрывчатые составы на их основе представляют продукты флегматизации этих веществ парафиноподобными материалами. Аналогичная ситуация имеет место и для смесевых взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры. Кроме этого, патроны аммонитов имеют многослойную оболочку из парафинизированной бумаги. Таким образом, конструкции практически всех изделий промышленного изготовления содержащих взрывчатые вещества предполагают наличие тяжелых нефтепродуктов или их смесей.

Применяемые в данном случае нефтепродукты являются многокомпонентными смесями индивидуальных углеводородов, искусственно полученными из смесей естественного происхождения, т.е. нефти. Если в случае высокоочищенного парафина количество индивидуальных углеводородов превышает 25-30, то для петролатума оно в несколько раз больше. Из этого следует, что количественный, а в какой-то мере и качественный углеводородный состав исходных нефтепродуктов, и тем более готовых смесей на их основе, носит случайный характер и может варьировать, в зависимости от партии изготовления (и тем более у различных производителей), в достаточно широких пределах. Например, составы гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек, приготовленные из различных исходных нефтяных компонентов, либо из исходных компонентов одних и тех же партий, но в различном их соотношении (что неизбежно при приготовлении гидроизолирующих смесей в условиях производства), будут отличаться друг от друга по количественному содержанию индивидуальных углеводородов. Так как операция покрытия шашек взрывчатого вещества гидроизолирующим слоем является завершающей стадией в схеме производства, то состав гидроизолирующего слоя должен нести информацию о партии изготовления в более узких рамках, чем состав сопутствующих технологических примесей в техническом тротиле.

Для сравнительного изучения качественного и количественного состава нефтепродуктов, применяемых в составе промышленных бризантных взрывчатых веществ промышленно-хозяйственного назначения, а также в качестве конструктивных элементов изделий, содержащих взрывчатые вещества, наиболее эффективным представляется метод газо-жидкостной хроматографии. Условия газохроматографического контроля описаны в экспериментальной части работы. На рис. 4.3 приведены хроматограммы нефтепродуктов, применяемых в составе промышленных бризантных взрывчатых веществ, а также входящих в состав конструктивных элементов изделий промышленно-хозяйственного назначения, содержащих взрывчатые вещества. На хроматограммах легко идентифицируются гомологи предельных углеводородов нормального строения с числом атомов

углерода от 20 до 38, а сами хроматограммы отличаются друг от друга количественными соотношениями между пиками индивидуальных веществ.

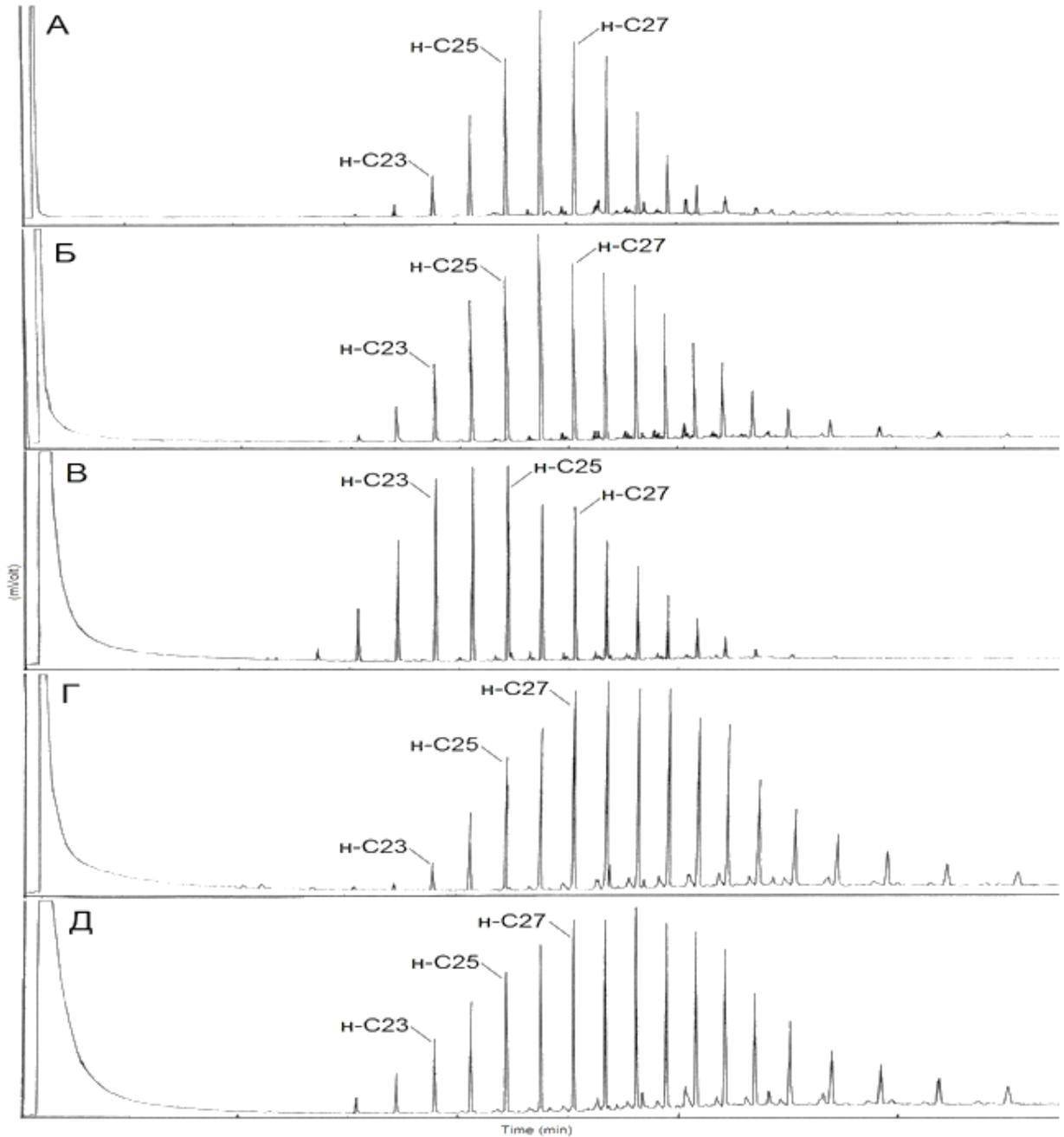


Рис. 4.3. Хроматограммы углеводородов из конструктивных элементов промышленных зарядов взрывчатых веществ (растворитель – гексан): А – гидроизолирующего покрытия тротиловой шашки ТП-200Г-К; Б – гидроизолирующего покрытия тротиловой шашки ГТПП-400; В – аммонита №6ЖВ; Г – флегматизированного гексогена из заряда перфорационного кумулятивного типа ЗПРК42С; Д – флегматизированного октогена из заряда перфорационного кумулятивного типа ЗПК105С.

Результаты контроля углеводородов в изделиях содержащих взрывчатые вещества позволяют утверждать, что для различных взрывчатых веществ и изделий на их основе применим общий подход к их идентификационному исследованию – выявление элементов конструкции или компонентов, содержащих нефтепродукты, и сравнение их количественного углеводородного состава методом газовой хроматографии. Современный уровень развития вычислительной техники позволит значительно облегчить сравнение количественных характеристик, а также создавать специализированные базы данных для автоматической идентификации производителя и производственной партии изделий.

Для демонстрации возможностей данного способа идентификации взрывчатых веществ и изделий на их основе, было проведено сравнительное исследование гидроизолирующего покрытия тротиловых шашек типа "ТП-200Г-К" пяти различных партий изготовления выпущенных в 1998 – 1999 г.

Шашки покрыты по всей поверхности (исключая поверхность гнезда) сплошным тонким гидроизолирующим слоем парафино-петролатумной смеси. Парафино-петролатумная смесь, применяемая в качестве гидроизолирующего покрытия шашек, изготавливается путем смешения петролатума и парафина в расплаве до получения однородной смеси с определенной температурой каплепадения.

Остановимся отдельно на исходных компонентах гидроизолирующей смеси. Как известно, парафин представляет собой смесь углеводородов метанового ряда нормального строения (н-алканов) с 18-40 атомами углерода в молекуле. Кроме этого, в парафине имеется некоторое количество углеводородов с ароматическим или нафтеновым ядром в молекуле. Технический парафин - вещество белого цвета, кристаллического строения, температура его плавления 50-55 °С, средняя молекулярная масса 300-450.

В промышленности парафины выделяют при депарафинизации масляных дистиллятов. Петролатум - вещество светло-коричневого цвета имеющие температуру каплепадения не ниже 55 °С. Петролатумом называют смесь

парафина, церезина и масла, получающуюся при депарафинизации масел сернокислотной или селективной очистки.

В данной работе из каждой партии случайным образом отбирались по 10 шашек, с каждой из которых брались по три пробы (с различных участков поверхности шашки) гидроизолирующего покрытия массой по 10 мг, которые растворялись в 1 мл гексана и исследовались методом газо-жидкостной хроматографии в условиях, описанных в экспериментальной части работы. Примеры полученных хроматограмм гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек пяти различных производственных партий приведены на рис. 4.4.

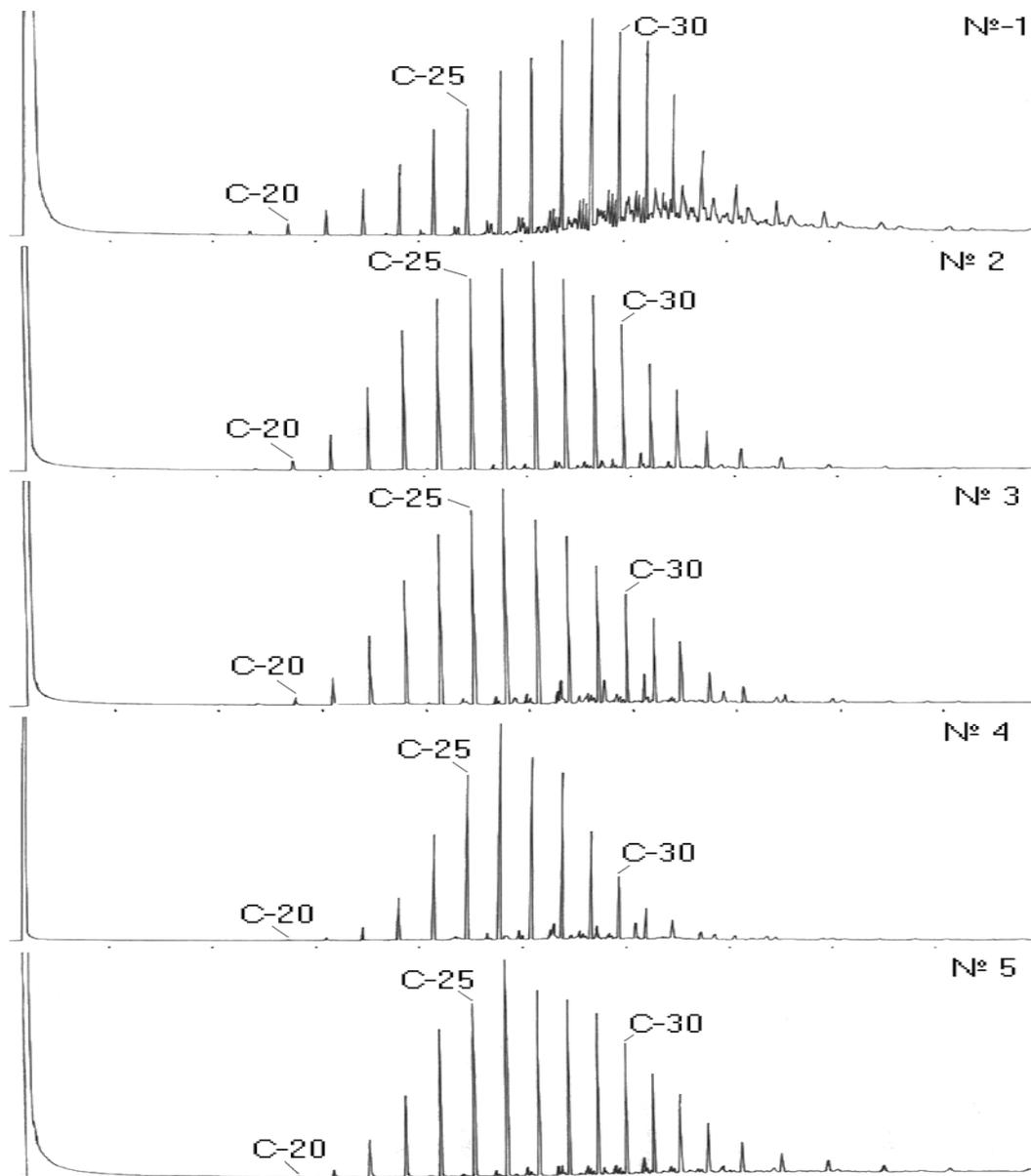


Рис. 4.4. Хроматограммы углеводородов из гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек "ТП-200Г-К" пяти производственных партий.

Для более детального сравнения количественного углеводородного состава покрытий, использовалось как относительное содержание нормальных предельных углеводородов, так и относительное содержание углеводородов, которые элюируются при хроматографировании между пиками нормальных предельных углеводородов.

Для определения относительных содержаний использовался метод нормировки, который описан в экспериментальной части работы. По результатам параллельных анализов определялись средние значения полученных величин и рассчитывались доверительные интервалы, после чего сравнивались полученные результаты. Относительное содержание нормальных предельных углеводородов и суммы углеводородов, элюирующихся между пиками нормальных предельных углеводородов, в пробах сравниваемых объектов считались одинаковым, если перекрывались доверительные интервалы средних значений соответствующих полученных величин. Кроме этого, сравнивались относительные содержания индивидуальных углеводородов в группах, элюирующихся между пиками нормальных предельных углеводородов. Групповые содержания нормальных предельных углеводородов и сумм углеводородов, элюирующихся между пиками н-алканов, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Суммарное относительное содержание н-алканов и прочих углеводородов в образцах исследованных партий изделий.

№ образца	Суммарное содержание н-алканов, % (отн.).	Суммарное содержание прочих углеводородов, % (отн.).
1	54,8±1,4	45,2±1,1
2	89,6±2,2	10,4±0,3
3	79,8±2,0	20,2±0,5
4	80,6±2,0	19,4±0,5
5	85,0±2,1	15,0±0,4

Как следует из данных таблицы 4.1, уже по суммарным содержаниям н-алканов и прочих углеводородов можно дифференцировать большую часть образцов. Однако для образцов №3 и №4 значения суммарных характеристик с точностью до погрешностей определения совпадают. В этом случае для дифференцирования образцов с близкими интегральными характеристиками необходимо использовать данные о содержаниях индивидуальных алканов нормального строения и суммах углеводородов элюирующихся между ними. С этой целью для каждого объекта строились графики, где по оси ординат откладывалось среднее значение относительного процентного содержания, а по оси абсцисс – количество атомов углерода в молекуле нормального алкана или суммы углеводородов, элюирующихся после соответствующего пика нормального предельного углеводорода (рис. 4.5 и 4.6).

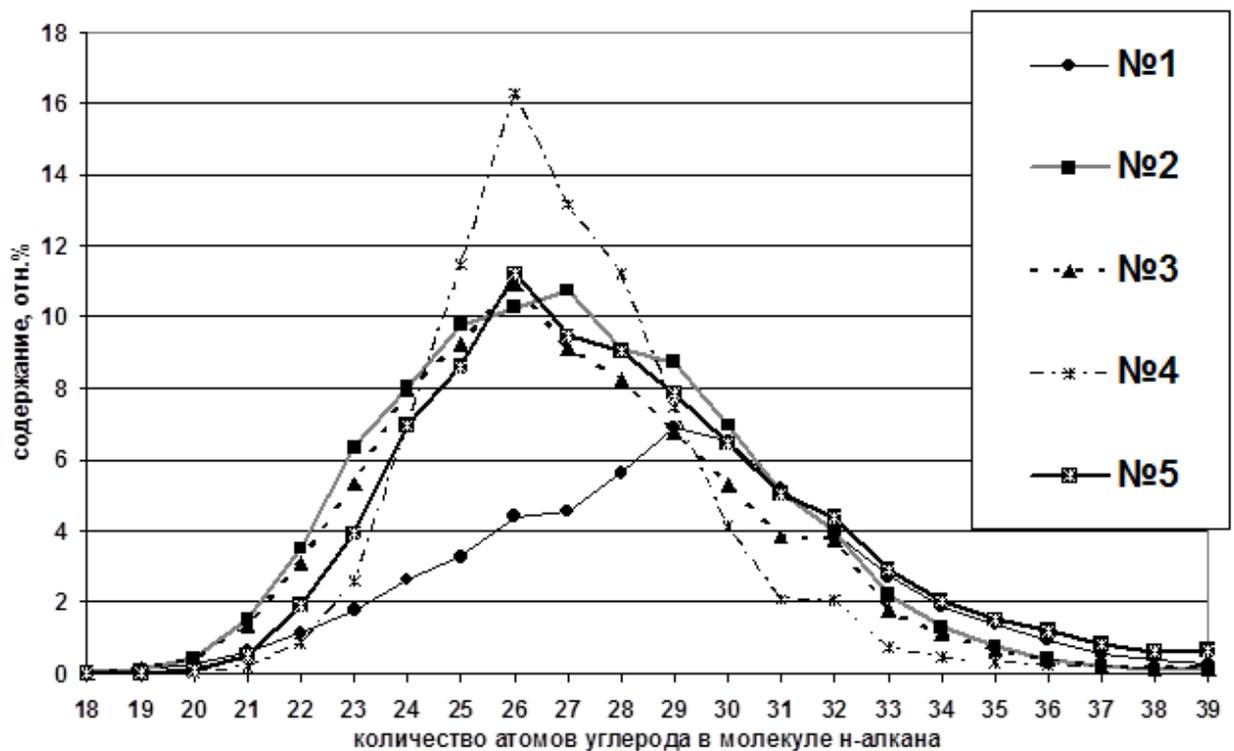


Рис. 4.5. Зависимость относительного содержания н-алканов от числа атомов углерода в их молекулах, входящих в состав гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек "ТП-200Г-К" пяти производственных партий.

В результате хроматографического контроля была обнаружена однородность количественного углеводородного состава гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек в пределах одной партии изготовления, которая сохранялась в течение одного года хранения этих изделий в складских условиях (железобетонное закрытое сухое помещение без отопления).

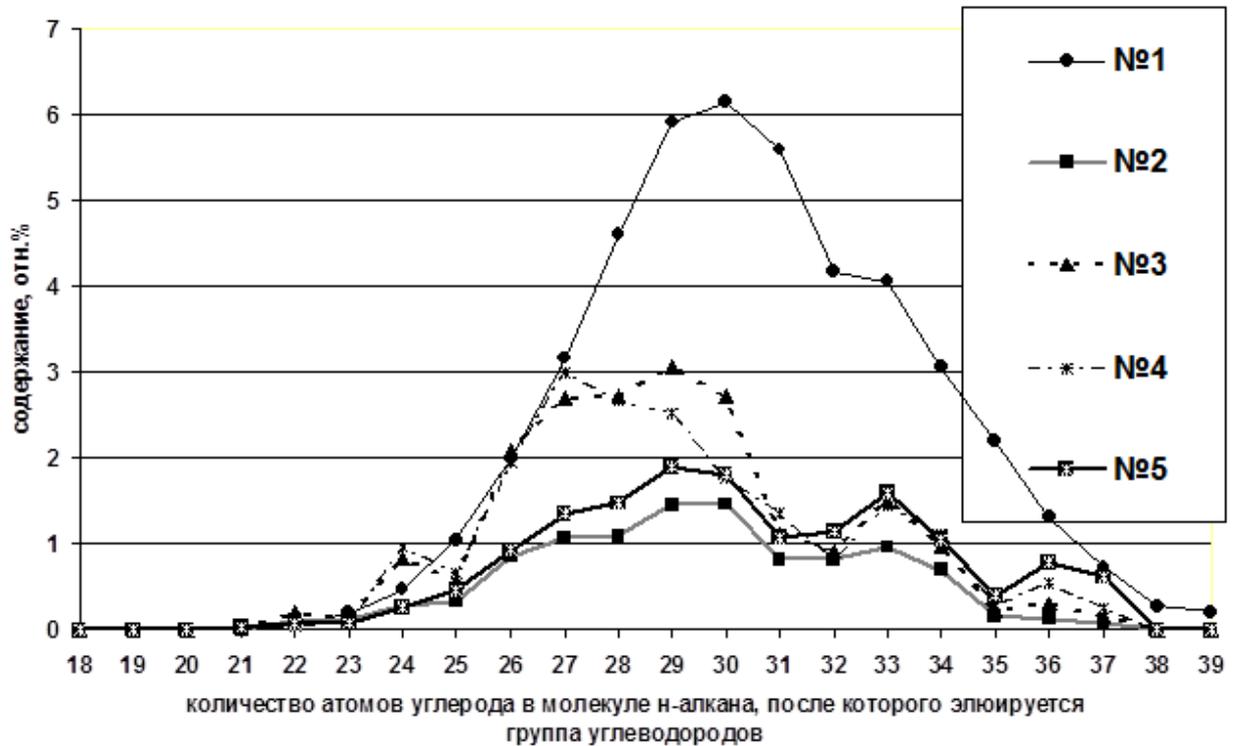


Рис. 4.6. Зависимость относительного содержания суммы углеводородов, элюирующихся между пиками n-алканов, от числа атомов углерода в их молекулах, входящих в состав гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек "ТП-200Г-К" пяти производственных партий.

Среди тротиловых шашек разных партий изготовления обнаружены, как явные различия как в относительных содержаниях n-алканов (рис. 4.5), так и в суммарных содержаниях углеводородов, элюирующихся между пиками нормальных предельных углеводородов (рис. 4.6). При этом отличия в составе гидроизолирующих покрытий различных партий хорошо идентифицируются уже по пикам n-алканов и сравнение содержаний углеводородов, элюирующихся

между хроматографическими пиками n-алканов можно рассматривать как дополнительный аргумент, подтверждающий их различия.

Таким образом, экспериментальным путем доказана эффективность применения инструментального контроля для идентификационной классификации различных изделий народно-хозяйственного назначения, содержащих взрывчатые вещества, по количественному углеводородному составу нефтепродуктов, являющихся элементами конструкции данных изделий. Идентификационные признаки, получаемые по результатам газовой хроматографии, позволяют дифференцировать однотипные серийно выпускаемые изделия по принадлежности к различным производственным партиям. Состав смеси углеводородов в конструктивных элементах изделий, по которому осуществляется их классификация, сохраняется неизменным в течение года хранения изделий в складских условиях.

#### **4.2. Мониторинг наркосодержащих смесей в помещениях и транспортных средствах в статических условиях**

Пресечение преступлений, связанных с незаконным оборотом наркотического средства героин, является одним из актуальных направлений правоохранительной деятельности. В ходе оперативно-розыскных мероприятий и следственных действий, проводимых при расследовании преступлений данной категории, у специалистов нередко появляется доступ к помещениям, в которых производилась расфасовка крупных партий наркотиков на более мелкие или иные действия с неупакованными наркотиками. Подобные манипуляции с порошкообразными веществами обязательно влекут за собой «засорение» используемого помещения их пылью. При сочетании расфасовки наркотиков с их измельчением (обычно в кофемолке), разбавлением нейтральными наполнителями (сахаром) и гомогенизацией (перемешиванием), «засорение» близлежащего пространства наркотиком происходит в гораздо большей степени. Со временем, пылевые частицы этого вещества под действием силы тяжести и

электростатического притяжения оседают на всех поверхностях предметов, находящихся в данном помещении. При этом наибольшие количества наркотика будут отлагаться на горизонтальных поверхностях предметов и эти количества должны уменьшаться по мере удаленности предмета от источника пыли. Кроме этого, на пространственное распределение частиц героина будут оказывать значительное влияние воздушные потоки, циркулирующие в помещении. В связи с этим, наибольшие количества пыли наркотиков будут отлагаться в местах постоянного выхода воздушных потоков из помещения (вентиляционные каналы, дверные проемы и оконные форточки).

Сам факт запыленности наркотиком помещения не означает, что его следовые количества могут быть обнаружены при их поиске. Это связано с низкими концентрациями вещества в его напылениях на предметах и недостаточной чувствительностью большинства методов контроля. Однако, во многих лабораториях территориальных органов ФСКН России уже имеется такой высокочувствительный метод инструментального контроля, как хроматомасс-спектрометрия, который с успехом может использоваться для решения подобных задач. В связи с этим была разработана методика, направленная на обнаружение пылевых следов наркотиков в ходе обследования помещений и салонов транспортных средств (автомобилей и воздушных судов), в которых производились манипуляции с крупными партиями порошкообразных наркотиков.

Методика включает в себя два основных этапа: сбор образцов пыли и их инструментальный контроль.

Для сбора пылевых образцов необходимо иметь медицинские перчатки, медицинскую вату и полимерные пакеты. В связи с высокой чувствительностью указанного метода химического анализа, все расходные материалы рекомендуется брать из новых герметичных упаковок и использовать однократно. Перед непосредственным сбором образцов пыли необходимо часть примененной ваты упаковать в полимерный пакет и использовать ее при химическом анализе в качестве контрольного образца. При обследовании подозрительного помещения

необходимо обследовать каждую отдельную комнату. Для начала в комнате находят наиболее запыленные места. Чаще всего это участки пола под мебелью, верхние крышки шкафов и сервантов, полки стеллажей, люстры, верхние торцы фоторамок, дверей и другие открытые участки обстановки, неудобные для их очистки при проведении уборки в помещении. Далее, запыленный участок протирается сухим ватным тампоном, на который налипают частицы пыли, после чего, тампон упаковывается в отдельный полимерный пакет. Место отбора пробы и площадь участка поверхности, с которой она получена, фиксируются в протоколе или акте отбора проб. При наличии в помещении вентиляционных отверстий, с их краев также отбираются образцы пыли при помощи сухого ватного тампона. Определенное количество пыли, достаточное для обнаружения следов героина, установить не возможно. Однако, модельные эксперименты с типичными элементами обстановки жилых помещений показали, что для проведения такого исследования достаточно стирание пыли с поверхности площадью 100-200 см<sup>2</sup>. При многократных манипуляциях с порошкообразным героином в помещении, для его уверенной идентификации достаточно пробы пыли, снятой с поверхности площадью в несколько квадратных сантиметров.

Далее, полученные образцы пыли исследуются в лабораторных условиях с применением метода хроматомасс-спектрометрии, как по полному ионному току (для идентификации наиболее распространенных наркотиков), так и по выбранным ионам (для более чувствительной селективной регистрации аналитического сигнала конкретного наркотика). Идентификацию хроматографических пиков осуществляли при помощи электронных библиотек масс-спектров "NIST 2.0" (дата создания 02.2008 г.), правильность которой подтверждали по совпадению времени удерживания хроматографического пика соответствующего соединения со временем удерживания пика образца сравнения.

Для подготовки проб к хроматографированию контрольные ватные тампоны и тампоны со следами пыли экстрагируют метанолом при комнатной температуре с использованием ультразвуковой ванны. Полученные экстракты упаривают досуха при температуре 40°C и сухие остатки растворяют в 100 мкл

метанола. Дальнейший ход методики будет показан на примере идентификации пылевых следов героина.

Так, исходя из масс-спектра героина и 6-моноацетилморфина, являющегося сопутствующей примесью героина и продуктом его гидролитического разложения, были выбраны наиболее интенсивные характеристические ионы, которые могут использоваться для надежной идентификации этих соединений (рис. 4.7). В качестве таковых для героина выбраны четыре иона ( $m/e$  369, 327, 310, 268), два из которых являются характеристическими и для 6-моноацетилморфина ( $m/e$  327, 268).

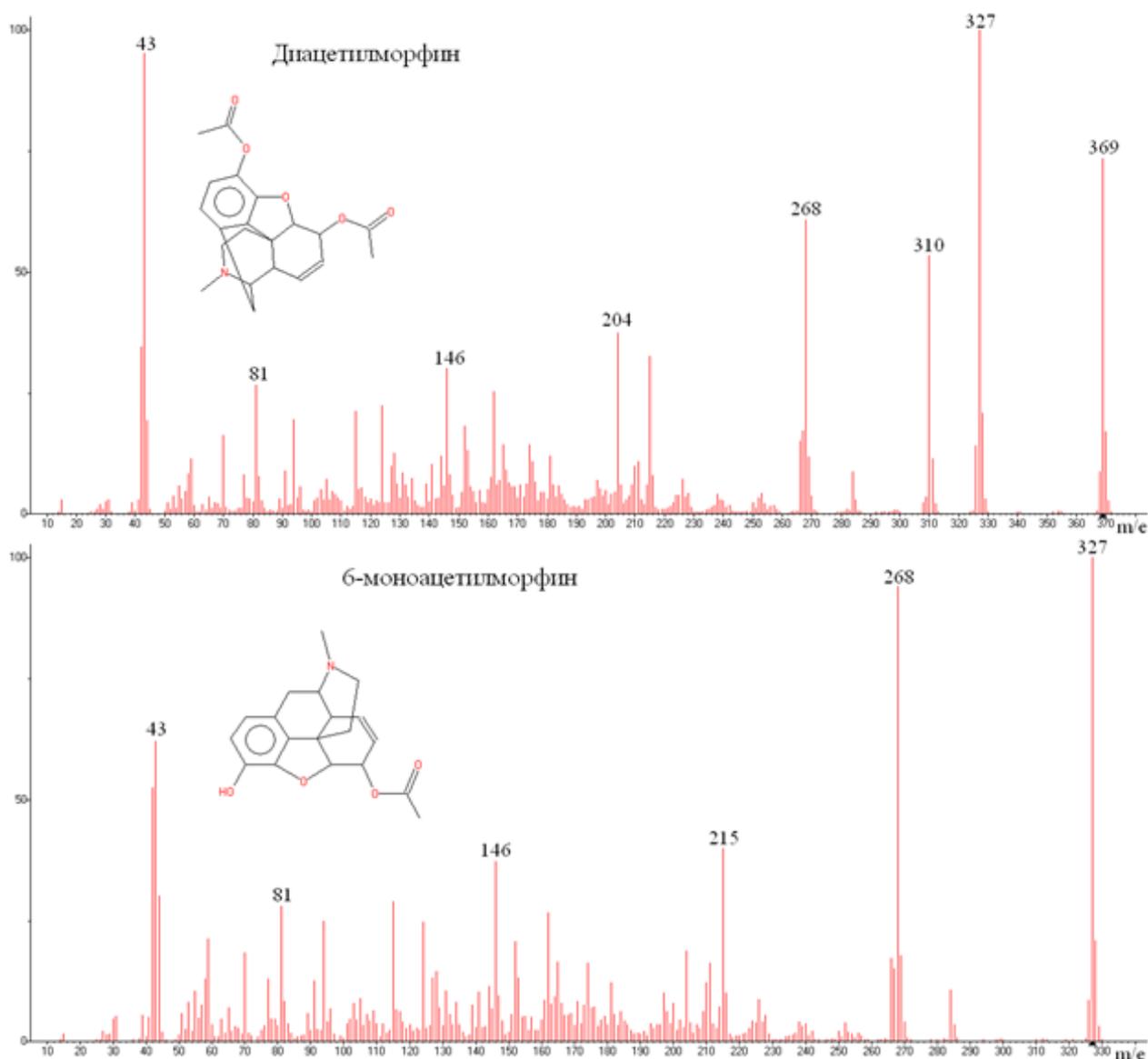


Рис. 4.7. Масс-спектры героина и 6-моноацетилморфина (NIST 2.0).

При этом одновременное обнаружение в пылевых следах героина и 6-моноацетилморфина будет являться дополнительным признаком, подтверждающим наличие героина в пробе.

В результате контроля было обнаружено, что на хроматограммах контрольных тампонов и тампонов с пылевыми следами из помещений, где до отбора проб не происходили манипуляции с наркотиками, не зафиксировано хроматографических пиков героина, 6-моноацетилморфина и других распространенных наркотиков (рис. 4.8, хроматограмма Г).

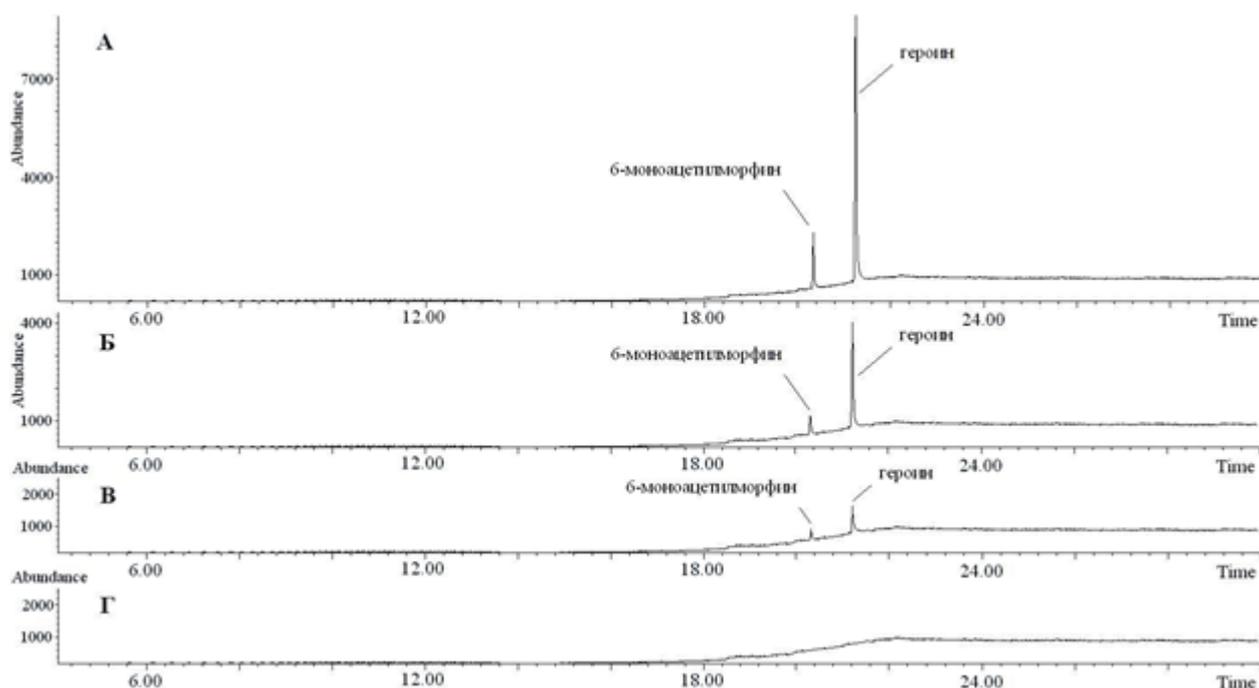


Рис. 4.8. Хроматограммы с детектированием по сумме выбранных ионов ( $m/e$  369, 327, 310, 268): А – экстракт пыли, снятой с вентиляционной решетки комнаты, в которой производились многократные манипуляции с героином (измельчение и пересыпание); Б – экстракт пыли, снятой с подоконника комнаты (объемом  $25 \text{ м}^3$ ), в которой производились многократные манипуляции с героином (измельчение и пересыпание); В – экстракт пыли, снятой через 24 часа с шифоньера в комнате (объемом  $35 \text{ м}^3$ ) после однократного пересыпания 200 грамм 10%-ного порошкообразного героина из одной упаковки в другую; Г – экстракт пыли, снятой с шифоньера в комнате (объемом  $35 \text{ м}^3$ ) до проведения манипуляций с героином.

На хроматограммах помещений, в которых производились манипуляции с героином, имеются интенсивные хроматографические пики соответствующие по своим временам удерживания хроматографическим пикам стандартных образцов героина и 6-моноацетилморфина (рис. 4.8, хроматограммы Б и В). Кроме совпадения времен удерживания хроматографических пиков контролируемых веществ в масс-спектрах этих соединений присутствуют выбранные ранее соответствующие ионы, что значительно увеличивает надежность их идентификации.

Для подтверждения правильности отнесения хроматографических пиков на хроматограммах экстрактов пыли из комнат, в которых производились манипуляции с героином, на рис. 4.9 представлены хроматограммы отдельно по каждому выбранному иону ( $m/e$  369, 327, 310, 268). Таким образом, идентификация героина подтверждается наличием его пика на хроматограммах по всем выбранным ионам ( $m/e$  369, 327, 310, 268), а также наличием пика 6-моноацетилморфина только на хроматограммах по ионам  $m/e$  327 и 268.

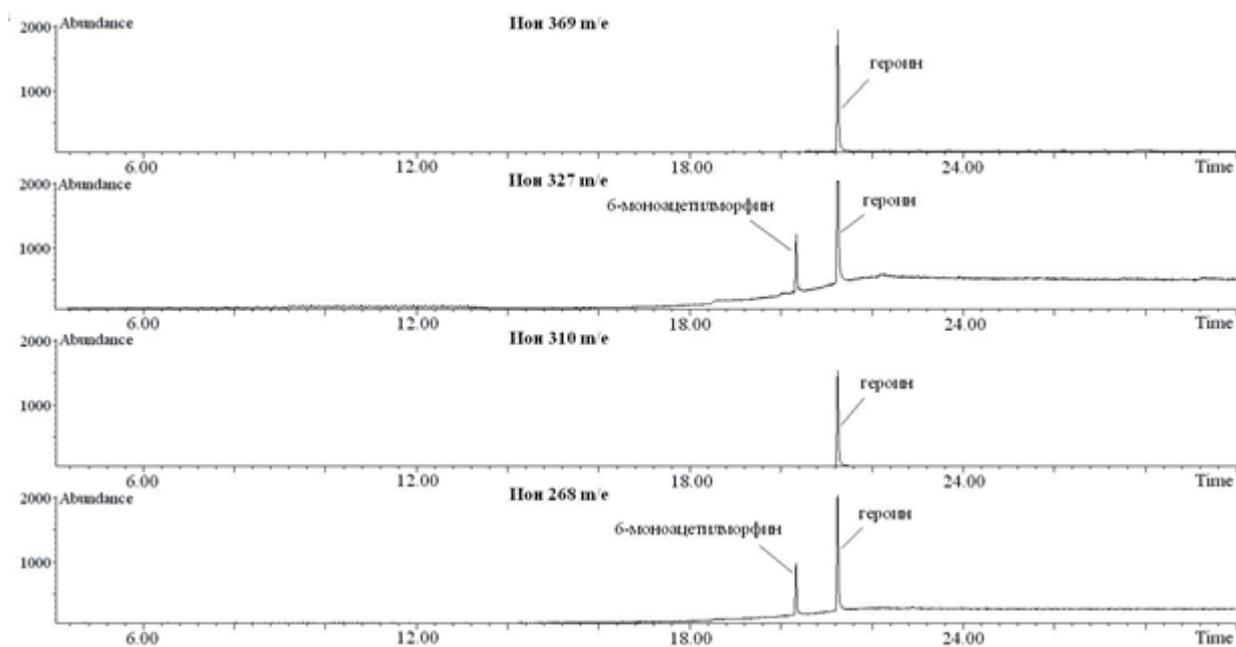


Рис. 4.9. Хроматограммы (отдельно по каждому выбранному иону из  $m/e$  369, 327, 310, 268) экстракта пыли с подоконника комнаты (объемом  $25 \text{ м}^3$ ), в которой производились многократные манипуляции (измельчение и пересыпание) с героином.

При исследовании бытовой пыли помещений, в которых осуществлялось незаконное изготовление наркотиков из таблетированного лекарственного средства «Седал-М», во всех случаях на хроматограммах по полному ионному току был обнаружен достаточно интенсивный хроматографический пик кодеина (рис. 4.10). При этом отпадает необходимость исследования таких экстрактов по выбранным ионам.

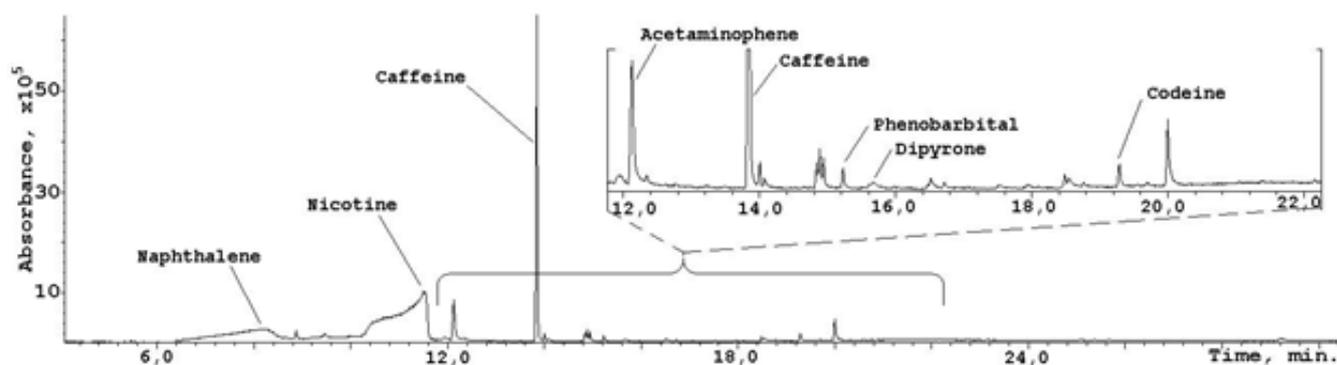


Рис. 4.10. Хроматограмма экстракта пыли с платяного шкафа в жилой комнате, в которой осуществлялось многократное изготовление наркотиков из лекарственного средства «Седал-М».

Кроме хроматографического пика кодеина, на хроматограммах пыли из подобных помещений наблюдаются хроматографические пики кофеина, ацетаминофена (парацетамола), фенобарбитала и дипирона (анальгина). Учитывая, что в состав лекарственного средства «Седал-М» (состав: парацетамол 300 мг, метамизол натрий (анальгин) 150 мг, кофеин 50 мг, фенобарбитал 15 мг, кодеина фосфат 10 мг), входят именно обнаруженные индивидуальные вещества, по результатам контроля пыли можно уверенно говорить, что в помещении осуществлялась переработка этого лекарственного средства.

В результате проведенных исследований бытовой пыли были выработаны следующие общие рекомендации по применению предложенного метода поиска наркотиков:

- при обследовании подозрительного помещения необходимо получить пробы из каждой отдельной комнаты;

- образцы пыли целесообразно отбирать из наиболее запыленных мест; чаще всего это участки пола под мебелью, верхние крышки шкафов и сервантов, полки стеллажей, люстры, верхние торцы фоторамок, дверей и другие открытые участки обстановки, неудобные для их очистки при проведении уборки в помещении;

- наибольшие концентрации наркотиков в помещениях обнаруживаются в напылениях, отлагающихся на элементах вытяжной вентиляции.

Определенное количество бытовой пыли, достаточное для обнаружения ней распространенных наркотиков, установить не возможно. Однако, эксперименты с типичными элементами обстановки реальных жилых помещений показали, что для обнаружения героина достаточно снятие образца пыли с поверхности площадью 10-100 см<sup>2</sup>. При многократных манипуляциях с порошкообразным героином в помещении, для его уверенной идентификации достаточно пробы пыли, снятой всего с площади в несколько квадратных сантиметров и менее.

Таким образом была разработана и апробирована в реальных условиях методика контроля наркотиков в пылевых следах методом хромато-масс-спектрометрии, которая позволяет после манипуляций с порошкообразными наркотиками в помещениях надежно идентифицировать пылевые следы героина и кодеина на элементах обстановки бытовых, служебных помещениях и салонов транспортных средств. Наибольшие отложения пылевых следов наркотиков обнаруживаются на элементах вытяжной вентиляции помещений. Применение данной методики может быть рекомендовано для решения вопроса о возможном использовании бытовых, хозяйственных или служебных помещений, а также салонов различных транспортных средств для хранения, фасовки, переработки и перевозки крупных партий наркотиков.

### **4.3. Контроль примесей металлов на бумаге**

Документы и изделия из бумаги являются распространенными объектами криминалистики. При этом основными задачами физико-химического

исследования бумаги являются определение типа, марки или номера бумаги, предприятия-изготовителя и области ее применения, а также однородности нескольких образцов бумаги по источнику производства. Для решения этих задач применяются методы рентгенофлуоресцентного, эмиссионного спектрального и рентгеновского фазового контроля. В некоторых случаях по разрезам на бумаге требуется получить информацию о химическом составе режущего инструмента, с помощью которого были выполнены эти разрезы, а также идентифицировать конкретный экземпляр такого инструмента. Такая задача в редких случаях может быть решена в результате трасологического исследования, заключающегося в сопоставлении неровностей на разрезе бумажного листа с дефектами на рабочей поверхности режущего инструмента. Кроме этого для получения информации об орудии травмы, механизме его действия и обстоятельствах образования повреждения, следы металлизации на коже и тканях одежды вокруг колото-резанных и огнестрельных повреждений можно исследовать методом качественных цветных реакций, а также электрографическим, контактно-диффузионным или спектрографическим методами анализа. В тоже время методы инструментального контроля для решения подобных задач в отношении объектов из бумаги ранее не применялись. Также было обнаружено, что инверсионная вольтамперометрия, широко применяющаяся в контроле и имеющая ряд преимуществ по сравнению с прочими инструментальными методами элементного анализа, является недостаточно востребованным в криминалистике методом.

Для расширения возможностей метода инверсионной вольтамперометрии при изучении следов металлизации, остающихся на бумаге после ее разрезания различными режущими инструментами, была проведена серия модельных экспериментов.

В качестве режущего инструмента в экспериментах использовали:

- 1) Ножницы канцелярские «Erich Krause comfort» (Германия-КНР);
- 2) Ножницы канцелярские «Erich Krause Sensor» (Германия-КНР);
- 3) Ножницы канцелярские «LEFTY Cullinan» (Чехия);

- 4) Ножницы канцелярские «Burling Power Full» (Германия-КНР);
- 5) Ножницы канцелярские «Albion» (Англия);
- 6) Ножницы канцелярские «Cuntberhof» (Германия);
- 7) Ножницы канцелярские «Centrum» (Германия);
- 8) Ножницы канцелярские «TUKZAR» (КНР);
- 9) Ножницы хозяйственные «Горизонт» (Россия, 2008 г. выпуска);
- 10) Ножницы хозяйственные «Горизонт» (СССР, 1988 г. выпуска);
- 11) Резак канцелярский роликовый «Kaizer» (Германия);
- 12) Нож канцелярский «Erich Krause» (Германия-КНР).

Рабочую (режущую) поверхность каждого образца режущего инструмента исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на аппарате рентгеновском для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV» (условия приведены в экспериментальной части работы). Результаты исследования методом РФС рабочей поверхности режущих инструментов показали, что разнообразие их качественного макроэлементного состава ограничено комбинациями из трех металлов (таблице 4.2): железа, никеля и хрома. Поэтому все режущие инструменты по макроэлементному составу рабочей поверхности можно дифференцировать на следующие группы:

- инструменты, состоящие из железа (образцы №№ 11-12);
- инструменты, состоящие из железа и никеля (образцы №№ 9-10);
- инструменты, состоящие из железа и хрома (образцы №№ 1-8).

Таблица 4.2. Элементный состав рабочей поверхности режущих инструментов.

Образец	Содержание элементов, %		
	Железо	Никель	Хром
1-8	89 ± 3	0,3 ± 0,1	11,0 ± 0,9
9,10	44 ± 2	56 ± 3	< 0,1
11,12	97 ± 3	0,3 ± 0,1	< 0,1

Перечисленными выше режущими инструментами выполнялись экспериментальные разрезы на листе белой офисной бумаги торговой марки «Айсберг» (плотностью 80 г/м<sup>2</sup>). Для получения информации о морфологии следов металлизации, остающихся на бумаге после ее разрезания металлическими режущими инструментами, поверхность экспериментальных разрезов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LMU TESCAN» с детектором обратно-отраженных электронов (режим BSE), оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором «INCA X-act Oxford Instruments». Для обнаружения частиц металлов на поверхности бумаги методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наиболее информативным оказалось применение детектора обратно-отраженных электронов (режим BSE), принцип действия которого заключается в получении изображения с информацией о вариациях состава на основе контраста по среднему атомному номеру. Условия получения изображений и точечного контроля состава приведены в экспериментальной части работы.

Метод СЭМ показал, что на 1 см разреза бумаги можно обнаружить около 5-10 металлических частиц неправильной формы с линейными размерами от 1 до 10 мкм. При этом на разрезах бумаги, выполненных ножницами импортного производства (№№ 1-8), были обнаружены металлические частицы, состоящие из железа и хрома, на разрезах бумаги, выполненных ножницами отечественного производства (№№ 9, 10) - частицы, состоящие из железа и никеля, а на разрезах бумаги, выполненных резакром и ножом (№№ 11, 12) - частицы, состоящие только из железа.

Таким образом, было наглядно показано, что макроэлементный состав металлических частиц на разрезах соответствует составу рабочей поверхности режущего инструмента, примененного для выполнения соответствующего разреза. На рис. 4.11 представлено типичное изображение поверхности разреза бумаги с увеличением 2000 раз в режиме съемки BSE, при котором металлические частицы наблюдаются как наиболее светлые.

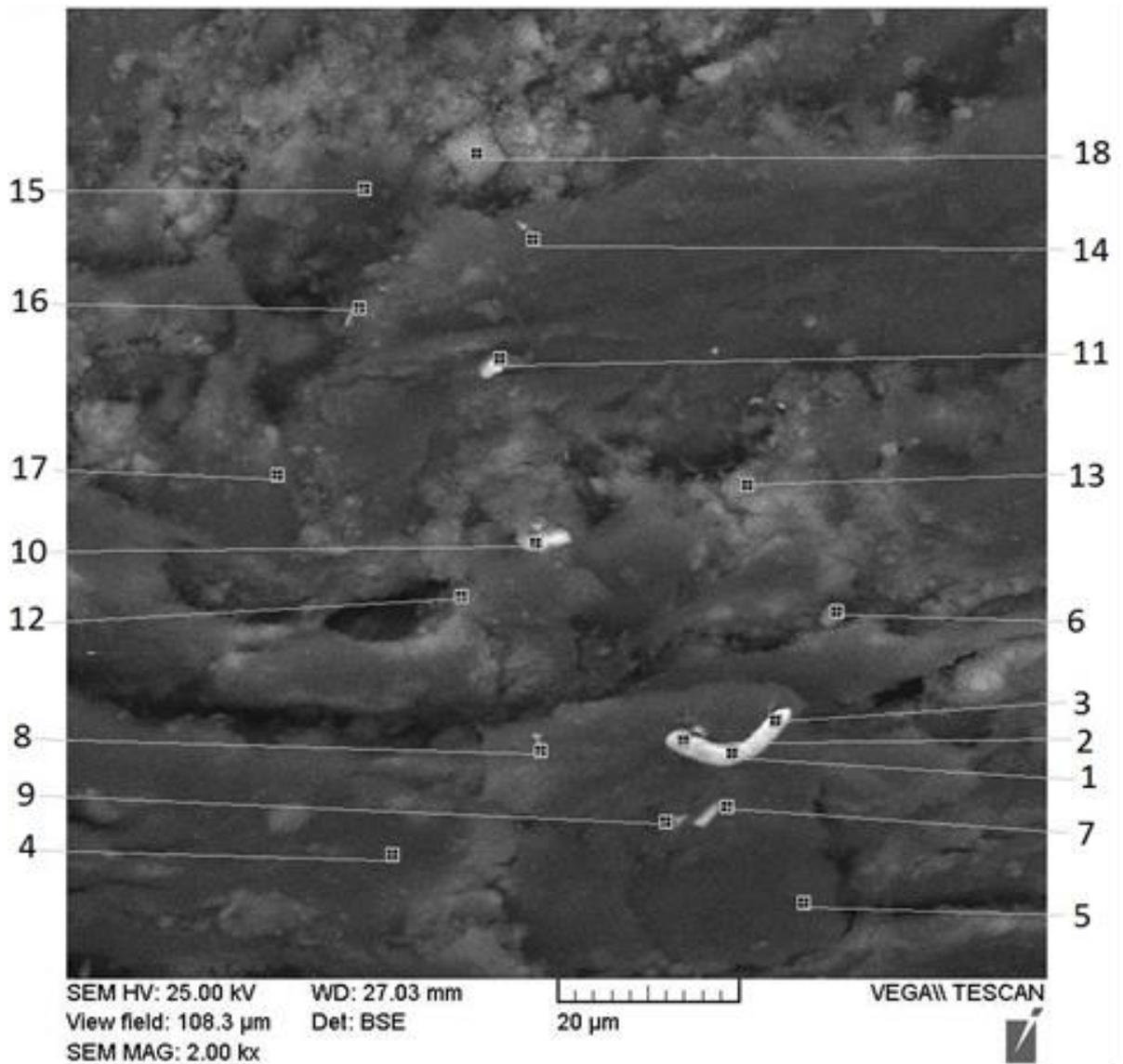


Рис. 4.11. Типичный вид поверхности разреза бумаги (увеличение 2000 раз, режим BSE) и взаимное расположение точек контроля элементного состава на поверхности разреза, выполненного ножницами импортного производства.

Кроме этого на рис. 4.11 показано расположение точек контроля элементного состава, результаты которого приведены в таблице 4.3. Для исключения влияния химического состава бумаги на результаты точечного контроля металлических частиц (точки №№ 1-3, 7 и 9-11), в таблице 4.3 приведен состав фоновой поверхности в нескольких произвольно выбранных точках (№№ 4-6, 8, 12-18).

Для подтверждения возможности вольтамперометрической регистрации повышенного содержания металлов на разрезах бумаги, вдоль

экспериментальных разрезов при помощи керамического ножа вырезали узкие (шириной 1 мм) полоски бумаги массой 25 мг, в которых методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) определяли содержание железа, никеля и хрома. Кроме этого аналогичным образом определяли фоновое содержание указанных металлов в данной бумаге до выполнения экспериментальных разрезов.

Таблица 4.3. Результаты точечного контроля элементного состава на разрезе бумаги, выполненном ножницами зарубежного производства.

Металл	Содержание металлов (%) в точках (рис. 4.11)							
	1	2	3	7	9	10	11	4-6,8,12-18
Железо	61	68	65	7	4	5	10	< 1
Хром	8	9	8	1	1	1	2	0

Пробоподготовку бумаги для определения никеля, железа и хрома методом ИВ проводили с использованием комплекс «Тэмос-экспресс», для чего навески проб бумаги в кварцевых стаканчиках растворяли в 2 мл концентрированной азотной кислоты и при температуре 140 °С упаривали досуха. Затем к пробам добавляли по 1 мл концентрированной азотной кислоты, по 0,5 мл 33%-ной перекиси водорода и растворы упаривали досуха. Затем при температуре до 580 °С в течение 30 мин прокаливали осадки до белого цвета, к охлажденным пробам добавляли по 0,1 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и пробы упаривали при температуре 140 °С досуха. К полученной золе добавляли фон (хлоридно-аммиачный буферный раствор с рН=9,2 для определения никеля и 0,02 Н раствор трилона Б для определения железа). Для определения хрома, после процедуры обработки озоленной пробы разбавленной соляной кислотой, к пробе добавляли по 7 мл бидистиллированной воды, по 0,5 мл 3М раствора серной кислоты и по 1,5 мл 0,1 %-ого раствора персульфата аммония, после чего пробы выдерживали при температуре 170 °С в течение 20 мин. Охлажденные пробы доводили до объема 10-12 мл бидистиллированной водой, добавляя по 0,2 мл 0,0002М

раствора дифенилкарбозиды и выдерживали в течение 15 минут при нормальной температуре.

Определение элементов проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе «СТА» при условиях, приведенных в экспериментальной части работы. Проведенный контроль элементного состава образцов бумаги на содержание железа, никеля и хрома показал стабильное повышение концентрации металлов после разрезания бумаги металлическими режущими инструментами. При этом в бумаге в несколько раз повышается содержание тех металлов, из которых выполнена рабочая поверхность режущего инструмента, примененного для выполнения разреза (таблице 4.4) и доверительные интервалы средних значений концентраций этих металлов не перекрываются с доверительными интервалами средних значений фоновых концентраций. Правильность результатов контроля элементного состава бумаги методом инверсионной вольтамперометрии была подтверждена параллельным контролем с применением атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «Optima 2000 DV» (Perkin Elmer Instruments, США) в сочетании с системой микроволновой подготовки «Multiwave 3000» (Anton Paar Company, Австрия) и автоклавами марки «XF-100». Кроме этого проведение экспериментов с полиэтиленовой пленкой показало, что при разрезании полимерных пленок металлическими режущими инструментами образование следов металлизации в местах разреза происходит аналогичным образом и это позволяет исследовать разрезы на полимерных пленках методом инверсионной вольтамперометрии по аналогии с разрезами на бумаге.

В результате проведенных модельных экспериментов было установлено, что наиболее распространенные металлические инструменты для разрезания бумаги могут быть дифференцированы по элементному составу рабочей поверхности на железные, железоникелевые и железохромовые, в связи с чем, на разрезах бумаги остаются следы металлизации, соответствующие по составу рабочей поверхности примененного режущего инструмента. Метод инверсионной вольтамперометрии обладает достаточной чувствительностью и позволяет

определять содержание железа, никеля и хрома в бумаге, а также регистрировать на ее разрезах превышения фоновых концентраций этих металлов, на основании чего можно судить о химическом составе рабочей поверхности режущего инструмента, примененного для ее разрезания. Аналогичным образом могут быть исследованы разрезы на полимерных пленках, являющихся распространенными объектами криминалистики.

Таблица 4.4. Содержание элементов вдоль разрезов в экспериментальных образцах бумаги, полученных с помощью различных режущих инструментов (по результатам контроля методами ИСП АЭС и ИВ).

Элементный состав поверхности режущего инструмента	Содержание элемента в бумаге, мг/кг		
	Железо	Никель	Хром
Контрольный (бумага без разрезов)	166 ± 35	1,0 ± 0,2	2,5 ± 0,5
Железо + хром: образцы №№1-8	от 336 ± 67 до 450 ± 90	от 0,9 ± 0,2 до 1,2 ± 0,2	от 5,3 ± 1,1 до 8,9 ± 1,8
Железо + никель: образец №9	344 ± 69	6,0 ± 1,2	2,6 ± 0,5
образец №10	389 ± 88	8,7 ± 1,7	2,3 ± 0,5
Железо: образец №11	371 ± 74	1,2 ± 0,2	2,1 ± 0,4
образец №12	288 ± 59	1,1 ± 0,2	2,5 ± 0,5

#### 4.4. Контроль идентификационных реперов химического состава героина

Проблема массовой наркотизации населения в России остается не решенной более 20 лет. При этом наиболее опасным из существующих

наркотиков является героин. Следует отметить, что под термином «героин» следует понимать смесь диацетилморфина с моноацетилморфином и ацетилкодеином, которая является продуктом ацетилирования технического морфина, выделенного из растительного сырья. Помимо диагностического исследования, для криминалистики важной задачей инструментального контроля героина является идентификация его источника происхождения (производства).

Применяющаяся сегодня методика сравнительного исследования героина позволяет в результате изучения его химического состава получать следующие варианты выводов:

- сравниваемые вещества могли ранее составлять единую массу;
- сравниваемые вещества могли иметь общий источник происхождения по сырью и технологии изготовления основного наркотически активного компонента;
- предоставленные на исследование вещества не составляли ранее единую массу.

Получение таких малоинформативных выводов, не смотря на применение комплекса современных высокоинформативных методов контроля химического состава компонентов наркотического средства, связано с тем, что в методике не предусмотрено накопление, систематизация информации и формирование базы данных о химическом составе ранее исследованных проб. Для выявления новых направлений применения методов контроля при идентификационных исследованиях наркотиков было проведено исследование химического состава 396 образцов героина, изъятого правоохранительными органами на территории ХМАО-Югры в период с 2005 по 2014 года. При изучении данного массива информации в пространственно-временной ретроспективе были выявлены идентификационные репера химического состава наркосодержащих смесей героина, что позволило составить сравнительно-идентификационную картину региона. В основу данного исследования была положена гипотеза о

целесообразности использования в качестве идентифицирующих признаков наркосодержащей смеси особенностей ее химического состава, т.е. различные сочетания добавок и примесей могут быть отличительным признаком производственной партии наркосодержащей смеси даже после её разделения и разбавления различными наполнителями или быть характерной особенностью производства.

В качестве идентификационных реперов мы использовали химический состав ГСС с различными вариантами сочетания его компонентов и наполнителей:

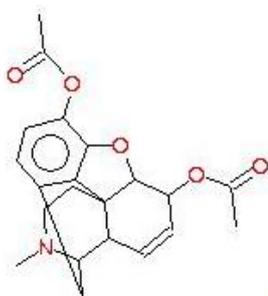


Рис. 4.12. Диацетилморфин.

**Диацетилморфин (ДАМ)** – ацетильное производное морфина, структурная формула ДАМ представлена на рис. 4.12.

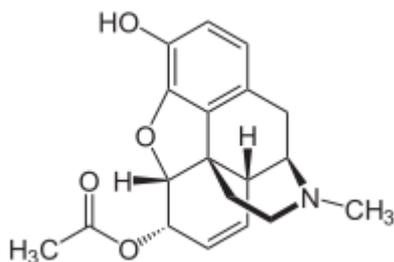


Рис. 4.13. 6-моноацетилморфин.

**6-моноацетилморфин (6-МАМ)** – ацетильное производное морфина, структурная формула 6-МАМ представлена на рис. 4.13. Образуется при гидролизе ДАМ

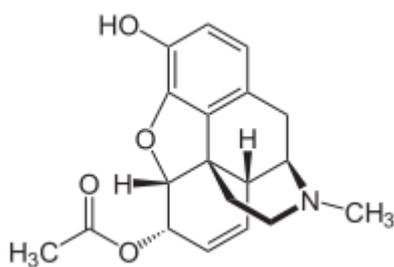


Рис. 4.14. Ацетилкодеин.

**Ацетилкодеин (АК)** – ацетильное производное кодеина, структурная формула представлена на рис. 4.14. АК в зависимости от региона производства героина может содержаться в нем от долей процента до 80%.

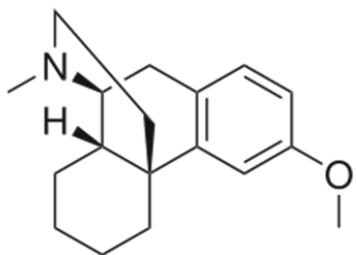


Рис. 4.15. Декстрометрофан.

**Декстрометрофан** – синтетический аналог (по фармакологическому действию) кодеина, структурная формула представлена на рис. 4.15. В России входит в состав сиропов от кашля «Гликодин» и «Туссин Плюс».

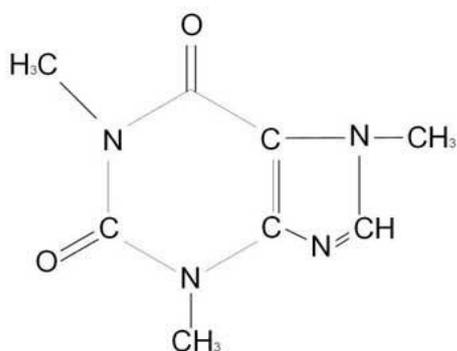


Рис. 4.16. Кофеин.

**Кофеин** - алкалоид кофейных зерен, известный под названием 1,3,7-триметилксантин, структурная формула представлена на рис. 4.16. Используется как тонизирующее средство, получил большое распространение в медицине в сочетании с другими веществами.

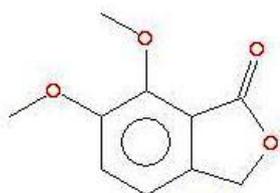


Рис. 4.17. Меконин.

**Меконин** (6,7-диметоксифталид) – алкалоид мака, структурная формула представлена на рис. 4.17. Встречается в героине и опиоиде в зависимости от региона их производства.

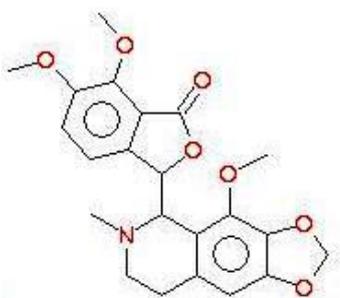


Рис. 4.18. Наркотин.

**Наркотин** (носкапин) – алкалоид мака, структурная формула представлена на рис. 4.18. Наркотин в чистом виде не применяется в медицине, однако входит в состав опиоидов и омнопона.

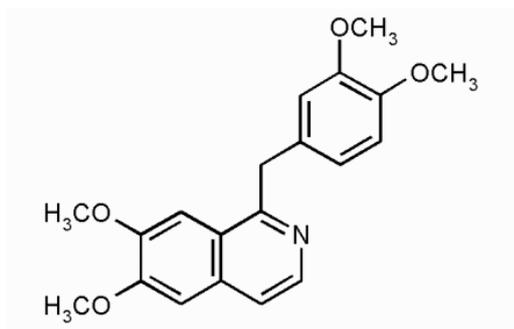


Рис. 4.19. Папаверин.

**Папаверин** – алкалоид мака, структурная формула представлена на рис. 4.19. Содержание в маке до 0,008%, в опиуме 1-6% в зависимости от региона произрастания и производства. Обладает спазмолитическим и сосудорасширяющим действием.

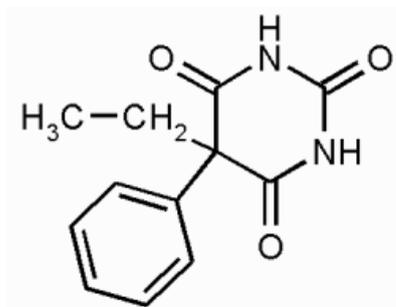


Рис. 4.20. Фенобарбитал.

**Фенобарбитал** – медицинский препарат, структурная формула представлена на рис. 4.20. Оказывает успокаивающее, снотворное и выраженное противосудорожное действие.

Для контроля героина использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия) с масс-селективным детектором Termo Electron DSQ II, кварцевой капиллярной колонкой RTX-5MS (25 м × 0,25 мм). Пробы хроматографировали в виде щелочных и кислотных хлороформных экстрактов. Идентификацию наркотических и психотропных средств в экстрактах проводили в режиме регистрации по полному ионному току; полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки «NIST-2005» и «Wiley 8th Edition»). Типичная хроматограмма героина представлена на рис. 4.21. Для идентификации инертных наполнителей и некоторых активных веществ использовали ИК-спектроскопию.

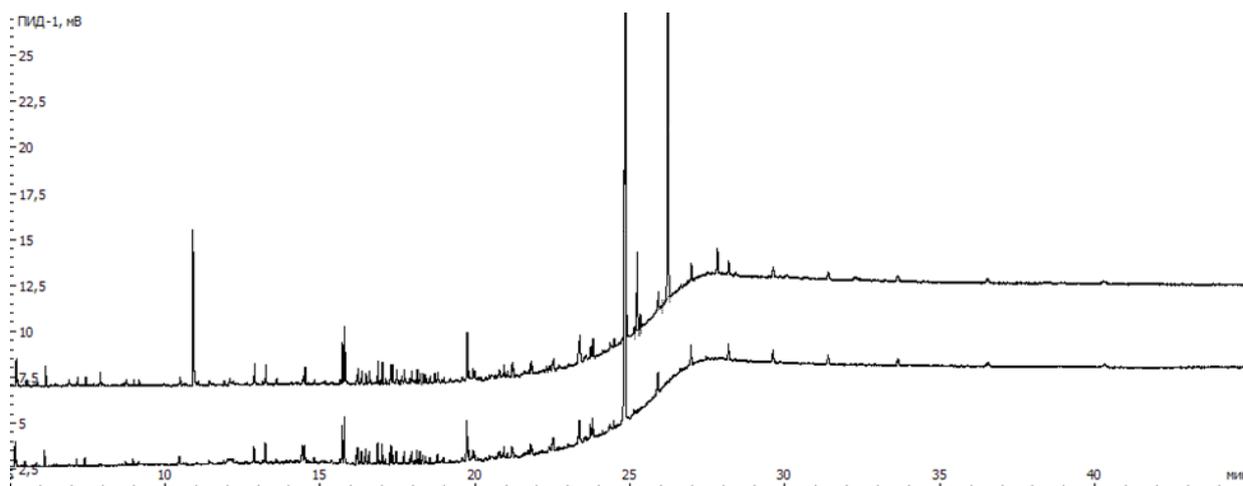


Рис. 4.21. Образец героина от 05.09.2005г. Масса – 0,949 грамма. Основа: ДАМ + сахара. Наполнитель: сахара. Содержание ДАМ –  $1,82 \pm 0,13\%$ , АК –  $9,72 \pm 0,68\%$ , 6-МАМ –  $9,85 \pm 0,69\%$ .

В качестве объектов исследования были взяты 396 образцов ГСС изъятых на территории Нижневартковского региона из 10 географических точек. Отсутствие на протяжении всего исследуемого периода существенных различий в химическом составе образцов ГСС, изъятых в г.Нижневартковске, в г.Мегионе и на автотрассе между этими городами, а также компактное расположение этих географических точек позволило объединить эти территории в одну общую группу (310 случаев) - «Нижневартковский регион». В качестве сравнительных, изучались 86 случаев, относящихся к территориям, прилегающим к Нижневартковскому региону: г.Радужный (41 случай), г. Ханты-Мансийск (20 случаев), г.Сургут (16 случаев), а также единичные случаи для г.Лангепаса, г. Когалыма, г. Урая, г. Стрежевого и для аэропорта г. Нижневартковска на авиарейсе из Таджикистана.

Характерной особенностью исследованных проб ГСС (в трехлетнем периоде выборки) является то, что содержание действующего вещества – диацетилморфина (героина), в смесях варьируется в пределах от 0,1 до 15 (масс.)\*%. При этом чаще встречаются образцы с наименьшим содержанием; в 98 случаях из 100 в изъятном образце ГСС содержится менее 15(масс.)\*% диацетилморфина (героина); единичными случаями являются смеси с большим

содержанием, которое достигает 82(масс.)%. В 70% случаях их изъятых образцов ГСС содержалось менее 1,0 грамма вещества диацетилморфина (героина), в 21% случаев содержалось от 1,0 до 5,0 грамм и только в 9% случаев содержалось более 5,0 грамм.

Единичными случаями анализа являются вещества с большим количеством диацетилморфина (героина) – порядка 70-80%. Данные результаты могут быть полезны при проведении сравнительно-идентификационных исследований ГСС. Высокое содержание диацетилморфина (героина) (свыше 15%) нами было использовано в качестве индивидуализирующего регионального признака исследуемых смесей.

Для оценки степени опасности изъятой партии наркотиков нами было использовано абсолютное значение диацетилморфина. Такая оценка позволила определить, что партия наркотиков весом 21,263 г с концентрацией 14% имеет больший наркогенный потенциал на рынке потребления, чем вещество массой 125,430 г с 2% содержанием диацетилморфина. При анализе всех наркотических веществ опиоидной природы исследованной серии было выявлено, что 70% всех проб содержат меньше 1 г диацетилморфина, при массе от 0,5 г до 36 г. В 21% случае пробы содержали от 1 до 5 г героина с разбросом масс общего веса наркотиков от 7,8 до 125,4 г, и только 9% от общего числа изъятых наркотиков содержали свыше 5 г действующего вещества.

Выявлено, что относительное содержание действующего вещества диацетилморфина в 70% исследованных образцов изъятых на территории г. Нижневартовска и Нижневартовского района не превышает 14%. В 50% исследованных проб содержание наркотика не превышает 1%, что свидетельствует о многочисленности цепи поступления героина на характеризуемую территорию. Данная ситуация характерна и при рассмотрении абсолютного содержания диацетилморфина. Установлено, что 70% всех проб содержат меньше 1 г диацетилморфина, и только 9% от общего числа изъятых наркотиков содержали свыше 5 г действующего вещества.

При сравнении среднего химического состава образцов героиносодержащих смесей по кварталам для Нижневартовска, Мегиона и автодороги «Нижневартовск – Мегион» определено, что содержание ацетилкодеина в смеси не имеет аномалий и колеблется от 6 до 20 (отн.)%; чаще всего ацетилкодеин содержится в количестве около 11 (отн.)%.

Распределение образцов по содержанию 6-моноацетилморфина имеет несколько аномалий, основные из которых – полное отсутствие образцов с содержанием 6-моноацетилморфина в интервале 4,7-6,0 (отн.)% и резкое снижение его содержания (3,8(отн.)% и менее) в более поздних случаях; при этом все случаи с низким содержанием 6-моноацетилморфина относятся к периоду позднее сентября 2007 года и все содержат кофеин.

Компактное расположение Нижневартовска, Мегиона и а/д между ними по сравнению с другими географическими точками, а также отсутствие в составе образцов существенных различий на протяжении всего исследуемого периода, позволяет объединить эти точки (310 точек) в одну группу - «Нижневартовский регион». При анализе из 310 точек выборки выпало из рассмотрения 3 образца (первый образец содержит в качестве добавки левомецетин, второй – характеризуется исключительно низким содержанием 6-моноацетилморфина для соответствующего периода времени года, третий – представляет собой подвергнутую гидролизу форму диацетилморфина (героина), характеризуемую аномально-высоким содержанием 6- моноацетилморфина).

При анализе выделенной группы образцов с определенным содержанием героина изъятых на территории Нижневартовского региона по содержанию героина, ацетилкодеина и 6- моноацетилморфина выявили что содержание героина в образцах не имеет аномалий: чаще встречаются образцы с более низким его содержанием.

При анализе выделенной группы образцов с определенным содержанием ацетилкодеина не выявлено аномалий распределения образцов.

Распределение образцов по содержанию 6-моноацетилморфина имеет несколько аномалий, основная из которых – полное отсутствие образцов с содержанием 6-моноацетилморфина в интервале 4,7-6,0%.

В качестве идентификационных реперов регионального распространения нами были проанализированы наполнители ГСС. Согласно полученным результатам основными наполнителями, содержащиеся в объектах исследования являются, сахароза, которая присутствует в качестве нейтрального наполнителя практически во всех объектах. Сплав героина с глюкозой встречался только в 18 случаях (5 – Мегион, 13 – Нижневартовск), все из которых относятся к сентябрю и октябрю месяцу 2005 года. Во всех этих случаях установлен факт механического разбавления смеси сахарозой.

Сплав ГСС с лактозой встречается в 15 случаях выборки анализа (2 – Мегион, 12 – Нижневартовск), среди которых имеются 2 случая с высоким содержанием диацетилморфина (героина) (160 грамм содержат 71% и 4 кг содержат 82%) и отсутствием сахарозы. Все они относятся к периоду сентябрь 2005 – март 2007 года.

В 116 случаях выборки анализа содержится кофеин, из них в 17 случаях содержится дополнительно наркотическое средство декстраметорфан, из которых в 12 случаях содержится еще и фенобарбитал. В 37 случаях содержание 6-моноацетилморфина 3,8% и менее. При этом все 38 образцов получены в период после октября 2007 года и содержат кофеин.

Рассмотрев временные изменения в химическом составе ГСС установлено, что в Нижневартовском регионе в 2005-2006 годах существовал один основной источник их поступления, отличающихся отсутствием фармакологически-активных добавок и наличием в качестве наполнителей углеводов. Этот основной источник имел 3 составляющих, отличающихся друг от друга по типу углевода: «основной» - смеси с сахарозой, «средний» - смеси с лактозой, «малый» – смеси с глюкозой. В свою очередь, для «основной» составляющей (ГСС с сахарозой) в 1-ом полугодии 2006 г. отмечено несколько случаев разбавления таких смесей гидрокарбонатом кальция. С начала 2006 г. и до середины 2007 г. ГСС с

углеводами были постепенно замещены ГСС с кофеином, которые с середины 2007 г. до середины 2008 г. были плавно вытеснены ГСС–кофеин с низким содержанием 6-моноацетилморфина. В этот период, вероятно, произошла смена технологии получения ГСС в источнике его производства. Это подтверждается изъятием во второй половине 2007 года на авиарейсе из Таджикистана партии ГСС весом более 800 грамм с высоким содержанием диацетилморфина (героина) (40%) в смеси с кофеином и с высоким содержанием 6-моноацетилморфина, при отсутствии углеводов. Из основного источника поступления ГСС-кофеин с низким содержанием 6-моноацетилморфина в начале 2008 года выделились две составляющих: первая – ГСС с кофеином и декстрометорфаном, второй – ГСС с кофеином, декстрометорфаном и фенobarбиталом.

Рассмотрев случаи из прилегающих регионов, было установлено:

- наркотическое средство декстрометорфан обнаружен только в ГСС из Нижневартковского региона;
- в ГСС Нижневартковского региона лекарственный препарат – фенobarбитал присутствует только совместно с лекарственным препаратом декстрометорфаном;
- в 2006 и 2007 гг. у ГСС из г.Сургута нет заметных отличий в составе от ГСС из Нижневартковского региона;
- с начала 2008 года ГСС из г. Сургута отличаются более высоким содержанием 6-моноацетилморфина, хотя и содержат кофеин; кроме этого в некоторых случаях ГСС содержат фенobarбитал или наркотическое средство декстропроксифен.

В химическом составе ГСС из Нижневартковского региона и прилегающих территорий обнаружена общая тенденция к снижению содержания 6-моноацетилморфина, что отражает степень разложения героина и, следовательно, продолжительность «жизни» героина с момента его синтеза до момента его химического анализа. Такие изменения в составе могут указывать на резкое

сокращение сроков доставки героина в Нижневартровский регион и соседние территории из источника его производства.

Таким образом, на основании анализа массива экспериментальных данных с применением методики сравнительно-идентификационного исследования составлена сравнительно-идентификационная картина региона исследования. Результаты данного исследования применены аналитической службой УФСКН РФ по ХМАО–Югре при проведении оперативно-розыскных мероприятий по выявлению схемы каналов поступления в регион наркотического средства – героин.

#### **4.5. Контроль объектов криминалистики с люминесцентными химическими маркерами**

Специальные химические вещества (СХВ) - мощное оперативно-техническое средство, которое ускоряет розыск и установление преступников, облегчает обнаружение маркированных предметов, а также способствует доказыванию факта контактного взаимодействия лица (или предмета) с маркированным объектом. Основными компонентами люминесцентных СХВ скрытого действия являются люминофоры и химические индикаторы, невидимые при дневном свете и обнаруживаемые в УФ-свете или при действии проявляющего реактива (по изменению окраски).

Обнаружить люминесцентные СХВ можно путем осмотра объекта в лучах УФ-осветителя. Применение смесевых СХВ дает возможность придания маркеру специфических свойств, что позволяет эксперту, в результате экспертизы, приходиться к категоричным выводам. Данные СХВ могут применяться при оперативно-розыскных мероприятиях (ОРМ) по фактам сбыта наркотических средств и по фактам получения взятки.

На маркированных объектах люминесцентные СХВ сохраняются в течении нескольких суток и более, на руках 1-3 часа, на одежде, сумках и т.п. – до нескольких суток.

Целью экспертизы СХВ является распознавание и установление принадлежности исследуемого вещества к группе специальных химических веществ, а также сравнительное исследование СХВ по химическому составу.

### **Порядок маркировки объектов**

При проведении ОРМ проверочная закупка производится маркировка денежных средств или иных ценных вещей с использованием СХВ. Маркировка проводится в помещении, в котором возможно создать затемнение для работы с УФ-осветителем. Для проведения маркировки денежных средств и иных ценных вещей требуются следующие материалы и оборудование:

- переносной УФ-осветитель (366 нм);
- СХВ;
- люминесцентные мелки (при необходимости);
- перчатки;
- пинцет;
- вата;
- пакет;
- нитки со швейной иглой;
- бумажная бирка с оттиском печати "Для пакетов";
- клей.

Для этого специалист одевает на руки перчатки и при помощи пинцета и ватного тампона наносит на купюры СХВ. Данное действие желательно производить в УФ-лучах. После чего специалист осматривает помеченные купюры при нормальном освещении и удаляет с них излишки СХВ путем легкого постукивания. При этом специалист отмечает, что внешний вид купюр не изменился и напыление СХВ не заметно визуально, а также на ощупь. После этого специалист проводит контрольный осмотр помеченных купюр в УФ-свете и убеждается, что СХВ нанесено в достаточном количестве.

Далее денежные средства, в присутствии понятых, передаются оперативному сотруднику, который осуществляет их дальнейшую передачу лицу, выполняющему роль покупателя наркотического средства. Ватный тампон со

следами СХВ, которым обрабатывались купюры помещается в пакет, горловина которого прошивается нитью. Концы нити опечатываются и скрепляются подписями понятых, специалиста и оперативного сотрудника. Опечатанный образец СХВ приобщается к протоколу и, в дальнейшем, обязательно направляется на физико-химическую экспертизу совместно с другими изъятым по делу объектами, подозрительными на наличие следов СХВ.

При необходимости маркировки иных ценных предметов (магнитолы, телевизоры и т.п.), применение СХВ осуществляется по аналогичной схеме. При этом у предметов маркируются те поверхности, за которые чаще всего дотрагиваются при переноске (ручки магнитофона, нижняя часть и боковые поверхности у видеомагнитофона и т.д.).

### **Обнаружение и изъятие следов СХВ**

Поиск меченных СХВ объектов (денег) и следов контакта с ними у конкретного лица проводят в ходе личного досмотра или личного обыска, о чем составляется соответствующий протокол. Данные мероприятия необходимо проводить в помещении, в котором возможно создать затемнение для работы с УФ-осветителем. Кроме этого требуются следующие материалы и оборудование:

- переносной УФ-осветитель (366 нм);
- 70%-ный водный раствор этилового спирта;
- перчатки (новые);
- пинцет;
- вата;
- пакеты;
- нитки со швейной иглой;
- бумажная бирка с оттиском печати "Для пакетов";
- клей.

В ходе личного досмотра специалист включает УФ-осветитель и просит погасить свет в помещении. В свете УФ-осветителя специалист предлагает досматриваемому лицу предъявить для осмотра кисти рук и лицо. При выявлении на кистях рук люминесцирующих пятен, специалист обращает на это внимание

понятых и сообщает руководителю досмотра о необходимости отбора у досматриваемого лица смывов с кистей рук на наличие СХВ. При наличии характерных люминесцирующих пятен на лице досматриваемого, дополнительно проводят отбор смывов с лица. Кроме этого в УФ-свете осматриваются предметы, обнаруженные у досматриваемого, а также его верхняя одежда. Особенное внимание следует обращать на внешние края карманов и их внутреннюю поверхность, где вероятность обнаружения следов СХВ выше. При наличии характерных люминесцирующих пятен на обнаруженных предметах или элементах одежды, следует обратить на это внимание понятых и указать должностному лицу, проводящему досмотр, на необходимость изъятия данных вещей или предметов одежды для проведения экспертизы. Обнаруженные в ходе осмотра люминесцирующие пятна на досматриваемом, на его одежде и вещах описываются в протоколе. При этом отражается место обнаружения пятен, их форма, размер, а также цвет люминесценции. Изъятые при личном досмотре вещи, деньги, предметы одежды упаковываются отдельно для исключения механического контакта вещественных доказательств друг с другом.

При отборе смывов с кистей рук конкретного лица специалист надевает на руки перчатки и из одного куска ваты изготавливает два небольших, примерно одинаковых, ватных тампона. Сначала специалист получает контрольный тампон, необходимый для исключения возможности попадания следов СХВ из примененных для смывов ваты и спиртового раствора. Для этого один тампон, слегка смоченный спиртовым раствором, специалист помещает в полимерный пакет, горловина которого прошивается нитью.

Затем специалист получает тампон со смывами с кистей рук досматриваемого. Для этого специалист слегка смачивает второй ватный тампон спиртовым раствором, включает УФ-осветитель и просит погасить в помещении свет. В УФ-свет специалист находит на кистях рук досматриваемого люминесцирующие пятна и протирает данные участки приготовленным ватным тампоном. При этом частица СХВ переносится на ватный тампон. Полученный тампон со смывами с кистей рук досматриваемого специалист помещает во

второй полимерный пакет, горловина которого прошивается нитью. Полученные тампоны (контрольный и со смывами с рук) в упакованном и опечатанном виде приобщаются к протоколу изъятия смывов с кистей рук досматриваемого лица.

### **Особенности направления объектов на экспертизу**

С целью обнаружения на изъятых объектах следов люминесцентных СХВ, следователь выносит постановление о назначении физико-химической экспертизы. При этом в распоряжение эксперта предоставляются объекты, подозрительные на наличие следов СХВ (деньги, одежда, сумки, кошельки и т.д.), смывы с рук на наличие СХВ у задержанных лиц (контрольный тампон и тампон со смывами с рук), образец СХВ примененного при пометке передававшегося объекта (например денег), а также сам передававшийся объект (в случае его изъятия). Перед экспертом ставится вопрос: *"Имеется ли на представленном объекте (смывы с рук, одежда, деньги и др.) специальное химическое вещество (СХВ), которое применялось при пометке денежных купюр переданных гр-ну Иванову И.И.?"*.

Кроме этого, в постановлении о назначении экспертизы, следователь дает разрешение эксперту на частичное повреждение или уничтожение представленных объектов для ответа на поставленные вопросы.

### **Экспертное исследование люминесцентных СХВ**

Экспертиза СХВ проводится по классической схеме и включает в себя следующие обязательные стадии: ознакомление с представленными материалами, осмотр упаковки и объектов экспертизы, исследование объектов экспертизы, обсуждение результатов исследования, формулирование выводов и составление заключения эксперта.

При ознакомлении с представленными материалами эксперт проверяет целостность упаковок, наличие и соответствие представленных объектов их перечню и описанию в постановлении. Определяет достаточность представленных материалов для проведения экспертизы. В частности экспертиза не может быть принята к исполнению в случае отсутствия указанных в постановлении объектов, при отсутствии образца примененного СХВ, отсутствии

контрольного тампона к смывам с рук проверяемого лица, а также при нарушении целостности упаковки представленных объектов или самой упаковки.

В ходе осмотра упаковки и объектов, которые проводят по общим правилам осмотра вещественных доказательств, эксперт фиксирует их внешний вид, а также характерные отличительные признаки: размеры, форму, цвет, дефекты, серийные номера, наличие загрязнений и т.п.

Исследование объектов экспертизы начинается с их осмотра в УФ-свет (366 нм). При этом отмечается наблюдаемый характер люминесценции исследуемой поверхности, а также наличие или отсутствие на объектах люминесцирующих пятен, наслоений или напылений. При наличии люминесцирующих участков фиксируется их местоположение, форма, размеры и цвет люминесценции. С обнаруженных люминесцирующих участков, при помощи небольших ватных тампонов смоченных 70%-ным спиртовым раствором, отбираются пробы для дальнейшего исследования методом тонкослойной хроматографии. Контрольные тампоны и тампоны со смывами с рук исследуются в представленном виде.

Полученные тампоны с пробами на наличие СХВ, контрольные тампоны, тампоны со смывами с рук, а также тампон с образцом примененного СХВ помещаются в отдельные химические стаканы емкостью 50 мл, заливаются этанолом и экстрагируются в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. После экстракции ватные тампоны отжимаются и удаляются из стаканов. Полученные экстракты упариваются в токе холодного воздуха досуха (при работах с люминесцентными СХВ рекомендуется избегать нагревания из-за возможности их разложения). Полученные сухие остатки смешиваются с несколькими каплями хлороформа и в максимальном количестве наносятся на две хроматографические пластины в виде точек. Процесс нанесения проб на хроматографические пластины контролируется в УФ-свете. При этом используются хроматографические пластины без люминофоров ("Sorbfil ПТСХ-П-А"). Хроматографирование первой пластины осуществляется в элюенте №1: толуол – этанол – триэтиламин (9:1:1). Хроматографирование второй пластины осуществляется в элюенте №2: ацетон –

хлороформ – диэтиламин (10:1:1). Высота подъема фронта элюента от линии старта - 9 см. Детектирование хроматографических зон (визуально) - в УФ-свете (366 нм) кварцевой аналитической лампы и после опрыскивания 0,25 н. водным раствором гидроксида натрия или калия. Для обнаруженных в УФ-свете хроматографических зон отмечается цвет люминесценции, форма и значение Rf. Для хроматографических зон, проявившихся после обработки пластины раствором щелочи, отмечается окраска, а также форма и значение Rf. Полученные хроматограммы объектов исследования сравниваются между собой по цвету зон, их форме и значениям Rf. При этом отмечается наличие либо отсутствие на хроматограммах объектов набора хроматографических зон, наблюдаемых на хроматограмме образца примененного СХВ.

В ходе обсуждения результатов рассматривается весь комплекс полученных при исследовании данных: наличие на объектах люминесцирующих участков, их форма и цвет люминесценции, а также результаты хроматографического исследования.

При наличии на объекте участков, люминесцирующих аналогично образцу примененного СХВ, а также при полном совпадении (между объектом и образцом примененного СХВ) наборов хроматографических зон по форме, цвету и значениям Rf, эксперт делает вывод: *"На представленном объекте имеется смесь люминесцирующих веществ и химического индикатора, которая одинакова по компонентному составу с образцом примененного СХВ"*.

При отсутствии на объекте люминесцирующих участков, а также при наличии люминесцирующих участков, которые не содержат компоненты образца примененного СХВ, эксперт делает вывод: *"На представленном объекте отсутствуют люминесцирующие вещества и химический индикатор, входящие в состав образца примененного СХВ"*.

Заметим, что при качественном проведении смывов с рук на наличие СХВ, на контрольных тампонах не должны обнаруживаться его следы. В противном случае смывы с рук утрачивают свое доказательное значение.

## **5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ СРЕДСТВ ХИМИЧЕСКОЙ МАРКИРОВКИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСТОЧНИКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ВЕЩЕСТВ И ИЗДЕЛИЙ В КРИМИНАЛИСТИКЕ**

Современный человек ежедневно сталкивается с маркировкой материалов, веществ и изделий. Чаще всего это различные обозначения (текст, символы, рисунки и т.п.), встречающиеся непосредственно на объектах или их упаковке, которые позволяют провести необходимую идентификацию этих объектов среди множества подобных. Но такая «наглядная» маркировка не всегда обеспечивает надежную индивидуализацию объекта. Объекты можно, в принципе, идентифицировать и другими методами, например, в результате контроля основного материала или примесей. Однако идентифицировать объект, заранее не выявив и не обосновав для него достаточный набор параметров контроля, довольно сложно. Это, как правило, требует больших усилий и не всегда гарантирует получение положительного результата. Во многих случаях гораздо проще и надежнее заранее придать интересующему объекту достаточный набор необходимых идентификационных параметров т.е. произвести его маркировку. Тем более что в этом случае появляется возможность не только выбрать объемы временных и материальных усилий для достижения цели, но и применять уже имеющиеся средства и известные методы контроля.

Как было сказано выше, перспективными направлениями развития способов химической маркировки веществ, материалов и изделий, являются:

- создание универсальных химических маркеров для широкого круга объектов маркировки;
- повышение экспрессности процессов химической маркировки и идентификации химического маркера (в том числе разработка сенсорных идентификационных устройств);
- разработка многовариантных химических маркеров;
- упрощение производства химических маркеров и упрощение их идентификации;
- минимизация воздействия химического маркера на маркируемый объект;

- снижение токсичности и повышение безопасности применения химических маркеров для человека и окружающей среды;
- повышение надежности применения химического маркера;
- обеспечение конспиративности применения химического маркера;
- усложнение имитации или копирования химической маркировки даже при наличии информации о составе примененного маркера.

В качестве основных аналитических параметров химического маркера, которые мы можем достаточно произвольно изменять при создании эффективной технологии идентификации, могут быть только его качественный и количественный химический состав. Использование качественной составляющей подразумевает применение компонента, не входящего в состав объекта химической маркировки, наличие которого может быть надежно зарегистрировано выбранным методом анализа на фоне объекта маркировки в определенном диапазоне концентраций. Чаще всего в качестве таких компонентов применяют редкие и труднодоступные вещества. В этом случае можно с уверенностью говорить, что вариативность и сопротивляемость копированию таких химических маркеров достаточно низка, а их себестоимость – наоборот, не может быть низкой. Использование в качестве идентификационного параметра химического маркера количественной составляющей химического состава позволяет многократно увеличить его вариативность и создать значительные трудности при копировании, обеспечивая одновременно приемлемую себестоимость изготовления. Данная группа средств аналитического контроля получила название концентрационных химических маркеров. Для детальной разработки эффективной технологии химической маркировки потребовалось сформировать теорию концентрационных химических маркеров, основным элементом которой стало построение математической модели идеального концентрационного химического маркера, позволяющей разрабатывать разнообразные рецептуры новых химических маркировочных средств для целей контроля объектов криминалистики.

### 5.1. Теория концентрационных химических маркеров

Для построения математической модели концентрационного химического маркера была создана система кодирования информации, где переменными величинами являлись количество определяемых компонентов химического маркера и их концентрации. Критерием идентичности нескольких проб концентрационных химических маркеров в данном случае будет являться одновременное совпадение их качественного и количественного химического состава. Для построения математической модели системы кодирования информации в первую очередь необходимо было вычислить количество допустимых вариантов кодирования.

#### Вариативность химического маркера

Пусть  $k$  – число компонентов, входящих в состав химического маркера, а  $n$  – число градаций концентраций этих компонентов. Если  $p_i$  – это концентрация  $i$ -го компонента ( $i = 1, \dots, k$ ), где  $0 < p_i < 1$ , то шаг концентрации будет составлять

величину  $h = \frac{1}{n}$  для всех компонентов, при этом:

$$\frac{1}{n} \leq p_i \leq \frac{n-1}{n} \quad (0.1).$$

По свойствам концентрации введем ограничение:

$$\sum_{i=1}^k p_i = 1 \quad (0.2).$$

**Утверждение:** при  $k = n$  количество допустимых комбинаций химического состава маркера будет равно 1.

**Доказательство:** из соотношения (0.1) следует

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \leq \sum_{i=1}^n p_i = 1,$$

отсюда получим неравенство

$$1 \leq \sum_{i=1}^n p_i = 1,$$

которое выполняется только в одном случае, когда

$$p_i = \frac{1}{n}.$$

Вычислим количество кодовых комбинаций в случае, когда  $k < n$ . Будем последовательно выполнять расчеты, изменяя  $i = 1, \dots, k$ .

Для  $i = 1$  имеется ровно один вариант химического состава

$$N_1(n) = 1.$$

Заполним вспомогательный вектор  $x_j = 1, j = 0, \dots, n$ .

При  $i = 2$  имеем  $N_2(n) = n - 1$  вариант химического состава.

Вычислим накопленные суммы вектора  $\mathbf{x}$ :  $x_j = \sum_{t=j}^n x_t, j = 0, \dots, n$ .

Элемент  $x_2$  будет содержать число вариантов химического состава с помощью двух веществ:  $n - 1$ .

При  $i = 3$  число вариантов будет равно сумме вариантов химического состава с меньшим числом градаций (рис.5.1), начиная с 2 и заканчивая  $n - 1$ :

$$N_3(n) = \sum_{i=1}^{n-1} N_2(i) = \sum_{i=2}^{n-1} i - 1 = \frac{(n-2)(n-1)}{2} = \frac{n^2 - 3n + 2}{2}.$$

Вычислим накопленные суммы вектора  $\mathbf{x}$ :  $x_j = \sum_{t=j}^n x_t, j = 0, \dots, n$ .

Элемент  $x_3$  будет содержать число вариантов химической маркировки с помощью

трех веществ:  $\frac{n^2 - 3n + 2}{2}$ .

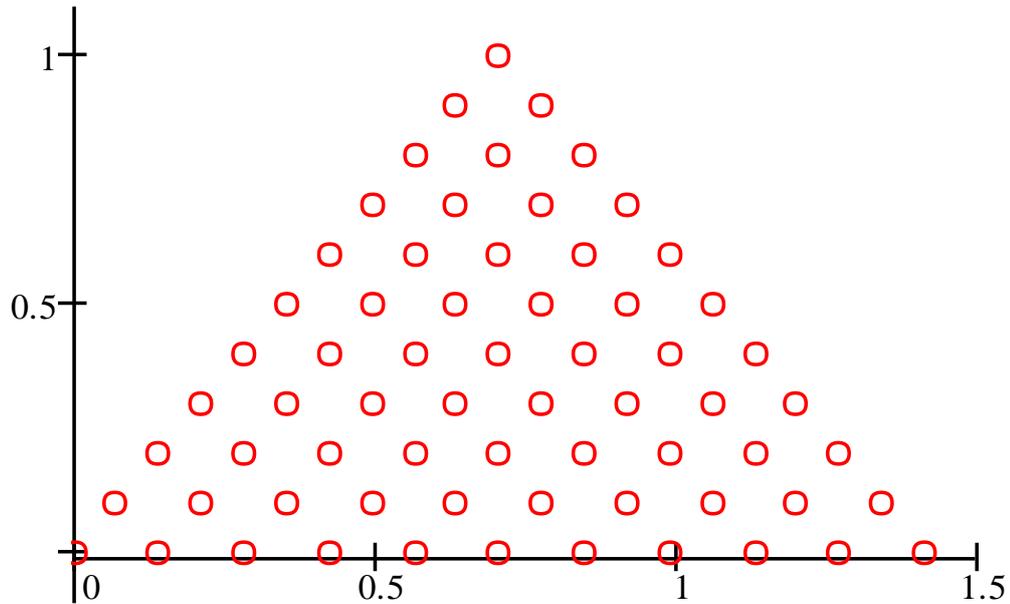


Рис. 5.1. Треугольник кодовых комбинаций для  $i = 3$

При  $i = 4$  число вариантов будет равно сумме вариантов химического состава с меньшим числом градаций, начиная с 3 и заканчивая  $n - 1$ :

$$N_4(n) = \sum_{i=3}^{n-1} \frac{i^2 - 3i + 2}{2} = \frac{n^3 - 6n^2 + 11n - 6}{6}.$$

При  $i = 5$  число вариантов будет равно сумме вариантов химического состава с меньшим числом градаций, начиная с 4 и заканчивая  $n - 1$ :

$$N_5(n) = \sum_{i=4}^{n-1} \frac{i^3 - 6i^2 + 11i - 6}{6} = \frac{n^4 - 10n^3 + 35n^2 - 50n + 24}{24}.$$

При  $i = k$  число вариантов будет равно сумме вариантов химического состава с меньшим числом градаций, начиная с  $k - 1$  и заканчивая  $n - 1$ :

$$N_k(n) = \sum_{i=k-1}^{n-1} N_{k-1}(i).$$

Вычислим накопленные суммы вектора  $\mathbf{x}$ :  $x_j = \sum_{t=j}^n x_t$ ,  $j = 0, \dots, n$ . В

таблице 5.1. показаны значения элемента  $x_k$ , которые соответствуют итоговому числу вариантов химического состава для некоторого начального количества компонентов в химическом маркере с некоторым числом градаций концентраций этих компонентов.

Таблица 5.1. Итоговое число вариантов химического состава ( $x_k$ ) для некоторого начального количества компонентов в химическом маркере с некоторым числом градаций концентраций этих компонентов.

<b>k</b>	<b>n</b>															
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>3</b>	0	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55	66	78	91	105	120
<b>4</b>	0	0	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220	286	364	455	560
<b>5</b>	0	0	0	1	5	15	35	70	126	210	330	495	715	1001	1365	1820
<b>6</b>	0	0	0	0	1	6	21	56	126	252	462	792	1287	2002	3003	4368
<b>7</b>	0	0	0	0	0	1	7	28	84	210	462	924	1716	3003	5005	8008
<b>8</b>	0	0	0	0	0	0	1	8	36	120	330	792	1716	3432	6435	11440
<b>9</b>	0	0	0	0	0	0	0	1	9	45	165	495	1287	3003	6435	12870
<b>10</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	1	10	55	220	715	2002	5005	11440
<b>11</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	11	66	286	1001	3003	8008
<b>12</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	12	78	364	1365	4368
<b>13</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	13	91	455	1820
<b>14</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	14	105	560
<b>15</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	15	120
<b>16</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	16
<b>17</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

### Кодирование химического состава

Для кодировки будем использовать  $k$ -значное  $(n - k + 1)$ -ичное кодовое слово вида  $(t_1, t_2, \dots, t_k)$ , где  $t_i$  – элемент, отвечающий за  $i$ -ый ингредиент. Все

элементы, кроме первого последовательно зависимы, поэтому процесс кодирования следует выполнять по схеме:

1.  $t_1$  выбирается произвольно в диапазоне от 1 до  $n - k + 1$  включительно;
2.  $t_2$  выбирается произвольно в диапазоне от 1 до  $n - 1 - t_1$  включительно;
3.  $t_3$  выбирается произвольно в диапазоне от 1 до  $n - 1 - t_1 - t_2$  включительно;
4. и т.д.
5.  $t_k$  определяется однозначно по формуле  $n - \sum_{i=1}^{k-1} t_i$ .

**Пример 1:**  $k = 2, n = 10$ .

Кодовые слова:

(1,9); (2,8); (3,7); (4,6); (5,5); (6,4); (7,3); (8,2); (9,1).

**Пример 2:**  $k = 3, n = 10$ .

Кодовые слова:

(1,1,8); (1,2,7); (1,3,6); (1,4,5); (1,5,4); (1,6,3); (1,7,2); (1,8,1);  
 (2,1,7); (2,2,6); (2,3,5); (2,4,4); (2,5,3); (2,6,2); (2,7,1);  
 (3,1,6); (3,2,5); (3,3,4); (3,4,3); (3,5,2); (3,6,1);  
 (4,1,5); (4,2,4); (4,3,3); (4,4,2); (4,5,1);  
 (5,1,4); (5,2,3); (5,3,2); (5,4,1);  
 (6,1,3); (6,2,2); (6,3,1);  
 (7,1,2); (7,2,1);  
 (8,1,1).

### Рецептура химического маркера

Для определения долей компонентов, составляющих химический маркер, следует поделить элементы кодового слова на  $n$ :

$$(p_1, p_2, \dots, p_k) = \left( \frac{t_1}{n}, \frac{t_2}{n}, \dots, \frac{t_k}{n} \right).$$

Для приготовления  $v$  единиц (литров, кг, и т.п.) химического маркера

следует взять  $v_i = p_i \cdot v = \frac{t_i \cdot v}{n}$  единиц (литров, кг, и т.п.) соответствующих

компонентов, при этом  $\sum_{i=1}^k v_i = v$ .

### Декодирование химического маркера

Полученный в результате анализа вектор  $(p_1, p_2, \dots, p_k)$  следует умножить на  $n$ , чтобы получить кодовое слово маркера:

$$(t_1, t_2, \dots, t_k) = (p_1 \cdot n, p_2 \cdot n, \dots, p_k \cdot n).$$

### Погрешность изготовления химического маркера

Пусть при изготовлении химического маркера абсолютная погрешность составляет  $\Delta$ . Вместо химического маркера состава  $(v_1, v_2, \dots, v_k)$  получен химический маркер состава  $(v'_1, v'_2, \dots, v'_k)$ , где  $v'_i = v_i + \Delta_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ). Таким образом, общее количество приготовленного маркера:

$$v' = v + \sum_{i=1}^k \Delta_i,$$

а доли составляющих веществ будут:  $p'_i = \frac{v_i + \Delta_i}{v'}$ .

Оценим  $\Delta p_i = |p_i - p'_i|$

$$\begin{aligned} \left| \frac{v_i}{v} - \frac{v_i + \Delta_i}{v + \sum_{i=1}^k \Delta_i} \right| &= \frac{\left| v_i \sum_{i=1}^k \Delta_i - \Delta_i v \right|}{v \left( v + \sum_{i=1}^k \Delta_i \right)} \leq \frac{\left| \sum_{i=1}^k \Delta_i - \Delta_i \right|}{v + \sum_{i=1}^k \Delta_i} \leq \\ &\leq \frac{(k-1)\Delta}{v + \sum_{i=1}^k \Delta_i} \leq \frac{(k-1)\Delta}{v - k\Delta}. \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда } n \leq \frac{v - k\Delta}{(k - 1)\Delta}.$$

### **Погрешность определения компонентов химического маркера**

Пусть при определении компонентов химического маркера относительная погрешность составляет  $\delta$ . Вместо  $\sum_{i=1}^k p_i = 1$ , будет определена  $\sum_{i=1}^k p'_i = 1 + \delta$ .

$$\text{Оценим } \delta p_i = \frac{|p_i - p'_i|}{p_i}.$$

Рассмотрим разность  $\sum_{i=1}^k (p_i - p'_i) = \delta$ .

$$\delta = \left| \sum_{i=1}^k (p_i - p'_i) \right| \leq \sum_{i=1}^k |p_i - p'_i| \leq \sum_{i=1}^k \frac{|p_i - p'_i|}{p_i}.$$

### **Практические рекомендации к технологии химической маркировки**

Для увеличения вариативности количественного состава химического маркера в расчетах необходимо оперировать отношениями аналитических сигналов индивидуальных компонентов, а не их абсолютными концентрациями, что также позволит сравнивать химические маркеры по количественному составу без применения стандартных образцов всех определяемых компонентов.

Для получения максимального числа вариантов количественного химического состава концентрационного химического маркера необходимо выбрать нижнюю и верхнюю границы относительных концентраций его компонентов, а также минимальный размер шага относительных концентраций каждого компонента в маркере. Предел обнаружения химического маркера определяется пределом обнаружения компонента с наибольшим пределом обнаружения и с учетом его содержания в смеси. Нижняя граница концентрации компонента концентрационного химического маркера равна произведению его предела определения (для выбранного метода анализа) на максимальную степень разбавления маркера в ходе его введения в объект маркировки. Верхнюю границу

концентрации компонента можно найти путем вычитания из единицы нижних границ концентраций всех прочих компонентов. Минимальный размер шага относительных концентраций каждого компонента в маркере будет равняться двукратной сумме погрешностей изготовления химического маркера и определения его индивидуальных компонентов.

На примере газохроматографического контроля модельной смеси, представляющей собой гексановый раствор с одинаковыми концентрациями 4-х последовательных линейных гомологов метана (генэйкозан, докозан, трикозан и тетракозан), было изучено влияние концентрации углеводородов в хроматографируемом растворе на среднюю ошибку их определения ( $n=9$ ) в абсолютных и относительных величинах (рис. 5.2). При этом были доказаны основные преимущества использования в криминалистической идентификации относительных концентраций сравниваемых компонентов, заключающиеся в расширении диапазона определяемых концентраций и значительном уменьшении ошибки определения. В итоге оба этих преимущества позволяют для одного и того же метода контроля в несколько раз понизить минимальную ширину шага концентраций компонентов химического маркера и, как следствие, увеличить его вариативность.

Компоненты маркера должны быть инертными по отношению к объекту маркировки и в процессе эксплуатации не изменять свой качественный и количественный состав. Основой концентрационного химического маркера должна являться смесь соединений с близкими физико-химическими свойствами, такими как последовательные представители гомологических рядов органических соединений. Отличие на одну или несколько метильных или метиленовых групп чаще всего является достаточным для изменения положения соответствующего аналитического сигнала в приемлемом диапазоне. При этом свойства индивидуальных соединений остаются достаточно близкими, что способствует их физической совместимости друг с другом и затрудняет выделение таких индивидуальных веществ из смесей.

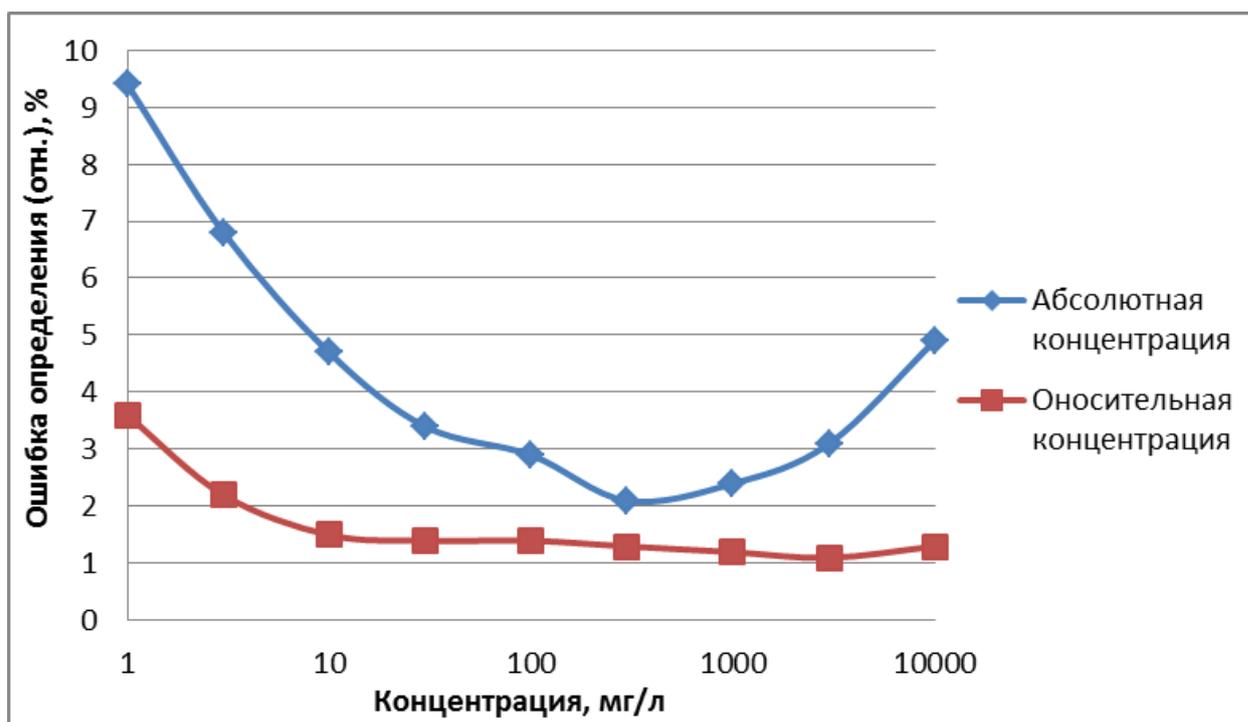


Рис. 5.2. Зависимость ошибки определения ( $n=9$ ) в абсолютных и относительных величинах от концентрации гексанового раствора генэйкозана ( $n-C_{21}$ ) и докозана ( $n-C_{22}$ ) углеводородов в хроматографируемом растворе.

Далее, на примере гомологов углеводородов и фталеиновых красителей, будет подробно изложена технология химической маркировки, основанная как на качественной, так и на количественной составляющих, характеризующих химический состав смесей веществ.

## 5.2. Получение углеводородных химических маркеров для идентификации наркотических средств и нефтепродуктов

Исходя из того, что известные химические маркеры, способы их применения и обнаружения имеют определенные недостатки, появилась необходимость в разработке нового типа химического маркера с более совершенными свойствами. При этом были учтены результаты ранее описанных исследований по изучению идентификационных свойств нефтепродуктов.

На первом этапе разработки нового химического маркера были определены требования, которым он должен был отвечать:

- маркер должен нести в себе индивидуализирующую информацию, достаточную для его категоричной идентификации и исключающую ошибочный вывод;

- идентификационные свойства маркера должны быть устойчивыми к действию окружающей среды в течение продолжительного времени;

- индивидуализирующие признаки маркера должны быть уникальны и вызывать значительные трудности при их копировании или имитации;

- химический маркер должен обладать большим количеством вариантов индивидуализирующих признаков (мультивариантность), что позволило бы в необходимых случаях производить смену маркера, а также различать маркировку между собой;

- маркер должен иметь максимально простой способ получения и не требовать для этого наличия редких материалов, веществ, а также уникального оборудования;

- химический маркер должен не иметь токсичных свойств;

- маркер должен легко и надежно выявляться в лабораторных условиях, но исключать возможность его обнаружения в «бытовых условиях», а также при отсутствии информации о примененном способе химической маркировки объекта;

- химический маркер должен показывать свою эффективность в возможно меньших количествах, что облегчит его скрытое применение и не позволит ему значительно изменять свойства маркируемого объекта.

Среди известных способов химической маркировки материалов, веществ и изделий не нашлось таких, которые отвечали бы всему кругу поставленных требований. Так, химические маркеры выявляемые визуально, основными преимуществами которых являются наглядность и экспрессность в использовании, легко обнаруживаются в «бытовых» условиях и имитируются другими веществами с подобными свойствами. Они не обладают мультивариантностью, сложны в производстве, а их действие на организм человека чаще всего не изучено. Для химических маркеров, выявляемых физико-химическими методами анализа, как правило характерно отсутствие наглядности

и экспрессности в использовании. Кроме этого основными недостатками химических маркеров, выявляемых физико-химическими методами анализа, обычно являются: возможность копирования химической маркировки при наличии информации о ней, отсутствие многообразия индивидуализирующих признаков, сложность получения большинства маркеров и необходимость использования редких веществ, а также применения сложнейшего аналитического оборудования для их обнаружения и идентификации.

Рассмотрение известных способов идентификации источников происхождения и сравнительного физико-химического исследования материалов, веществ и изделий показало, что перечисленным требованиям более всего отвечают распространенные в быту и технике смеси органических соединений, представляющие собой гомологические ряды. При этом наибольший интерес представляют смеси членов гомологического ряда предельных углеводородов нормального строения, в частности его высококипящие представители. Одним из основных веществ данного типа является парафин нефтяной различных марок. Как известно, парафин представляет собой смесь углеводородов метанового ряда нормального строения с 18-35 атомами углерода в молекуле (далее  $n-C_n$ , где  $n$  - количество атомов углерода в молекуле нормального предельного углеводорода). Кроме этого в парафине имеется некоторое количество углеводородов с ароматическим или нафтеновым ядром в молекуле. Парафин - вещество белого цвета, кристаллического строения, температура его плавления 50-55 °С, молекулярная масса 300-450.

Для качественного и количественного анализа парафинов и подобных ему нефтепродуктов хорошо подходит метод капиллярной газовой хроматографии. Этот метод анализа позволяет изучать количественное распределение в парафине не только алканов нормального строения, для идентификации которых не вызывает больших трудностей, но и других углеводородов, наличие и содержание которых в целях сравнительного исследования возможно рассматривать без их химической идентификации. Распределение нормальных алканов в парафине является достаточно характерным признаком для нефтепродукта данного вида и

объясняется получением его из дистиллятного сырья, источником которого, в свою очередь, являются смеси нефтей различных месторождений. Оценка относительного содержания нормальных предельных углеводородов в нефтепродуктах преследует в криминалистическом исследовании диагностические цели, для чего применяется метод капиллярной газовой хроматографии. В качестве его идентификационного признака, кроме относительного содержания нормальных предельных углеводородов, используют и относительное содержание других углеводородов, которые элюируются при хроматографировании между пиками нормальных предельных углеводородов, что достаточно полно характеризует молекулярный состав нефтепродукта.

При этом интересным свойством является то, что распределение молекулярного состава нефти и нефтепродуктов подчиняется вероятностным закономерностям. Распределение компонентов нефти и нефтепродуктов по температурам кипения напоминает нормальное распределение Гаусса (рис. 5.3) с преобладающим содержанием компонентов со средними температурами кипения и пониженным содержанием компонентов в области начала и конца выкипания нефтепродукта.

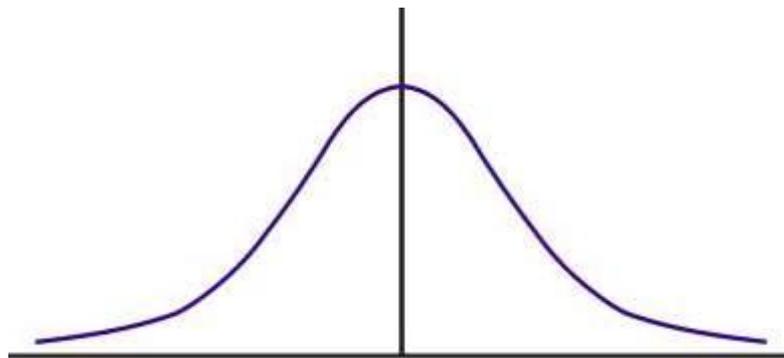


Рис. 5.3. Форма кривой нормального распределения Гаусса.

В частности для парафина это выглядит так (рис. 5.4): содержание нормального предельного углеводорода в парафине начиная с углеводорода с наименее короткой углеродной цепочкой (в зависимости от сорта парафина это C18 - C20), сначала повышается, а по достижении максимума в середине фракции (C23 - C27), начинает снижаться (заканчивая C34 - C36).

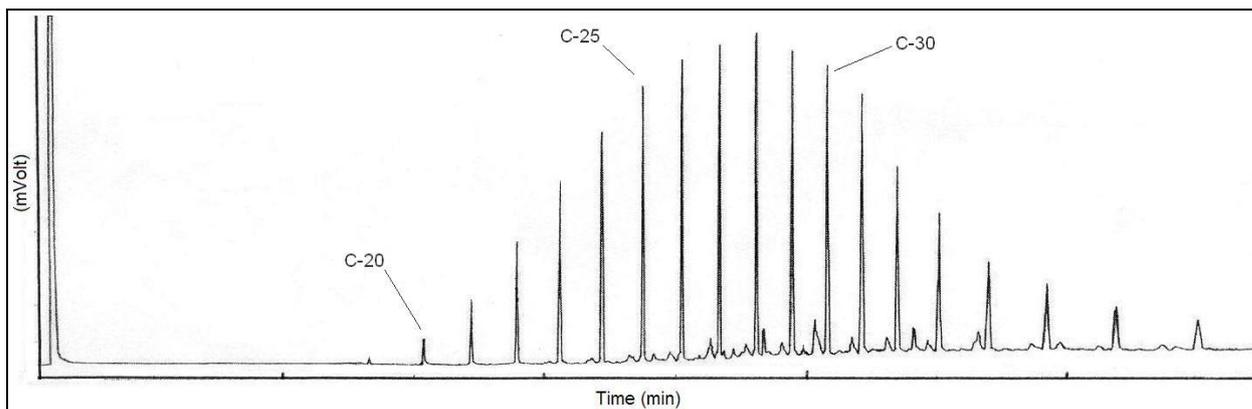


Рис.5.4. Типичная хроматограмма нефтяного парафина.

Знаками C-20, C-25, C-30 и C-35 на хроматограмме выборочно обозначены хроматографические пики индивидуальных нормальных алканов с числом углеродных атомов в молекуле 20, 25, 30 и 35 соответственно.

Количественное содержание индивидуальных нормальных алканов в нефтепродукте является набором его индивидуализирующих признаков, достаточным для решения вопроса о возможной общности источника происхождения сравниваемых объектов. Усиление значимости этих индивидуализирующих признаков можно быть достигнуто путем нарушения типичного их распределения путем создания «искусственных аномалий». Парафины такого состава возможно получать добавлением к исходному парафину одного или нескольких индивидуальных нормальных предельных углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле от 21 до 33, осуществляя при этом контроль методом капиллярной газовой хроматографии и доводя их содержание в парафине до заданной величины (необходимо, чтобы содержание выбранного нормального предельного углеводорода  $C_n$  превышало в 1,5-2 раза содержание "рядом стоящего" нормального предельного углеводорода ( $C_{n-1}$  или  $C_{n+1}$ ) с наибольшим содержанием). При этом процесс добавления индивидуального углеводорода к парафину должен проводиться в растворе (например гексановом), т.к. в результате должна быть достигнута максимальная гомогенность полученного маркера по качественному и количественному составу. При смешении исходных компонентов в расплаве, будет очень трудно достичь

аналогичной степени равномерности состава маркера. На практике в качестве добавок к парафину предлагается использовать 12-15 индивидуальных нормальных предельных углеводородов или их различные сочетания, что позволяет готовить на их основе большое количество парафинов с атипичным индивидуальным составом (рис. 5.5). Парафин такого состава будет отличаться своей атипичностью и исключительной индивидуальностью, т.к. в быту и технике нефтепродукты с таким распределением углеводородов не применяются и промышленностью не производятся. Тем более что, при практическом подтверждении факта химической маркировки таким парафином, производится оценка относительного содержания в нем всех нормальных алканов.

При использовании для изготовления маркера 12-ти индивидуальных нормальных алканов и рассматривая их содержание в парафине только как “нормальное” (типичное) или как “повышенное” (атипичное), теоретически возможно получить 4096 вариантов парафина различного состава. Тем более что замена исходного парафина (с другим распределением углеводородов) позволит заново использовать комбинации n-алканов с атипичным содержанием.

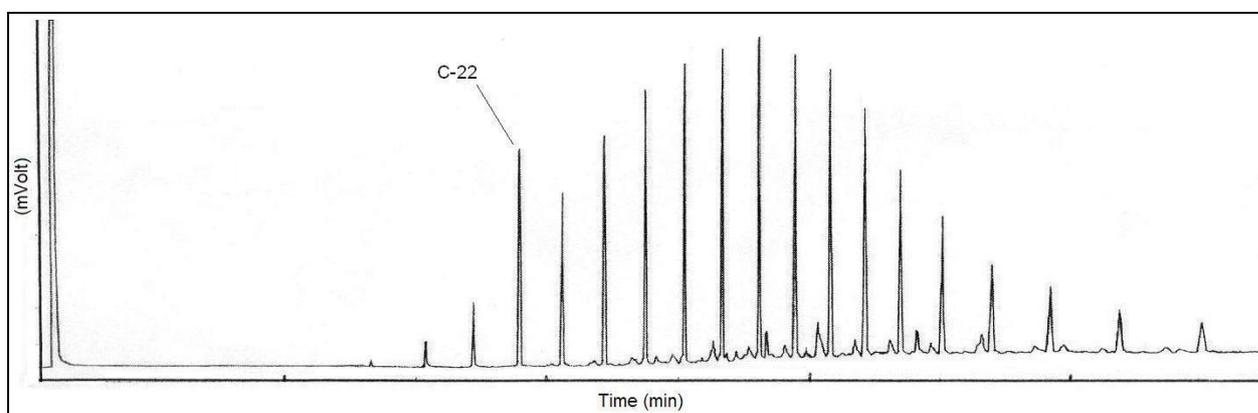


Рис. 5.5. Хроматограмма парафина с аномальным содержанием докозана (н-С<sub>22</sub>).

На разработанный новый тип химического маркера был получен патент РФ на изобретение «Химический маркер» №2199574 от 27.02.2003 г. с приоритетом от 06.06.2001 г.

После разработки нового химического маркера, определялись возможности его практического применения, а также проводилась его адаптация под конкретные объекты маркировки.

### **5.2.1. Получение химического маркера для контроля героина, методика подготовки пробы и методика идентификации маркированного героина**

Одним из наиболее распространенных и опасных наркотических средств в настоящее время является героин (диацетилморфин). Необходимость химической маркировки этого наркотика связана с несколькими обстоятельствами. Применяющиеся сегодня методики по физико-химической идентификации производителя героина позволяют получить вывод с вероятной формулировкой. Такие результаты далеко не полностью отвечают интересам суда. Тем более что правоохранительные органы для выявления нелегальных каналов поставок наркотиков проводят операции «контролируемых поставок», а современные средства скрытой химической маркировки позволяют маркировать только упаковку наркотического средства, но не саму массу наркотика. Как правило, при очередной расфасовке героина, первоначальная упаковка безвозвратно утрачивается вместе со следами примененной ее химической маркировки.

При разработке способа химической маркировки героина были учтены свойства этого наркотического средства. Типичные образцы героина, изъятого оперативными подразделениями МВД и ФСКН РФ в период с 1997 г. по 2015 г. из нелегального оборота на территории Ханты-Мансийского автономного округа, представляют собой сыпучие порошки различной степени измельчения, часто с включениями глыбок твердого хрупкого вещества неправильной формы максимальными размерами 10x10x10 мм. Цвет вещества может быть от белого до светло-коричневого, но чаще всего представляет собой светло-бежевый порошок с включениями более крупных частиц бежевого цвета. По химическому составу образцы нелегального героина представляют собой многокомпонентные смеси.

Содержание героина (диацетилморфина) обычно составляет от 1% до 10%, но может понижаться и до 0,1 %. В очень редких случаях содержание героина в изъятых объектах достигает 80 %. Типичное содержание сопутствующих наркотически активных компонентов (относительно диацетилморфина): 6-моноацетилморфин – от 10% до 20%, ацетилкодеин – от 7% до 15%. Кроме этого, практически во всех случаях, в качестве инертного наполнителя в криминальных образцах героина присутствуют углеводы. Обычно это лактоза или сахароза, реже глюкоза. Не редко в криминальном героине встречаются фармакологически-активные добавки: димедрол, новокаин, аспирин, анальгин, парацетамол, диазепам, хлорохин, циклобарбитал и др. Начиная в 2001 года во многих образцах героина присутствует кофеин в количествах, соизмеримых с содержанием в наркотическом средстве основного наркотически активного компонента. Кроме этого имеются многочисленные образцы, в которых имеются добавки фенobarбитала, декстраметорфана и декстрапропoxифена.

В результате изучения свойств маркируемого объекта был разработан способ химической маркировки криминальных образцов героина, а также методика обнаружения и идентификации маркированного наркотика.

На первой стадии изготовления нового химического маркера проводили аналитическое исследование основных исходных материалов и веществ инструментальными методами. Исходными компонентами нашего маркера являются: парафин технический марки «Г», индивидуальные алканы нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от 20 до 33 (в данном конкретном случае это докозан с числом атомов углерода в молекуле равном 22 и тетракозан с числом атомов углерода в молекуле равном 24), а также силикагель марки АСК.

Парафин и индивидуальные предельные углеводороды нормального строения (докозан и тетракозан) исследовали методом газо-жидкостной хроматографии в виде гексановых растворов (парафин с концентрацией 10,0 мг/мл, докозан и тетракозан с концентрацией 1,0 мг/мл) в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы. При этом докозан и тетракозан

использовали в качестве стандартных образцов для установления компонентного углеводородного состава парафина.

Силикагель исследовали методами оптической микроскопии и ИК-спектрометрии в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы. В результате хроматографического исследования докозана и тетракозана установлено, что на хроматограммах они выходят в виде интенсивных единичных хроматографических пиков «правильной» формы с определенными временами удерживания. При этом хроматографический пик тетракозана выходит позже хроматографического пика докозана, что согласуется с существующими положениями теории хроматографических процессов. Полученная хроматограмма исходного парафина представлена на рис. 5.6. Опираясь на результаты анализа докозана и тетракозана, была расшифрована хроматограмма исходного парафина путем последовательного отсчета хроматографических пиков гомологов алканов нормального строения относительно идентифицированных пиков докозана и тетракозана.

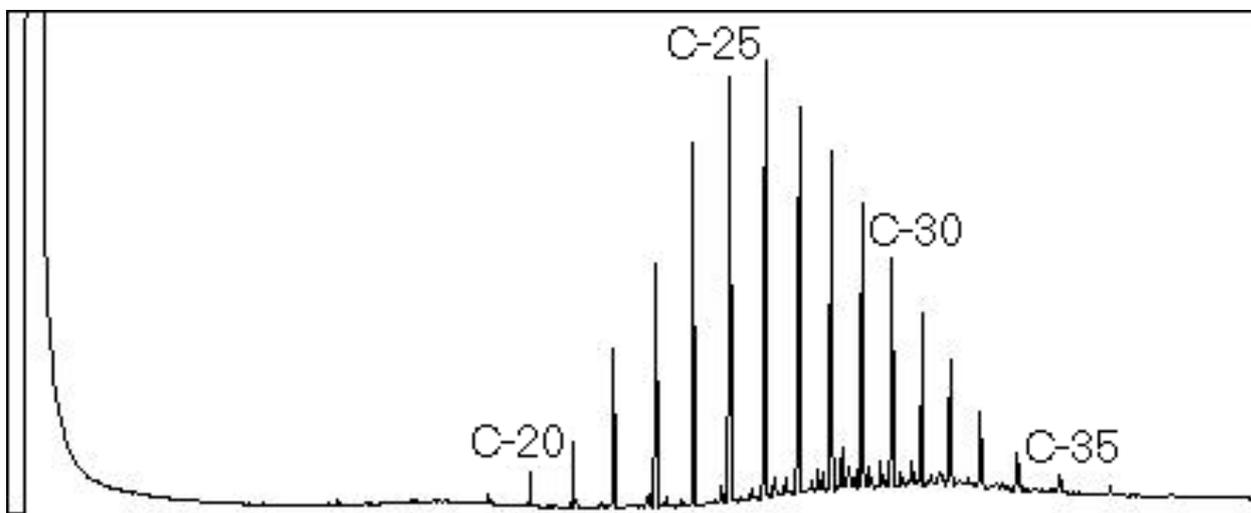


Рис. 5.6. Хроматограмма гексанового раствора исходного парафина.

Кроме этого было рассчитано относительное содержание индивидуальных нормальных предельных углеводородов с числом углеродных атомов от 19 до 35

и их доверительные интервалы по результатам параллельных анализов (таблица 5.2).

В результате исследования исходного силикагеля в поле зрения оптического микроскопа установлено, что его частицы имеют максимальные линейные размеры до 0,8 мм и обладают характерным внешним видом – белые или бесцветные твердые стекловидные частицы неправильной формы с ровной глянцевой поверхностью и сглаженными гранями (рис. 5.7).

Таблица 5.2. Относительное содержание (С,%) в исходном парафине алканов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле (n).

n	С, %	n	С, %	n	С, %
19	0,16 ± 0,01	25	12,38 ± 0,51	31	5,05 ± 0,16
20	0,95 ± 0,03	26	12,74 ± 0,46	32	3,79 ± 0,12
21	1,89 ± 0,06	27	11,56 ± 0,37	33	2,21 ± 0,07
22	4,73 ± 0,17	28	10,10 ± 0,35	34	1,10 ± 0,03
23	7,26 ± 0,26	29	8,42 ± 0,38	35	0,31 ± 0,01
24	10,73 ± 0,36	30	6,62 ± 0,23		

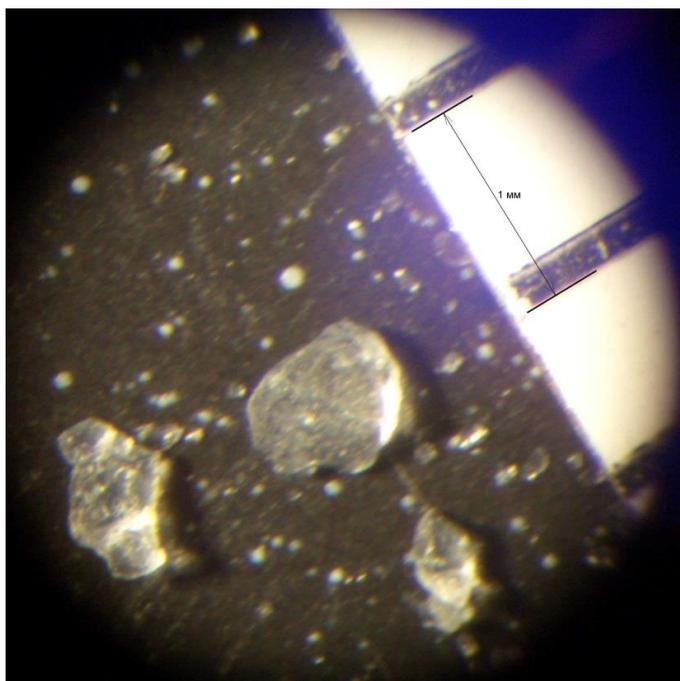


Рис. 5.7. Частицы силикагеля в поле зрения микроскопа (увел. 32 крат).

В результате исследования исходного силикагеля методом ИК-спектрометрии, был получен его ИК-спектр, представленный на рис.5.8. В полученном спектре исходного силикагеля наблюдаются три основных полосы поглощения, характерных для различных модификаций диоксида кремния:  $1100\text{ см}^{-1}$  – широкая интенсивная полоса с интенсивным «плечом» при  $1190\text{ см}^{-1}$  и малоинтенсивным «плечом» при  $990\text{ см}^{-1}$ ,  $810\text{ см}^{-1}$  – малоинтенсивная полоса,  $470\text{ см}^{-1}$  – полоса средней интенсивности.

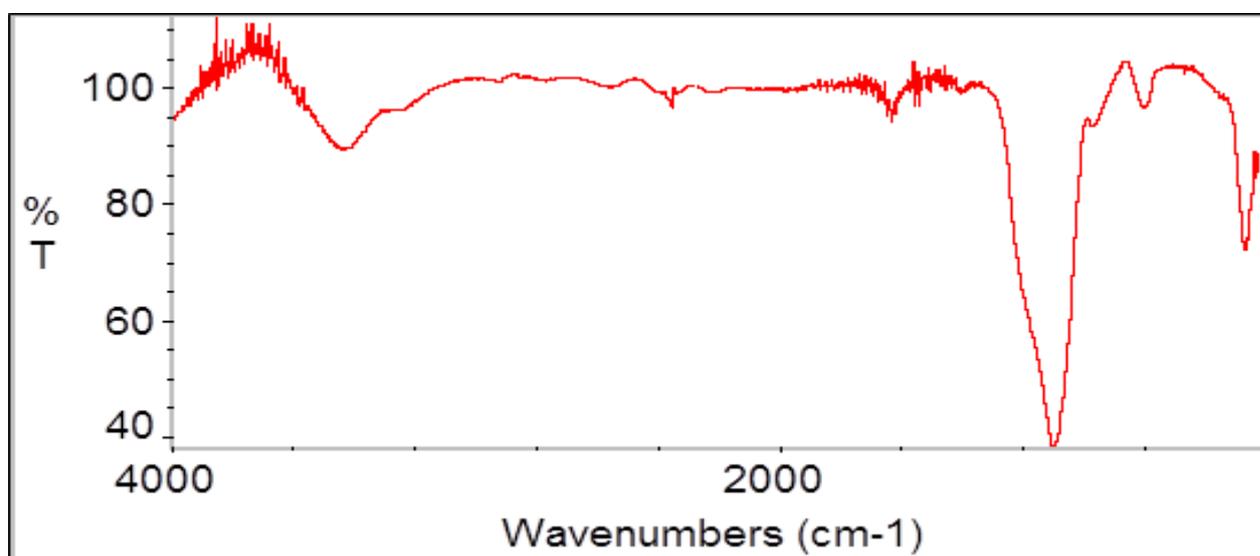


Рис. 5.8. ИК-спектр исходного силикагеля.

После получения аналитических характеристик основных исходных материалов и веществ проводилось непосредственное изготовление нового химического маркера. Для этого:

- 5,00 грамма парафина, 0,195 грамма докозана (н-С22) и 0,075 грамма тетракозана (н-С24) совместно растворяли в 75 мл гексана и интенсивно перемешивали полученный раствор в течение 5 минут;

- заливали полученным гексановым раствором 10,00 грамма активированного силикагеля, предварительно измельченного в фарфоровой ступке, после чего смесь интенсивно перемешивали в течение 5 минут;

- полученную суспензию распределяли тонким слоем (2 - 3 мм) в чашках Петри и просушивали в сушильном шкафу при температуре 35-40 °С в течение 2-х часов для полного удаления гексана;

- одну массовую часть сухих измельченных листьев черного чая марки «Майский чай» заливали 100 частями кипящей воды, настаивали 3-5 минут, отфильтровывали и охлаждали экстракт до комнатной температуры;

- для придания маркеру коричневатого оттенка, 4,0 мл полученного водного экстракта чая, порциями по 0,5 мл, вливали в полученный силикагель с нанесенными углеводородами, после чего смесь интенсивно перемешивали стеклянной палочкой, давая каждой порции экстракта чая полностью впитаться в частицы силикагеля.

В результате было получено 19,27 грамма внешне неоднородного порошка, частицы которого имеют различную форму, размеры (максимальным линейным размером до 0,5 мм) и цвет (от белого до светло-коричневого). Полученный химический маркер очень близок по внешнему виду к большинству криминальных образцов героина и при смешивании с ними не изменяет внешний вид маркируемого объекта. При этом роль маркирующего агента играет смесь парафина с индивидуальными нормальными предельными углеводородами. Силикагель выступает в роли носителя, а экстракт чая – тонера.

Для аналитического контроля состава полученный химический маркер также исследовали методами газо-жидкостной хроматографии, оптической микроскопии и ИК-спектроскопии. Для этого 20 мг маркера заливали 1,0 мл гексана и нагревали до начала кипения. Полученный гексановый экстракт отделяли декантацией от осадка и исследовали методом газо-жидкостной хроматографии в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы. Осадок от экстракции заливали 1,0 мл гексана, нагревали до начала кипения и отфильтровывали на бумажном фильтре, после чего промывали остаток на фильтре последовательно двумя порциями гексана объемом по 2,0 мл и двумя порциями метанола объемом по 2,0 мл. Полученный остаток, представляющий собой частицы силикагеля, после фильтрования переносили на часовое стекло и

высушивали в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 110 °С. Высушенные частицы рассматривали в поле зрения оптического микроскопа, после чего исследовали методом ИК-спектromетрии в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы.

В результате хроматографического исследования была получена хроматограмма изготовленного химического маркера, которая представлена на рис. 5.9. Далее было рассчитано относительное содержание нормальных предельных углеводородов, средние значения относительного содержания нормальных алканов и их доверительные интервалы по результатам трех параллельных анализов (таблица 5.3).

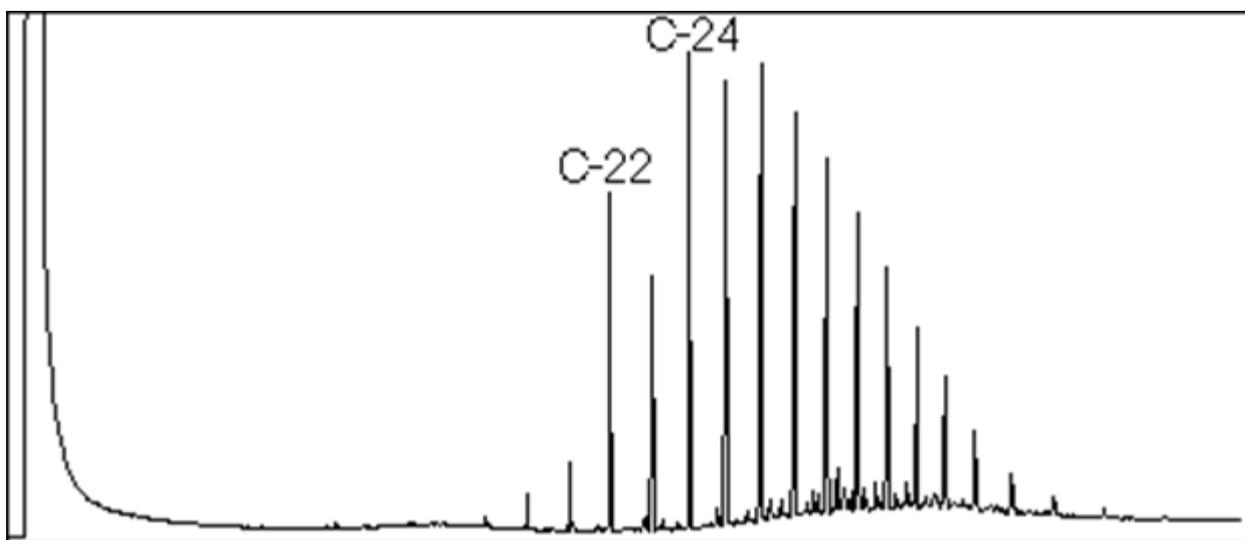


Рис. 5.9. Хроматограмма гексанового экстракта химического маркера с аномальным содержанием докозана (С-22) и тетракозана (С-24).

Опираясь на результаты анализа докозана и тетракозана, с учетом имеющейся хроматограммы исходного парафина, было установлено, что основными компонентами изготовленного химического маркера являются последовательные члены гомологического ряда предельных углеводородов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от 19 до 35.

Количественная обработка полученной хроматограммы показывает, что содержание нормальных предельных углеводородов в маркере (за исключением н-С22 и н-С24, которые имеют аномально-высокое содержание на общем фоне),

начиная с углеводорода с наименее короткой углеродной цепочкой (с н-С19 до н-С25), сначала повышается, а по достижении максимума в середине фракции (н-С26), начинает снижаться (с н-С27 до н-С35).

Таблица 5.3. Относительное содержание (С,%) в химическом маркере алканов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле (n).

n	С, %	n	С, %	n	С, %
19	0,15 ± 0,01	25	11,80 ± 0,35	31	4,72 ± 0,18
20	0,89 ± 0,03	26	12,09 ± 0,41	32	3,54 ± 0,11
21	1,77 ± 0,07	27	10,61 ± 0,36	33	2,06 ± 0,06
22	8,55 ± 0,40	28	9,44 ± 0,32	34	1,03 ± 0,03
23	6,78 ± 0,25	29	7,67 ± 0,27	35	0,29 ± 0,01
24	12,42 ± 0,54	30	6,19 ± 0,20		

Таким образом, распределение нормальных предельных углеводородов с числом атомов углерода в молекуле равном с 19 до 21, 23 и с 25 по 35, остается подобным исходному парафину. Но на общем фоне распределения углеводородов, на хроматограмме нашего маркера резко выделяются хроматографические пики докозана (н-С22) и тетракозана (н-С24), которые отличаются повышенной (аномальной) интенсивностью. Полученные данные о количественном углеводородном составе маркера, в части высокого содержания докозана и тетракозана, не совпадают с типичным распределением нормальных алканов в дистиллятных нефтепродуктах промышленного изготовления, которое сходно с распределением Гаусса.

Атипичность количественного углеводородного состава полученного маркера хорошо заметна при сравнении в графическом виде распределения нормальных алканов в исходном парафине и полученном продукте (рис. 5.10).

Результаты микроскопического и ИК-спектрометрического исследований маркера полностью совпадают с результатами аналогичных исследований исходного силикагеля, что позволяет говорить об отнесении остатка на фильтре к

частицам силикагеля, который кроме измельчения, не претерпел каких-либо значительных изменений.

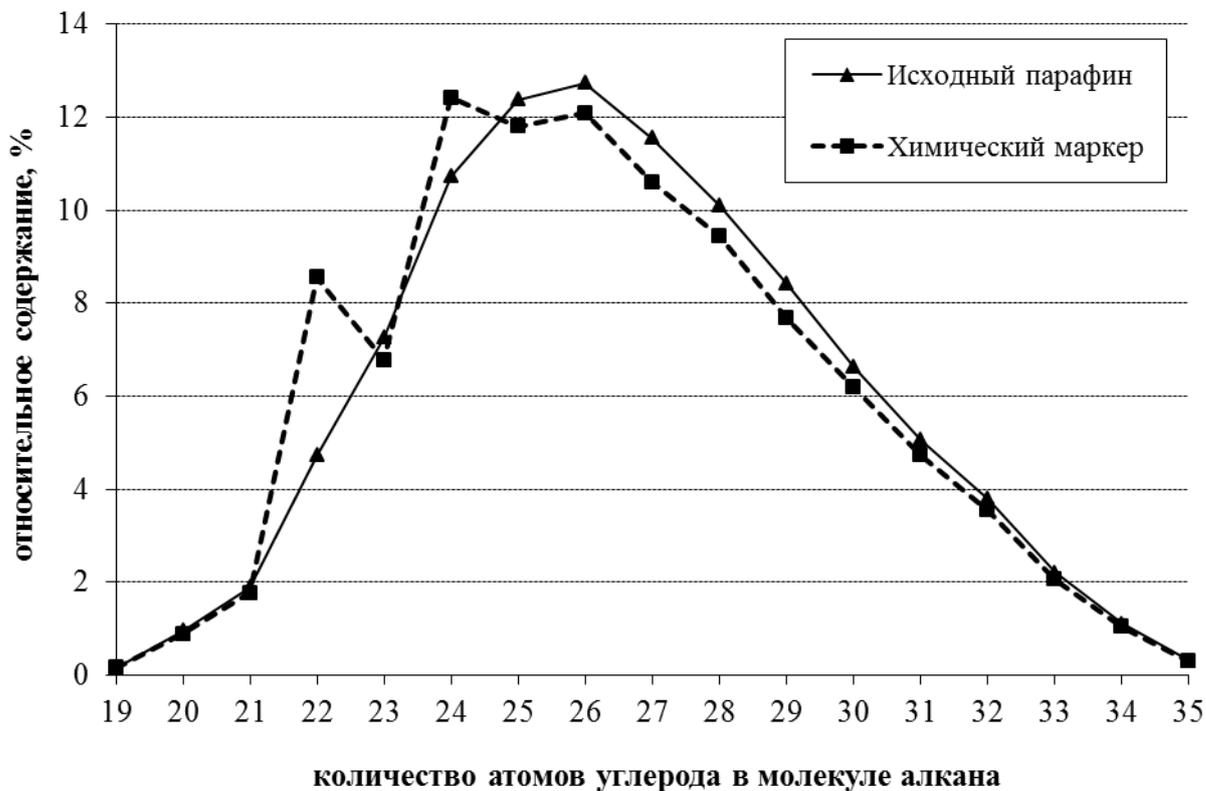


Рис. 5.10. Распределение нормальных алканов в исходном парафине и в полученном из него химическом маркере.

После изготовления химического маркера, проводилась серия экспериментов по маркировке пяти «криминальных» образцов героина (изъятых сотрудниками МВД РФ из незаконного оборота), характеристики которых указаны в экспериментальной части работы. Маркировку героина проводили по следующей методике:

- образец героина, массой 15,0 грамма помещался в пакет размером 150x220 мм, выполненный из бесцветной полиэтиленовой пленки; горловина пакета завязывалась и содержимое гомогенизировалось встряхиванием в течение 1 минуты;

- после гомогенизации, из каждого образца героина отбиралась контрольная проба массой по 3,0 грамма, которая исследовалась в дальнейшем

без каких-либо изменений для исключения влияния различных примесей героина на результаты идентификационного исследования;

- к оставшемуся в пакете образцу героина (массой 12,0 грамма) добавлялся изготовленный нами химический маркер в количестве 1,0% (массой 0,120 грамма), после чего горловина пакета завязывалась и содержимое гомогенизировалось встряхиванием в течение 1 минуты.

На данном этапе маркировку образцов героина считали законченной и переходили к исследованию маркированных и контрольных образцов героина с целью обнаружения химического маркера и его идентификации. Данное исследование проводилось в три этапа, которые отличались друг от друга только временем хранения маркированных и контрольных образцов героина. Для этого каждый маркированный и контрольный образцы героина разделялся на три равные части и помещался для хранения в отдельные стеклянные бюксы с притертыми крышками. Хранение образцов героина, а также примененного химического маркера осуществлялось в сухом отапливаемом затемненном помещении при температуре 18-23 °С и относительной влажности воздуха не более 75%. Первый этап исследования проводился после 10 суток хранения, второй этап – после 60 суток хранения, третий этап – после одного года хранения. При осуществлении каждого этапа исследования, параллельно проводился анализ образца примененного химического маркера по аналогии с аналитическим контролем состава маркера при его изготовлении.

Для обнаружения и идентификации химического маркера в исследуемых и контрольных образцах героина, анализ проводился по следующей методике:

- исследуемый образец измельчался в фарфоровой ступке, гомогенизировался встряхиванием в стеклянном бюксе закрытом притертой крышкой в течение одной минуты, после чего отбиралась проба образца массой 0,100 грамма;

- полученная проба заливалась 3,0 мл 1,0 %-ого водного раствора соляной кислоты, нагревалась до 40 °С и выдерживалась при этой температуре 20 минут при периодическом перемешивании, после чего смесь отфильтровывалась;

остаток на фильтре промывался тремя порциями 1,0 %-ого водного раствора соляной кислоты объемом по 3,0 мл, предварительно нагретого до 40 °С;

- промытый остаток на фильтре подсушивался при 40-45 °С около 30 минут, заливался 50 мкл гексана и смесь нагревалась до начала кипения;

- полученный гексановый экстракт исследовался методом газо-жидкостной хроматографии в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы;

- после хроматографического исследования остаток заливался 0,1 мл гексана, нагревался до начала кипения и отфильтровывался, после чего остаток на фильтре промывался последовательно двумя порциями гексана объемом по 0,3 мл и двумя порциями метанола объемом по 0,3 мл. Полученный остаток переносился на часовое стекло и высушивался в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 110 °С. Высушенные частицы рассматривались в поле зрения оптического микроскопа (рис. 5.11), после чего исследовались методом ИК-спектрометрии в условиях, подробно описанных в экспериментальной части работы.

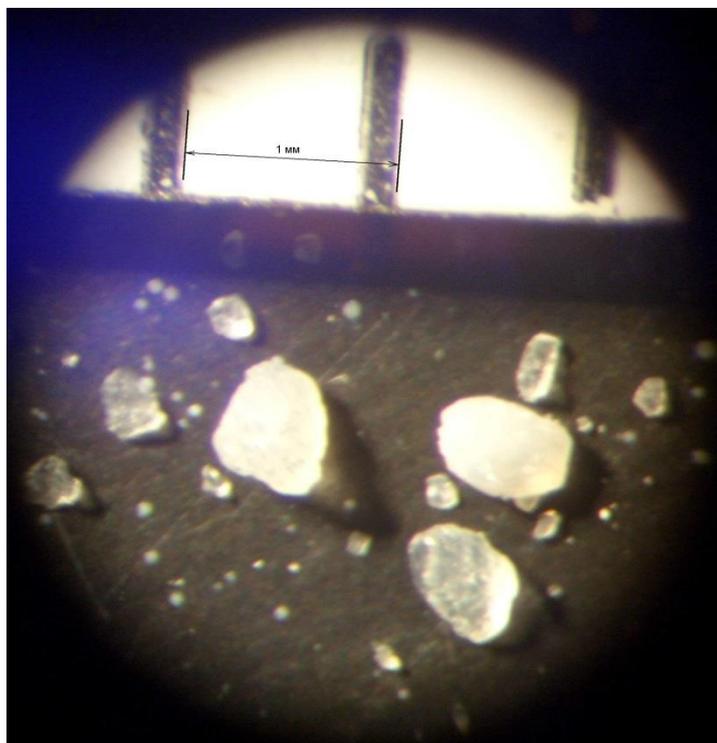


Рис. 5.11. Частицы силикагеля в поле зрения микроскопа (увел. 32 крат), на которых обнаружен химический маркер.

В результате хроматографического исследования были получены следующие хроматограммы: контрольных (немаркированных) образцов героина, маркированных образцов героина и образцов примененного химического маркера с различными сроками хранения. При этом во всех контрольных образцах героина с различными сроками хранения не обнаружены нормальные алканы с числом атомов углерода в молекуле с 19 до 35, а также другие соединения, времена удерживания которых совпадают с указанными углеводородами и которые могли бы оказывать мешающее влияние при определении относительного углеводородного состава маркированных образцов.

Затем были расшифрованы хроматограммы гексановых экстрактов примененного химического маркера и образцов маркированного героина. В результате было обнаружено, что хроматограммы маркированного героина имеют вид, аналогичный как между собой, так и с хроматограммой примененного химического маркера (рис. 5.8). Установлено, что компонентами маркированного героина являются последовательные члены гомологического ряда предельных углеводородов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от 19 до 35, отличающиеся от промышленных парафинов аномальностью количественного содержания докозана и тетракозана. Далее были рассчитаны относительные содержания нормальных алканов с числом углеродных атомов в молекуле от 19 до 35, определены средние значения относительных содержаний нормальных алканов (С,%) и рассчитаны их доверительные интервалы по результатам трех параллельных анализов. При сравнении полученных количественных показателей, одинаковыми считались такие величины, доверительные интервалы средних значений которых перекрывались.

В результате проведенной серии анализов обнаружено, что относительное содержание индивидуальных нормальных алканов в пяти образцах маркированного героина и примененном маркере является одинаковым. Данные показатели остаются одинаковыми в пределах каждой серии анализов с периодами хранения образцов 10 суток, 60 суток и 1 год, а также между этими сериями. В таблицах 5.4, 5.5 и 5.6 приводятся результаты хроматографического

анализа примененного химического маркера и пяти образцов маркированного героина после 10 суток, 60 суток и 1 года хранения.

Таблица 5.4. Относительное содержание нормальных алканов (С,%) с числом атомов углерода в молекуле (n) в примененном химическом маркере (ХМ) и в образцах маркированного героина (Обр.№) после 10 суток хранения.

n	С (%) в объекте исследования					
	ХМ	Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4	Обр.5
19	0,15±0,01	0,15±0,01	0,16±0,01	0,16±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
20	0,88±0,03	0,85±0,04	0,90±0,03	0,88±0,03	0,91±0,04	0,87±0,03
21	1,80±0,07	1,85±0,08	1,80±0,07	1,73±0,06	1,75±0,07	1,83±0,07
22	8,52±0,39	8,03±0,40	8,38±0,41	8,50±0,43	7,87±0,38	8,00±0,41
23	6,76±0,25	7,07±0,29	6,98±0,29	7,09±0,31	7,22±0,34	6,79±0,28
24	12,39±0,54	13,20±0,61	12,88±0,57	12,52±0,55	12,38±0,51	13,17±0,60
25	11,76±0,38	11,16±0,36	11,40±0,41	11,23±0,39	11,59±0,43	11,83±0,45
26	12,15±0,41	12,38±0,43	11,82±0,42	12,60±0,46	11,85±0,41	11,69±0,39
27	10,61±0,38	10,56±0,38	10,86±0,39	10,37±0,36	11,09±0,41	10,97±0,41
28	9,41±0,35	9,09±0,33	9,55±0,37	9,10±0,34	9,40±0,35	8,93±0,31
29	7,71±0,29	7,98±0,30	7,55±0,25	8,03±0,31	7,85±0,28	7,70±0,27
30	6,17±0,23	6,30±0,24	5,91±0,20	5,99±0,21	6,01±0,20	6,32±0,25
31	4,76±0,16	4,69±0,16	4,80±0,18	4,99±0,20	4,93±0,18	4,89±0,18
32	3,51±0,11	3,35±0,10	3,55±0,13	3,40±0,14	3,50±0,12	3,37±0,11
33	2,08±0,07	2,05±0,06	2,14±0,07	2,10±0,06	2,15±0,08	2,14±0,07
34	1,05±0,03	1,01±0,04	1,04±0,03	1,02±0,04	1,07±0,04	1,07±0,04
35	0,29±0,01	0,28±0,01	0,28±0,01	0,29±0,01	0,28±0,01	0,28±0,01

Результаты микроскопического и ИК-спектрометрического исследований примененного химического маркера и пяти образцов маркированного героина с периодами хранения образцов 10 суток, 60 суток и 1 год, полностью совпадают с

результатами аналогичных исследований исходного силикагеля, что позволяет говорить об отнесении остатка на фильтре к частицам силикагеля.

Таблица 5.5. Относительное содержание нормальных алканов (С,%) с числом атомов углерода в молекуле (n) в примененном химическом маркере (ХМ) и в образцах маркированного героина (Обр.№) после 60 суток хранения.

n	С (%) в объекте исследования					
	ХМ	Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4	Обр.5
19	0,14±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01	0,16±0,01	0,15±0,01	0,16±0,01
20	0,86±0,03	0,88±0,03	0,88±0,03	0,85±0,03	0,90±0,03	0,88±0,03
21	1,77±0,06	1,84±0,07	1,81±0,07	1,85±0,06	1,82±0,07	1,74±0,07
22	8,17±0,32	8,06±0,32	8,49±0,29	7,99±0,31	8,01±0,30	8,36±0,32
23	7,19±0,27	7,00±0,27	6,99±0,27	7,08±0,26	6,80±0,25	6,86±0,25
24	12,40±0,50	12,78±0,47	12,54±0,46	12,99±0,52	13,10±0,45	12,68±0,43
25	11,74±0,45	11,50±0,39	11,63±0,47	11,86±0,45	11,80±0,46	11,83±0,46
26	11,97±0,44	12,03±0,47	11,72±0,45	11,70±0,43	11,79±0,44	12,44±0,46
27	10,92±0,37	10,57±0,39	11,07±0,41	10,60±0,36	11,03±0,44	10,60±0,42
28	9,30±0,36	9,13±0,37	9,01±0,31	9,40±0,37	9,15±0,36	8,95±0,35
29	7,70±0,28	7,99±0,31	7,87±0,31	7,98±0,30	8,04±0,30	8,01±0,30
30	6,27±0,25	6,20±0,23	6,09±0,23	5,97±0,24	5,99±0,24	5,95±0,20
31	4,80±0,19	4,99±0,20	4,87±0,19	4,78±0,19	4,69±0,18	4,72±0,18
32	3,40±0,13	3,50±0,13	3,36±0,13	3,38±0,13	3,36±0,12	3,39±0,13
33	2,04±0,08	2,05±0,08	2,15±0,08	2,10±0,08	2,07±0,08	2,07±0,08
34	1,06±0,04	1,06±0,04	1,10±0,04	1,04±0,04	1,01±0,04	1,08±0,04
35	0,27±0,01	0,27±0,01	0,28±0,01	0,27±0,01	0,29±0,01	0,28±0,01

Таким образом, в маркированных образцах героина обнаружены частицы силикагеля содержащие парафин с аномально высоким содержанием докозана и тетракозана, имеющий одинаковое молекулярное распределение нормальных

алканов с примененным для их маркировки химическим маркером. В контрольных немаркированных образцах использованного героина компонентов примененного химического маркера и мешающих соединений не обнаружено.

Таблица 5.6. Относительное содержание нормальных алканов (С,%) с числом атомов углерода в молекуле (n) в примененном химическом маркере (ХМ) и в образцах маркированного героина (Обр.№) после 1-го года хранения.

n	С (%) в объекте исследования					
	ХМ	Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4	Обр.5
19	0,16±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
20	0,91±0,04	0,87±0,03	0,91±0,03	0,87±0,03	0,85±0,03	0,85±0,03
21	1,74±0,06	1,73±0,07	1,79±0,07	1,85±0,07	1,80±0,07	1,77±0,07
23	8,04±0,32	8,44±0,31	7,95±0,30	8,14±0,30	8,10±0,30	8,33±0,33
23	6,91±0,26	7,06±0,24	6,79±0,25	7,20±0,29	7,12±0,28	6,89±0,26
24	13,13±0,49	12,50±0,49	12,98±0,44	12,67±0,48	12,61±0,49	12,77±0,47
25	11,30±0,39	11,25±0,42	11,31±0,44	11,87±0,44	11,50±0,43	11,64±0,40
26	12,17±0,47	12,43±0,50	12,39±0,46	11,75±0,40	12,01±0,44	12,10±0,47
27	10,67±0,39	10,78±0,42	10,95±0,44	10,70±0,42	11,08±0,44	10,55±0,39
28	9,47±0,38	9,40±0,35	8,96±0,35	9,01±0,33	9,00±0,34	9,05±0,36
29	7,68±0,30	7,59±0,26	7,99±0,30	8,02±0,32	8,04±0,30	8,00±0,31
30	6,01±0,22	6,12±0,24	6,03±0,21	6,09±0,24	6,14±0,21	6,22±0,23
31	4,88±0,20	4,83±0,18	4,91±0,19	4,90±0,18	4,69±0,18	4,72±0,16
32	3,55±0,13	3,41±0,14	3,47±0,13	3,38±0,12	3,51±0,13	3,45±0,13
33	2,06±0,08	2,12±0,08	2,11±0,08	2,06±0,08	2,09±0,08	2,17±0,08
34	1,04±0,04	1,04±0,04	1,02±0,04	1,07±0,04	1,03±0,04	1,07±0,04
35	0,28±0,01	0,29±0,01	0,29±0,01	0,27±0,01	0,28±0,01	0,27±0,01

Предложенный химический маркер, способ его применения, обнаружения и идентификации позволяет решать идентификационные задачи в области криминалистики с получением категоричных выводов. При этом предложенный

химический маркер может легко смешиваться с криминальными образцами героина и являться носителем идентификационной информации, а также отвечает следующим необходимым требованиям:

- имеет строго индивидуальный, устойчивый и трудноповторимый состав;
- выявляется в относительно низких концентрациях (1% в образце маркированного героина массой 0,1 г.), методами и на приборах, имеющихся в экспертно-криминалистических подразделениях правоохранительных органов РФ;
- относительно легко изготавливается в лабораториях экспертно-криминалистических подразделений, не требует для этого редких материалов и уникального оборудования;
- имеет большое количество вариантов состава, что позволяет не использовать маркеры одинакового состава многократно;
- имеет внешний вид, подобный криминальным образцам героина;
- обладает относительной легкостью обнаружения в лабораторных условиях и невозможностью выявления маркера в “бытовых” условиях, а также имеет трудоемкий и сложный процесс полного отделения героина от маркера;
- не имеет выраженных токсичных свойств.

Описанный выше химический маркер был использован в январе 2002 года отделом по борьбе с незаконным оборотом наркотиков совместно с экспертно-криминалистическим отделом УВД г. Нижневартовска УВД Ханты-Мансийского автономного округа при расследовании уголовного дела №200213039/48 (см. приложение). Данный факт отражен в Акте об использовании предложения от 18.09.2002 года и получил положительную оценку оперативной службы. При этом маркировка героина массой около 50 грамм, обнаруженного в тайнике, способствовала установлению причастности к его незаконному сбыту гражданина одной из стран СНГ, что позже нашло полное подтверждение в суде.

При проведении физико-химической экспертизы по указанному уголовному делу, было установлено наличие в сравниваемых образцах героина частиц силикагеля, на которые нанесен парафин с одинаковым аномальным

содержанием нормальных алканов. Данный факт позволил эксперту сделать вывод: «Сравниваемые образцы героина содержат частицы силикагеля с нанесенным на них парафином атипичного состава, который ранее составлял единую массу».

### **5.2.2. Химическая маркировка автомобильного бензина n-алканами и методика идентификации маркированного бензина**

В области криминалистического исследования автомобильных бензинов в настоящее время обозначились три основных задачи: выявление каналов реализации фальсифицированных бензинов, идентификация похищенных нефтепродуктов, а также нефтепродуктов использованных для совершения поджогов. В современных условиях проведение диагностических исследований как правило не вызывает больших затруднений и позволяет устанавливать для конкретного нефтепродукта его тип и марку.

Тип нефтепродукта достаточно уверенно может быть определен даже в остатках после их выгорания. Однако идентификационное (сравнительное) исследование бензинов, проводимое с целью отнесения объектов к общему источнику происхождения, в редких случаях приносит категоричный положительный результат. Причиной этого является повышенная летучесть большей части компонентов нефтепродуктов данного вида и широкие границы возможных условий их хранения, что влечет за собой непостоянство количественного химического состава бензинов. При этом специалист чаще всего не имеет возможности не только контролировать, но и получить достоверные сведения о условиях хранения образцов, подлежащих сравнению. Тем более затруднительно идентифицировать бензин в остатках после выгорания. Решающим фактором при исследовании химического состава продуктов горения на пожарах оказывается температурно-временной – продолжительное воздействие высоких температур изменяет химический состав бензинов до «неузнаваемости».

Для решения подобных задач изучалась возможность использования химической маркировки автомобильных бензинов индивидуальными алканами нормального строения с числом углеродных атомов от 15 до 30.

В качестве экспериментального образца использовался автомобильный бензин марки АИ-92, а в качестве стандартов и химических маркеров – индивидуальные предельные углеводороды нормального строения с числом атомов углерода от 15 до 30. В качестве растворителя использовали хлороформ.

Определение абсолютного содержания нормальных алканов проводилось методом внутреннего стандарта, в качестве которого применялся метилстеарат. Изучение количественного состава бензина и его маркированных образцов проводили как в исходном, так и в упаренном виде методом газо-жидкостной хроматографии, условия которого подробно описаны в экспериментальной части работы. Упаривание каждого образца проводили в токе теплого воздуха (70 °С) до степени испарения 15 и 700. За степень испарения принимали отношение масс образца до и после испарения. На рис. 5.12 приведена типичная хроматограмма исходного бензина, на рис. 5.13 – хроматограмма бензина со степенью испарения 15, а на рис. 5.14 – хроматограмма бензина со степенью испарения 700.

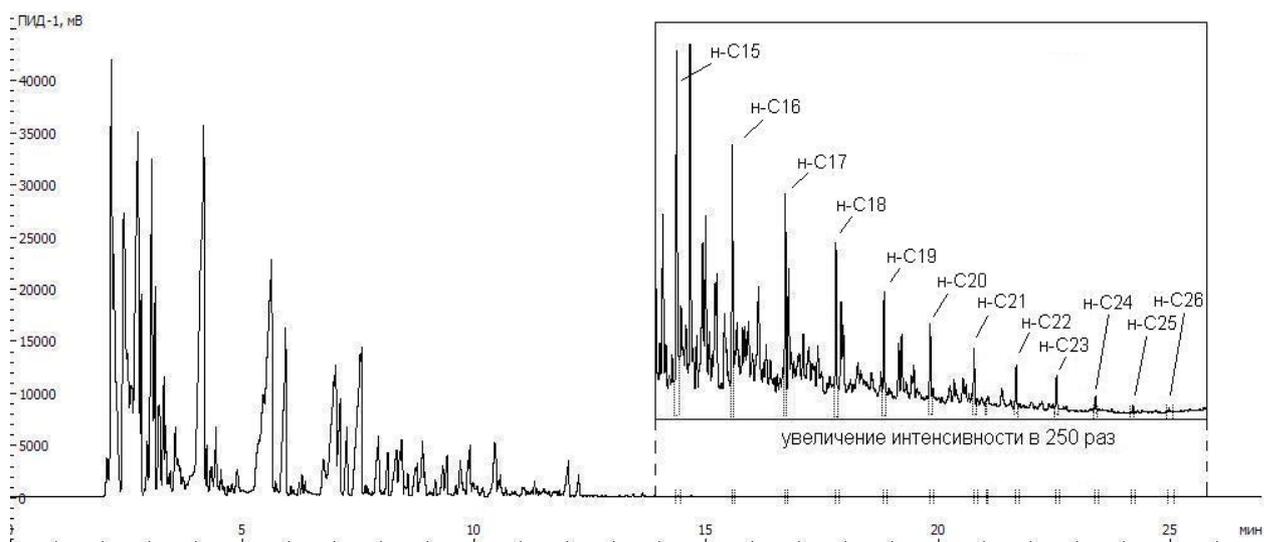


Рис. 5.12. Хроматограмма исходного бензина марки А-92.

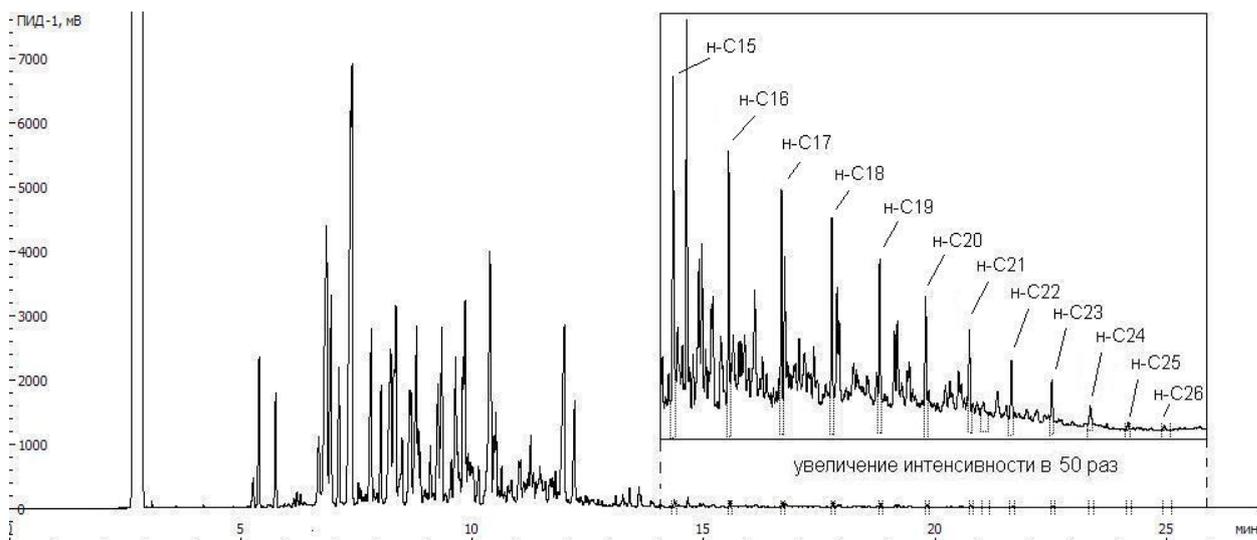


Рис. 5.13. Хроматограмма бензина марки А-92 со степенью испарения 15 (10%-ный раствор в хлороформе).

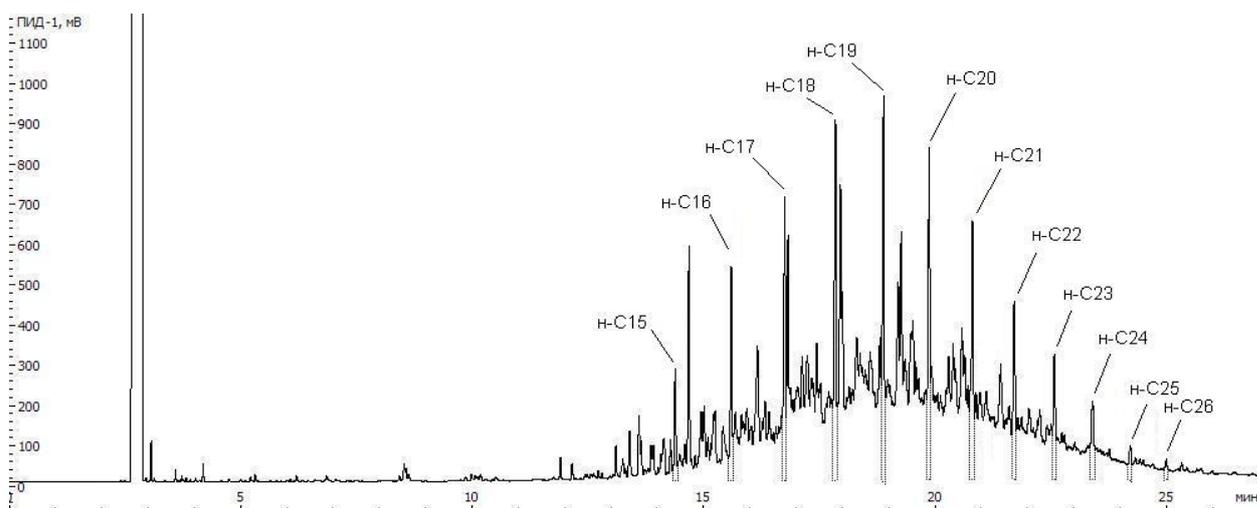


Рис. 5.14. Хроматограмма бензина марки А-92 со степенью испарения 700 (10%-ный раствор в хлороформе).

В результате количественного хроматографического анализа исходного бензина были определены абсолютные содержания нормальных алканов с числом углеродных атомов от 15 до 28 (таблица 5.7). При этом установлено, что содержание индивидуальных высококипящих н-алканов в бензине уменьшается по мере увеличения количества атомов углерода в его молекуле с  $1,2 \cdot 10^{-2}\%$  (мас.) для пентадекана, до  $5,2 \cdot 10^{-5}\%$  (мас.) для октаказана. Алканы с числом атомов углерода в молекуле более 28 содержатся в концентрациях порядка  $1 \cdot 10^{-5}\%$

(мас.) и менее, и не могут быть определены «прямым» хроматографическим анализом, т.к. соответствующие им хроматографические пики не выделяются на общем фоне.

Таблица 5.7. Содержание высококипящих n-алканов в бензине.

Число атомов углерода в молекуле алкана	Содержание, % (мас.)	Число атомов углерода в молекуле алкана	Содержание, % (мас.)
15	$12,21 \cdot 10^{-3}$	23	$1,23 \cdot 10^{-3}$
16	$7,33 \cdot 10^{-3}$	24	$5,31 \cdot 10^{-4}$
17	$6,53 \cdot 10^{-3}$	25	$2,21 \cdot 10^{-4}$
18	$5,417 \cdot 10^{-3}$	26	$1,32 \cdot 10^{-4}$
19	$4,05 \cdot 10^{-3}$	27	$8,51 \cdot 10^{-5}$
20	$2,96 \cdot 10^{-3}$	28	$5,20 \cdot 10^{-5}$
21	$2,22 \cdot 10^{-3}$	29	-
22	$1,54 \cdot 10^{-3}$	30	-

Полученные результаты позволили рассчитать относительные содержания высококипящих алканов нормального строения и графически сравнить их молекулярное распределение, как для исходного бензина, так и для образцов со степенями испарения 15 и 700. Расчет относительных содержаний нормальных алканов в образцах производили по формуле:

$$X_i = 100 \cdot S_i / \sum_{i=15}^{i=28} S$$

где,  $X_i$  – относительное содержание n-алкана с i-тым количеством атомов углерода в молекуле,

$S_i$  – площадь хроматографического пика n-алкана с i-тым количеством атомов углерода в молекуле, в усл. ед.,

$\sum_{i=15}^{i=28} S$  – сумма площадей хроматографических пиков n-алканов с количеством атомов углерода в молекуле от 15 до 28, в усл. ед.

По полученным данным строили графические зависимости относительного содержания индивидуальных углеводородов от количества атомов углерода в молекуле (рис. 5.15). Анализ кривых молекулярного распределения *n*-алканов показывает, что с увеличением степени испарения бензина их характер изменяется от ниспадающей кривой до кривой, напоминающей Гауссово распределение с максимумом в средней ее части и с более пологим участком со стороны «тяжелых» углеводородов. Также полученные данные способствовали выбору индивидуального *n*-алкана в качестве химического маркера ограниченного объема бензина, а также позволили рационально подойти к количеству маркера.

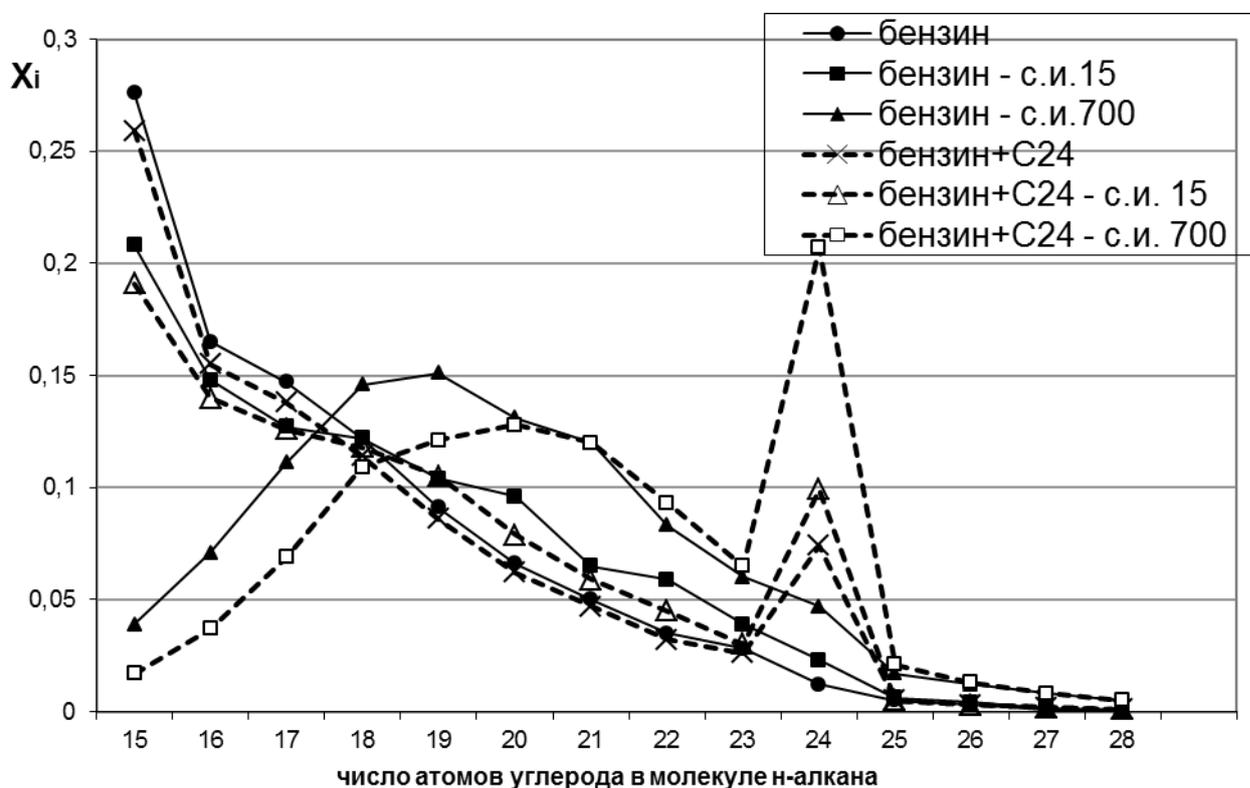


Рис. 5.15. Зависимость относительного содержания индивидуальных *n*-алканов от количества атомов углерода в молекуле для исходного бензина и бензина маркированного тетракозаном, а также для их образцов со степенью испарения 15 и 700.

В качестве экспериментального образца был получен бензин, маркированный тетракозаном (н-С<sub>24</sub>). Для этого в образце исходного бензина массой 1000 грамм в нормальных условиях растворяли  $2,0 \cdot 10^{-3}\%$  (мас.) тетракозана при интенсивном перемешивании в течение 5 мин. Полученный образец маркированного бензина разделяли на три части, одну из которых исследовали методом ГЖХ в описанных выше условиях в нативном виде, а два остальных – после упаривания до степени испарения 15 и 700 соответственно. При этом внешний вид хроматограмм образца маркированного бензина в нативном виде и его образца со степенью испарения 15 практически не отличается от хроматограмм аналогичных образцов исходного бензина. Отличие по содержанию тетракозана становится заметным только при больших увеличениях соответствующего участка хроматограмм. На хроматограмме маркированного образца бензина со степенью испарения 700 наличие маркировки, напротив, явно выражено (рис. 5.16).

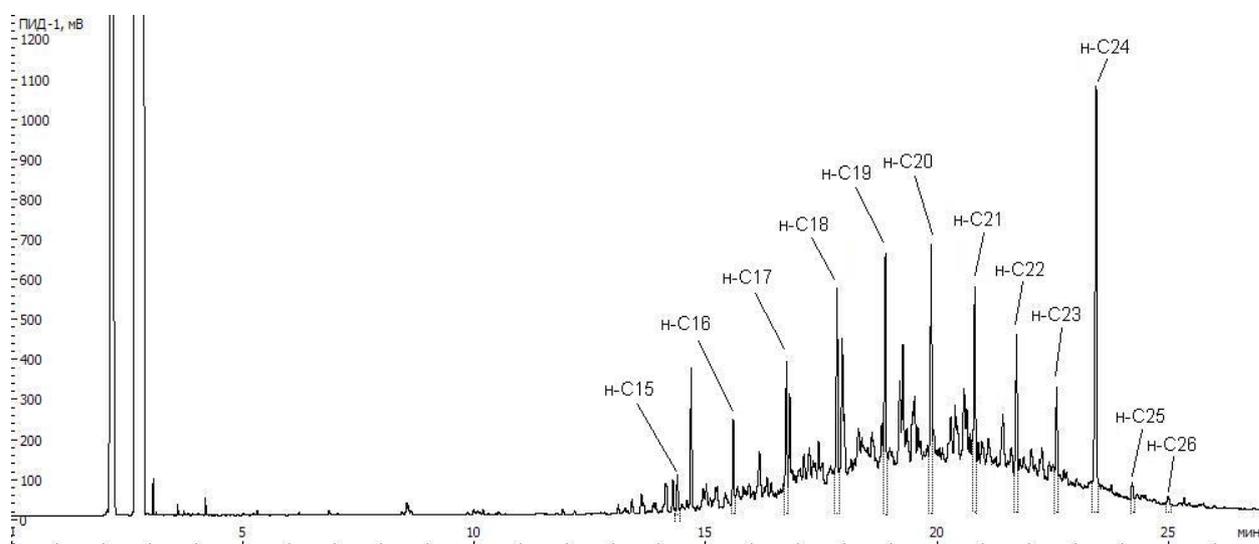


Рис. 5.16. Хроматограмма бензина марки А-92 маркированного тетракозаном, со степенью испарения 700 (10%-ный раствор в хлороформе).

Тем более легко факт маркировки бензина тетракозаном обнаруживается при сравнении молекулярного распределения маркированного образца с

исходным бензином, для чего также строили графические зависимости относительного содержания n-алканов от количества атомов углерода в молекуле (рис. 5.15).

Таким образом установлено, что для маркировки автомобильных бензинов могут применяться как n-алканы с числом атомов углерода в молекуле от 20 до 25 (в количестве порядка  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} \%$  от массы маркируемого объекта), так и n-алканы с числом атомов углерода от 26 до 30 (в количестве порядка  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ ). Маркировка бензина n-алканами в указанных концентрациях является устойчивой в широком температурно-временном диапазоне условий хранения, не способна оказывать влияния на его эксплуатационные свойства, легко обнаруживается методом ГЖХ как в конкретном объеме, так и в остатках после хранения или сгорания, и не может быть обнаружена «случайно» (при отсутствии информации о способе маркировки). Использование маркера также позволяет выявлять факт разбавления автомобильного бензина другими жидкостями и определять степень разбавления. Кроме всего прочего, маркер может иметь несколько десятков вариантов состава, что позволяет дифференцировать его среди множества подобных.

### **5.2.3. Химическая маркировка углеводородных топлив низкомолекулярными продуктами термоокислительной деструкции атактического полипропилена**

Процесс, сопровождающий развитие человеческой цивилизации – это процесс накапливания отходов жизнедеятельности человека. Необходимость их своевременного обезвреживания и утилизации представляет в настоящее время одну из наиболее злободневных проблем. Использование в технологических процессах в качестве сырья побочных продуктов или отходов других производств, оптимизация эксплуатации ресурсов территориально-промышленных комплексов (ТПК) – важная государственная научно-техническая задача. ООО «Томский нефтехимический комбинат» – один из основных

производителей изотактического полипропилена (ИПП) на российском рынке полимеров. Суспензионная технология полимеризации с применением катализаторов I и II поколения, используемая до 2010 г. на комбинате, являлась устаревшей технологией первого поколения. В 2010 г. на ООО «Томскнефтехим» была начата реализация технического перевооружения производства полипропилена с использованием более эффективных каталитических систем IV поколения. Учитывая имеющийся опыт работы с титан-магниевыми катализаторами на предприятии, было принято решение о перевооружении производства полипропилена с использованием более эффективных каталитических систем IV поколения.

В качестве нежелательного отхода производства ИПП и до 2010 г. и после образуется АПП. В результате повышения стереоспецифичности каталитической системы его выход был снижен. В настоящее время на «Томскнефтехиме» получают ежемесячно 60 т АПП в гранулированном виде. При полимеризации пропилена регулируются свойства основного продукта (ИПП), но не побочного полимера. На свойства АПП влияют марочный ассортимент целевого полимера, тип каталитической системы, используемый при полимеризации растворитель и другие технологические факторы. В настоящее время проблема реализации АПП периодически обостряется при изменении марочного ассортимента целевого полимера или модернизации технологического процесса. В связи со сказанным, одновременно с решением задачи по разработке нового меточного средства изучалась возможность рационального использования АПП для производства химических маркеров.

Процесс получения окисленного АПП и низкомолекулярных побочных продуктов окисления АПП проводили по следующей схеме: при температуре 150 °С (окисляли 2 ч) и 250 °С (окисляли 6 ч). При каждой из этих двух температур меняли следующие характеристики: расход воздуха – 0,6; 1,0; 1,4; и 1,8 мл·мин<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, количество оборотов мешалки – 50; 65; 80 об./мин. Лабораторная установка включала в себя реактор объемом 2 л, снабженный мешалкой, электрообогревателем, барботером для подачи воздуха на окисление, контактным

термометром, регулятором температуры и холодильником для конденсации низкомолекулярных соединений.

Полученные низкомолекулярные продукты в количестве один литр (0,8 кг) фракционировали по температурам кипения соединений на установке для перегонки при атмосферном давлении. Выход фракций следующий (мас. %): 80-120 °С – 6,1; 120-160 °С – 9,7; 160-200 °С – 12,3; 200-310 °С – 64,4; кубовый остаток – 7,5. Легкие фракции, перегоняющиеся до 200 °С, не могут использоваться в качестве химического маркера для топлив, т.к. на хроматограммах малоинтенсивные пики полиметилзамещенных алканов C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub> перекрываются интенсивными пиками углеводородов топлива. Кубовый остаток после перегонки содержит олигомеры полипропилена и его нельзя использовать для маркировки топлив из-за опасности осадкообразования при хранении топлива. Для маркировки топлив используют целевую фракцию 200-310 °С, которая содержит 80,2 мас. % полиметилзамещенных алканов C<sub>18</sub>–C<sub>36</sub> с примесями алкенов – 16,7 % и кислородсодержащих соединений (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и их сложных эфиров) – 3,1 % мас. Для идентификации соединений, содержащихся во фракции 200-310 °С, проводили ее разделение на колонке с силикагелем. Элюирование осуществляли последовательно гексаном, хлороформом и смесью хлороформа с этиловым спиртом (1:1). Растворители отгоняли под вакуумом.

Состав полученных фракций исследовали методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-спектроскопии. ИК-спектры получены в кюветах NaCl с толщиной слоя 0,1 мм, в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод. На основании результатов исследования полиметилзамещенных алканов C<sub>18</sub>–C<sub>36</sub> указанными физико-химическими методами анализа, с учетом наиболее вероятных схем фрагментации молекулярных ионов этих соединений было установлено строение алканов.

В качестве образцов в работе использовали дизельное топливо марки З-0,05-45 (ГОСТ 305–82), топливо для реактивных двигателей марки ТС-1 (ГОСТ

10227–86) и бензин марки Регуляр-92 (ГОСТ Р 51105–97), произведенные ООО «Газпром переработка» Сургутским заводом по стабилизации конденсата. Маркировку топлив проводили добавлением в образцы топлива малых (0,02-1,0 % мас.) добавок маркирующих веществ – полиметилзамещенных алканов C18–C36 (очищенная фракция 200-310 °С).

Для химической маркировки в образец топлива вносили минимальные добавки маркирующих веществ: 1,0 % мас. в образец дизельного топлива и по 0,02 % мас. в образцы бензина и реактивного топлива. Образцы тщательно гомогенизировали. Для обнаружения маркеров образцы исходного и маркированного топлива упаривали: дизельное топливо в 300, бензин и реактивное топливо в 100 раз (по объему). Упаривание осуществляли на установке для перегонки под вакуумом (давление  $\leq 6,7$  Па). Максимальная температура нагрева в случае дизельного топлива составляла 280 °С, в случае бензина и реактивного топлива – 200 °С. После упаривания готовили 1 %-е растворы полученных материалов в гексане и анализировали образцы методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Наличие полиметилзамещенных алканов C18–C36 в маркированных топливах устанавливали по результатам анализа на газовом хроматографе «Кристалл 2000 М». Условия хроматографирования приведены в экспериментальной части. Хроматограмма фракции 200-310 °С низкомолекулярных продуктов окисления АПП приведена на рис. 5.17.

Сигналы полиметилзамещенных алканов C18–C36 наиболее интенсивны. На хроматограмме наблюдаются периодически повторяющиеся группы пиков, принадлежащие алканам и алкенам. Молекулярные массы алканов отличаются на 42 а. е. м., что свидетельствует о случайном разрыве цепи полимера при окислении. Наблюдаемая гомологичность ряда полиметилзамещенных алканов является уникальной, в научно-технической литературе она не описана. В топливных фракциях нефти полиметилзамещенные алканы C18–C36 не содержатся, поэтому введенные маркеры легко обнаружить на хроматограмме топлива в составе «тяжелых» углеводородов по их характерному молекулярно-

массовому распределению. Фальсифицированные топлива обычно разбавляют прямогонной фракцией нефти. По количеству введенных химических маркеров в качественное топливо можно рассчитать степень его разбавления. Примеси алкенов, содержащиеся во фракции 200-310 °С, ухудшают эксплуатационные показатели топлив: уменьшают термоокислительную стабильность при хранении за счет интенсивного окисления кислородом воздуха; увеличивают кислотность и концентрацию фактических смол.

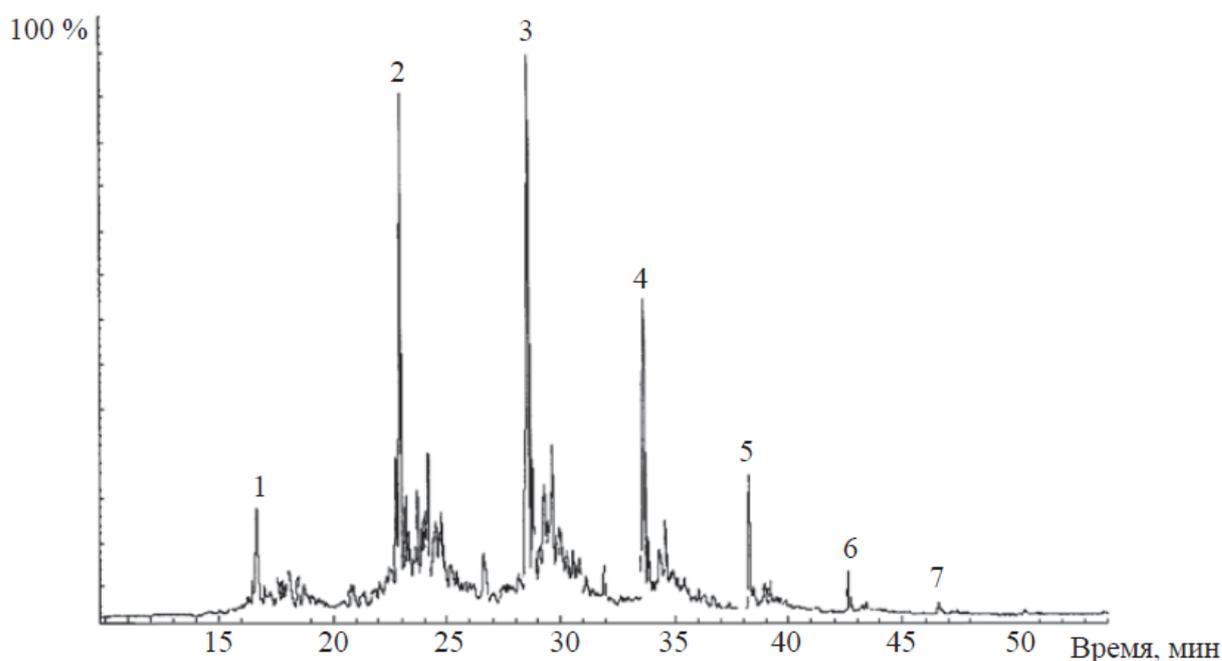


Рис. 5.17. Хроматограмма фракции 200-310 °С низкомолекулярных продуктов окисления АПП. Цифрами отмечены пики полиметилзамещенных алканов: 1 –  $C_{18}H_{38}$  (2,4,6,8,10-пентаметилтридекан); 2 –  $C_{21}H_{44}$  (2,4,6,8,10,12-гексаметилпентадекан); 3 –  $C_{24}H_{50}$  (2,4,6,8,10,12,14-гептаметилгептадекан); 4 –  $C_{27}H_{56}$  (2,4,6,8,10,12,14,16-октаметилнонадекан); 5 –  $C_{30}H_{62}$  (2,4,6,8,10,12,14,16,18-нонаметилгенэйкозан); 6 –  $C_{33}H_{68}$  (2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-декаметилтрикозан); 7 –  $C_{36}H_{74}$  (2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22-ундекаметилпентакозан).

Очистку алканов  $C_{18}$ – $C_{36}$  от примесей непредельных соединений в промышленных условиях проводят по существующей схеме гидроочистки топливных фракций в газовой фазе с использованием гидрирующих

каталитических систем. В лабораторных условиях, при очистке небольшого количества алканов C18–C36 (до трех литров), использовали реакции окислительного расщепления алкенов до карбоновых кислот и кетонов сильными окислителями при нагревании:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Экспериментально доказано, что оптимальным является способ очистки при 100 °С кипящим водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при весовом соотношении фракции 200-310 °С к  $\text{KMnO}_4 = 2,5-3,0:1,0$  последующим вымораживанием органического слоя при -20 °С и отделением кристаллического водосодержащего осадка. При очистке бихроматами натрия и калия существенно снижается выход н-алканов до 60 % и образуются стойкие трудноразделимые эмульсии алканов в воде.

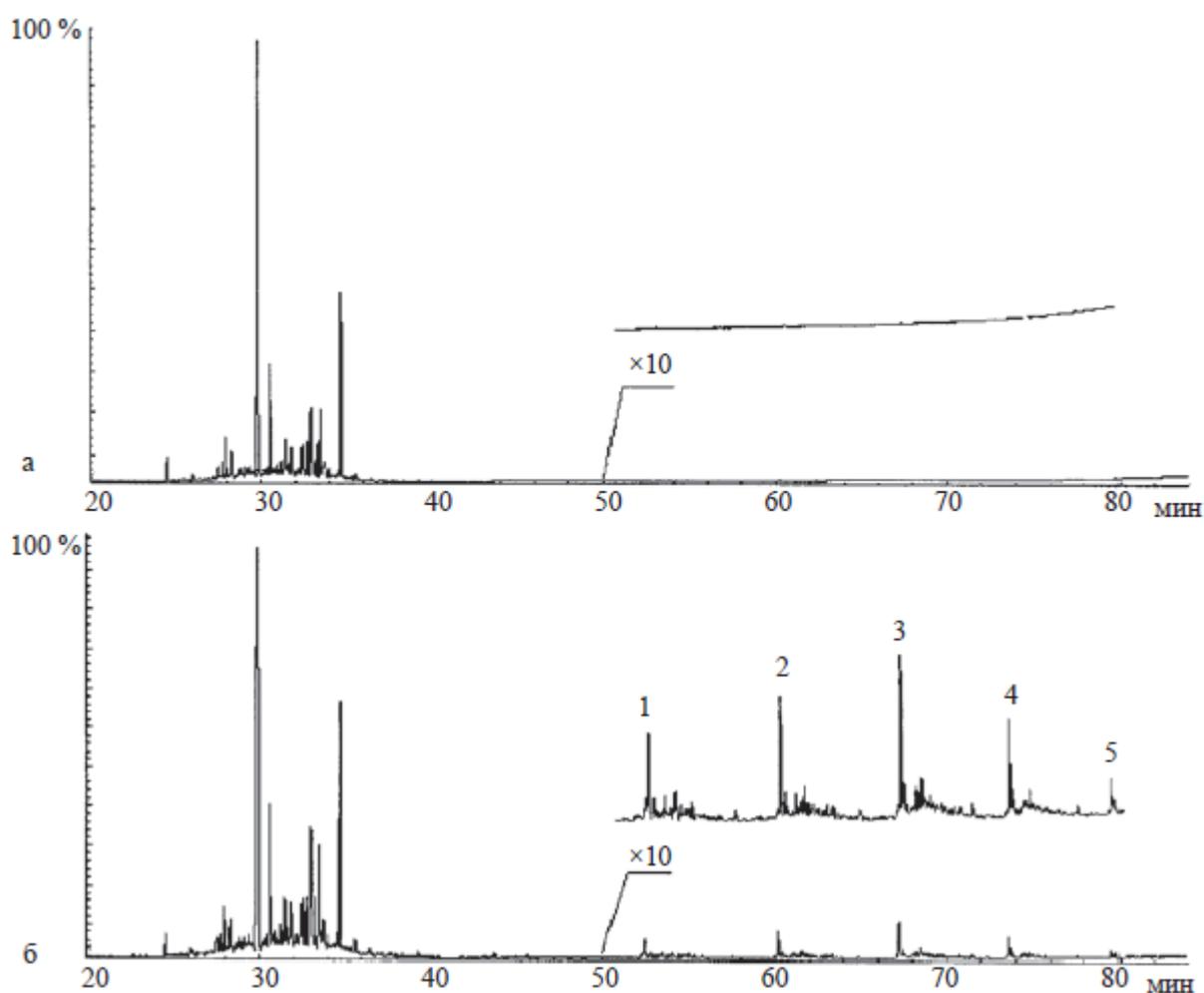


Рис. 5.18. Хроматограммы упаренных в 100 раз исходного (а) и маркированного (б) реактивного топлива.

В круглодонную колбу с 1 000 мл (780 г) топлива для реактивных двигателей (ГОСТ 10227–86, марка ТС-1, первый сорт) производства Сургутского ЗСК дозировали шприцем 0,2 мл (0,156 г) гидроочищенной фракции 200-310 °С полиметилзамещенных алканов C18–C36 (0,02 % мас.), раствор тщательно перемешивали механической мешалкой в течение 3 мин. Пробу маркированного топлива объемом 50 мл помещали в колбу роторного испарителя марки ИР-1-ЛТ, нагревали до 80-90 °С и упаривали под вакуумом в 100 раз по объему до 0,5 мл. Микрошприцем отбирали аликвотную часть упаренной пробы в объеме 20 мкл, которую переносили в виалу, содержащую 2,0 мл гексана, раствор перемешивали и анализировали на газовом хроматографе «Кристалл 2000 М». Хроматограммы исходного и маркированного реактивных топлив, упаренных в 100 раз, приведены на рис. 5.18. Введенные маркеры отмечены цифрами, которые соответствуют полиметилзамещенным алканам на рис. 5.17.

Хроматографические пики компонентов маркера в исходном не упаренном маркированном топливе ТС-1 на хроматограммах практически отсутствуют (сравнимы с уровнем шумов детектора), что обеспечивает скрытый характер маркировки топлива. Так как в состав реактивного топлива входят более легкие углеводороды, то пики маркеров наблюдаются в конце хроматограммы. Введение в топливо ТС-1 менее 0,02 % мас. маркеров не обеспечивает надежного их обнаружения методом ГЖХ. Небольшое количество введенного химического маркера практически не влияет на основные физико-химические и эксплуатационные показатели топлив. Наиболее чувствительными характеристиками топлив являются: концентрация фактических смол, устойчивость к окислению, термоокислительная стабильность, йодное число и кислотность. Эти показатели зависят от присутствия в маркере органических кислот и алкенов. Результаты определения физико-химических и эксплуатационных показателей маркированных топлив приведены в таблице 5.8.

Показатели исходного и маркированного топлива полностью совпадают в пределах ошибки определения, что подтверждает возможность использования полиметилзамещенных алканов в качестве химического маркера. Анализ топлив

выполняли в центральной заводской лаборатории Сургутского ЗСК. Рассматриваемые показатели маркированных топлив не выходят за пределы норм, установленных нормативными документами для каждого вида топлива (табл. 5.8).

Кроме экспериментов по маркировке топлива ТС-1, проводились эксперименты по химической маркировке неэтилированного бензина марки Регуляр-92 (ГОСТ 51105–97) производства Сургутского ЗСК и дизельного топлива марки 3-0,05-45 (ГОСТ 305–82) производства Сургутского ЗСК (рис. 5.19 и 5.20). Показатели исходного и маркированного топлива ТС-1 и дизельного топлива не изменяются, что подтверждает возможность использования предлагаемого химического маркера (таблице 5.8).

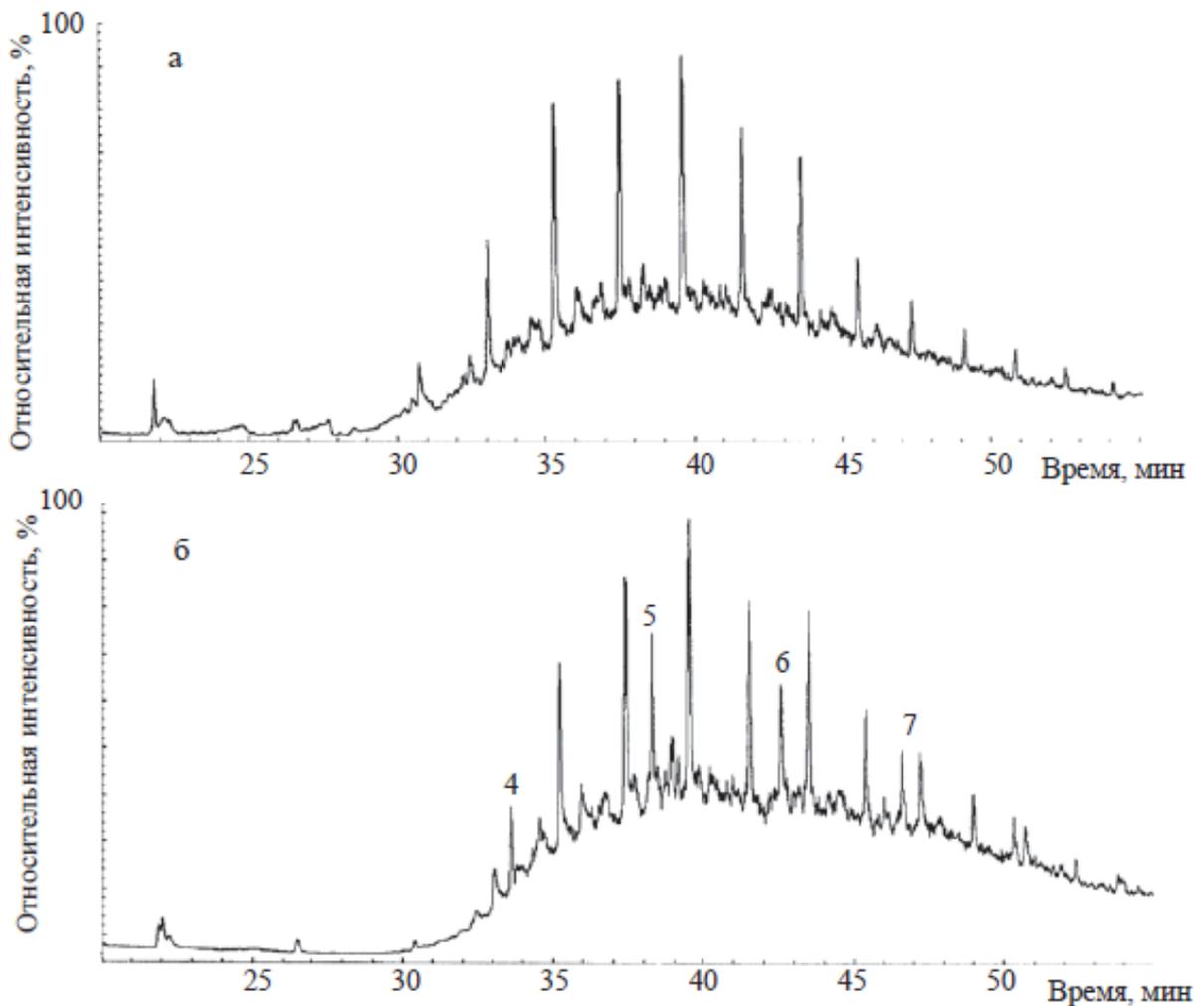


Рис. 5.19. Хроматограммы упаренных в 300 раз образцов исходного (а) и маркированного (б) дизельного топлива. Цифрами 4-7 отмечены пики маркирующих веществ.

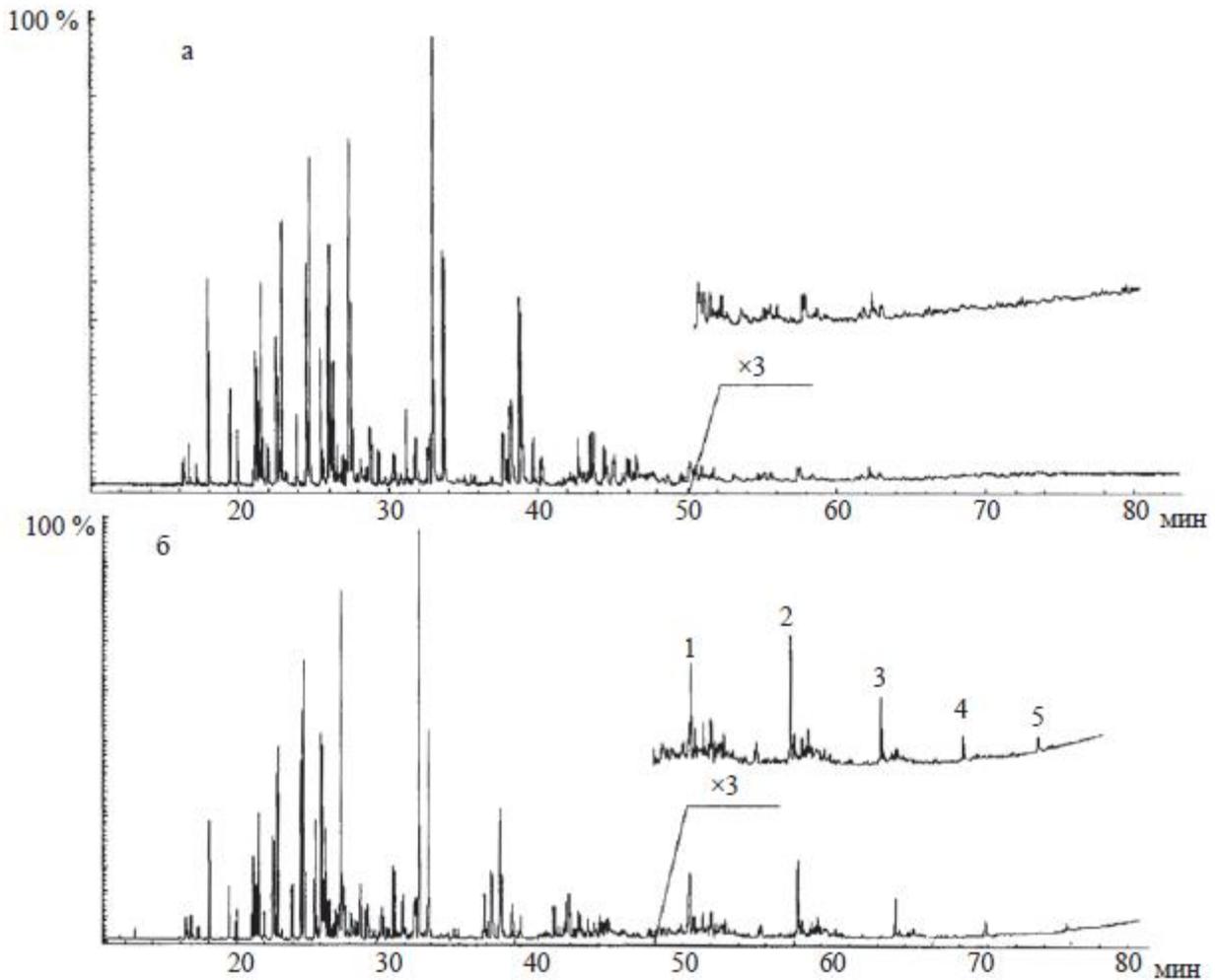


Рис. 5.20. Хроматограммы упаренных в 100 раз исходного (а) и маркированного (б) бензина.

Таким образом, предлагаемые полиметилзамещенные алканы С18–С36, используемые в качестве химического маркера для нефтяных топлив, позволяют снизить стоимость маркера, надежно идентифицировать маркированные топлива с повышенной конспиративностью применения. Свойства маркированных топлив не изменяются. Как результат работы предложен еще один вариант решения проблемы безопасной утилизации и квалифицированного, экономически выгодного использования побочного продукта производства изотактического полипропилена – атактического полипропилена.

Таблица 5.8. Физико-химические характеристики и эксплуатационные показатели ТОПЛИВ.

Образец топлива	Показатель	Метод испытания	Норма для марки	Результат анализа
1. Маркированное топливо для реактивных двигателей (добавка 0,02 % мас.) по примерам 1, 2	Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	ГОСТ 8489	5	Отсутствуют (менее 2)
	Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150 °С, концентрация осадка, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	ГОСТ 11802	10	6,0
	Кислотность, 1 мг КОН на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	ГОСТ 5985	0,7	0,5
	Йодное число, г I <sub>2</sub> на 100 г топлива, не более	ГОСТ 2070	3,5	0,5
2. Маркированное дизельное топливо (добавка 1 % мас.) по примерам 3, 4	Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	ГОСТ 8489	30	Отсутствуют (менее 2)
	Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	ГОСТ 5985	5	42
	Йодное число, г I <sub>2</sub> на 100 г топлива, не более	ГОСТ 2070	6	0,7
3. Маркированный бензин (добавка 0,02 % мас.) по примеру 5	Концентрация смол, промытых растворителем в мг на 100 см <sup>3</sup> бензина, не более	ГОСТ 1567	5	Отсутствуют (менее 2)
	Устойчивость к окислению, мин, не менее	ГОСТ Р ЕН ИСО 7536	360	Более 360

#### 5.2.4. Модель концентрационного химического маркера на основе алканов нормального строения

Гексановые растворы четырех последовательных представителей гомологического ряда алканов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле, равном 21 (генэйкозан), 22 (докозан), 23 (трикозан) и 24 (тетракозан), в концентрациях от 1,0 мг/л до 10,0 г/л определяли в 9 повторностях на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой с неполярной неподвижной жидкой фазой. В результате получали хроматограммы, на каждой из которых наблюдали по 4 хроматографических пика, отвечающих анализируемым алканам (рис. 5.21). Для полученных хроматограмм определяли площади хроматографических пиков алканов, их средние величины по результатам параллельных измерений ( $S$ ), которые использовали для вычисления доверительных интервалов средних значений полученных величин ( $\Delta$ ) и относительной ошибки определения ( $\Delta_{\text{отн}}$ ). Кроме этого площади алканов нормировали (т.е. вычисляли отношение площади

пика алкана к сумме площадей всех алканов), после чего вычисляли доверительные интервалы средних значений полученных величин и относительные ошибки определения нормированных площадей (таблица 5.9).

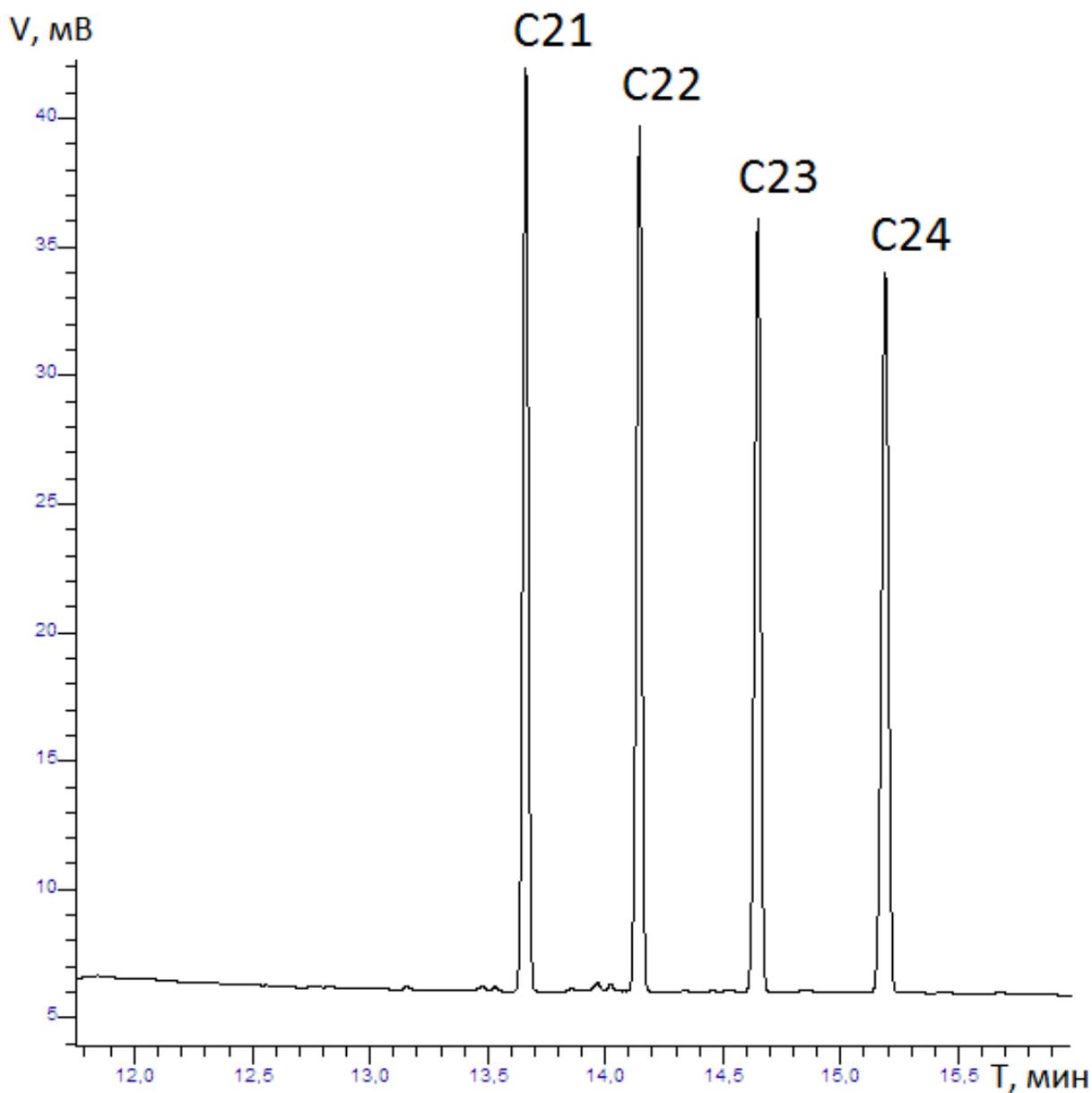


Рис. 5.21. Типичная хроматограмма раствора 4-х алканов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от 21 до 24 с концентрацией 100 мг/л каждого углеводорода.

Таблица 5.9. Результаты хроматографического контроля четырех алканов нормального строения в растворах с известной концентрацией.

Концентрация, мг/л	Способ выражения	Хроматографический пик алкана											Ср. Дотн, %	
		Sc21	±Δ	Дотн, %	Sc22	±Δ	Дотн, %	Sc23	±Δ	Дотн, %	Sc24	±Δ		Дотн, %
1	Абсолютный	585	54	9,2	589	55	9,3	595	57	9,6	594	57	9,6	9,4
	Нормировка	0,248	0,009	3,6	0,249	0,009	3,5	0,252	0,008	3,2	0,251	0,010	4,0	3,6
3	Абсолютный	2 260	150	6,6	2 273	156	6,9	2 277	154	6,8	2 256	155	6,9	6,8
	Нормировка	0,249	0,006	2,2	0,251	0,005	2,1	0,251	0,006	2,2	0,249	0,005	2,2	2,2
10	Абсолютный	5 613	267	4,8	5 570	263	4,7	5 543	256	4,6	5 630	261	4,6	4,7
	Нормировка	0,251	0,004	1,5	0,249	0,004	1,5	0,248	0,004	1,5	0,252	0,004	1,6	1,5
30	Абсолютный	21 197	747	3,5	21 319	725	3,4	21 267	731	3,4	21 537	718	3,3	3,4
	Нормировка	0,248	0,003	1,3	0,250	0,004	1,5	0,249	0,003	1,4	0,252	0,004	1,5	1,4
100	Абсолютный	56 783	1 656	2,9	56 943	1 630	2,9	57 308	1 653	2,9	57 059	1 644	2,9	2,9
	Нормировка	0,249	0,003	1,4	0,250	0,003	1,3	0,251	0,003	1,4	0,250	0,003	1,4	1,4
300	Абсолютный	183 712	3 783	2,1	184 873	3 799	2,1	183 513	3 761	2,0	184 062	3 750	2,0	2,1
	Нормировка	0,250	0,003	1,4	0,251	0,003	1,3	0,249	0,003	1,2	0,250	0,003	1,3	1,3
1000	Абсолютный	553 469	12 842	2,3	552 660	12 860	2,3	544 303	12 788	2,3	549 949	12 889	2,3	2,3
	Нормировка	0,252	0,003	1,2	0,251	0,003	1,2	0,247	0,003	1,2	0,250	0,003	1,2	1,2
3000	Абсолютный	1 538 514	48 058	3,1	1 533 448	47 699	3,1	1 525 826	47 833	3,1	1 528 786	48 648	3,2	3,1
	Нормировка	0,251	0,003	1,1	0,250	0,003	1,1	0,249	0,003	1,1	0,250	0,003	1,1	1,1
10000	Абсолютный	4 971 018	245 476	4,9	4 990 259	247 032	5,0	4 968 139	247 844	5,0	5 010 812	246 478	4,9	4,9
	Нормировка	0,249	0,003	1,2	0,250	0,003	1,3	0,249	0,003	1,3	0,251	0,003	1,3	1,3

По результатам измерения хроматографических пиков строили графические зависимости площадей пиков алканов от их концентрации (рис. 5.22-5.25), которые представляют собой градуировочные графики. В результате обнаружено, что отклик детектора на анализируемые углеводороды отличается друг от друга на незначительную величину, меньшую ошибки определения, а градуировочный график имеет линейную форму во всем исследованном диапазоне концентраций (от 1 до 10000 мг/л).

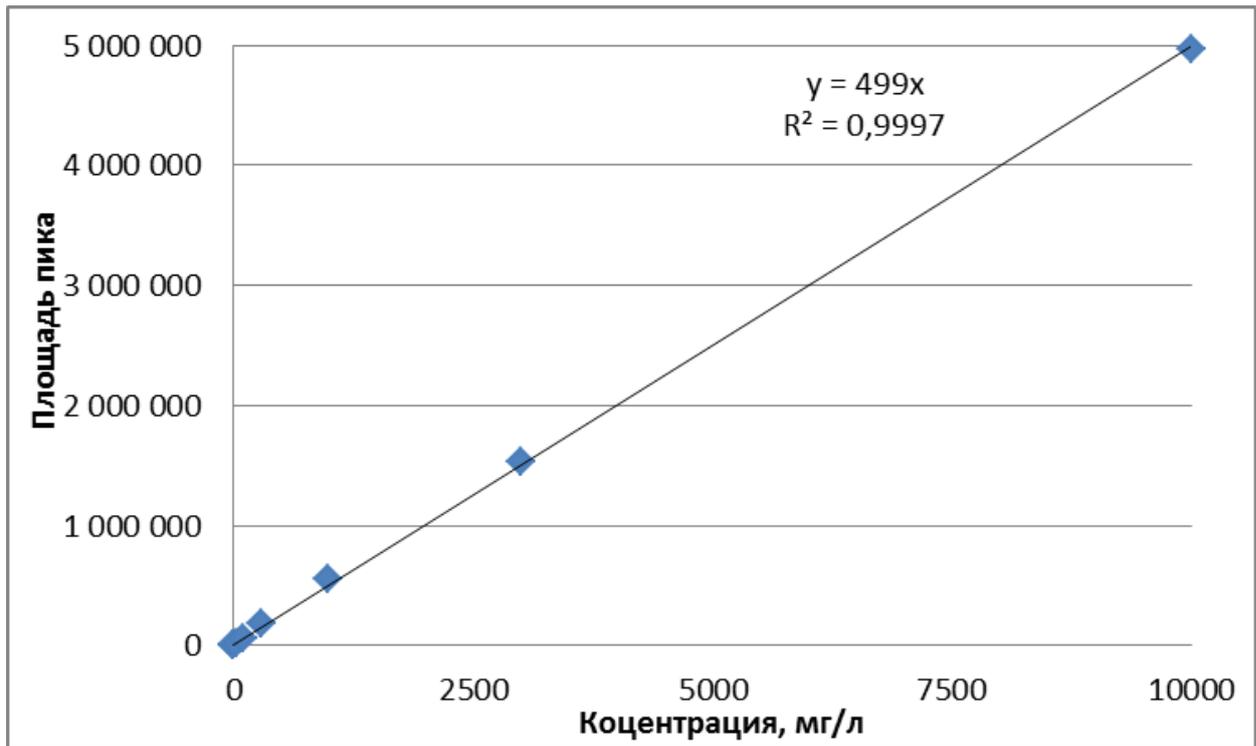


Рис. 5.22. Графическая зависимость площади хроматографического пика генэйкозана ( $n-C_{21}$ ) от его концентрации в анализируемом растворе.

Исходя из средних значений ошибки определения, выраженной через абсолютные и нормированные значения аналитического сигнала, были построены их графические зависимости от концентрации углеводородов (рис. 5.2). В результате было показано, что в области низких концентраций ошибка определения абсолютного значения аналитического сигнала монотонно снижается от 9,4% и достигает минимального значения в 2,1% при концентрации 300 мг/л. После этого

относительная ошибка абсолютного значения аналитического сигнала переходит к монотонному росту и достигает 4,9% при концентрации 10000 мг/л.

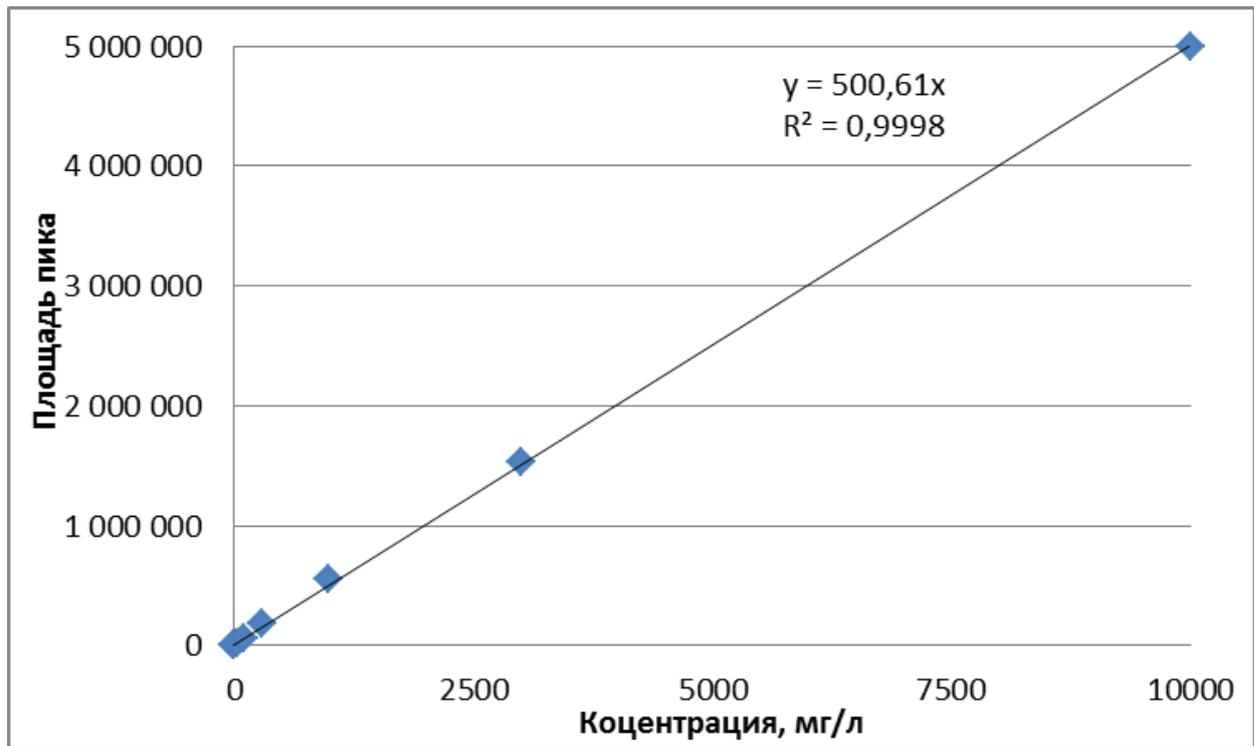


Рис. 5.23. Графическая зависимость площади хроматографического пика докозана ( $n-C_{22}$ ) от его концентрации в анализируемом растворе.

Таким образом, если принять за относительную ошибку определения абсолютного аналитического сигнала углеводородов значение в 5%, которое является общепринятым для газовой хроматографии, то область определяемых концентраций углеводородов будет находиться в диапазоне от 10 до 10000 мг/л. В случае использования в расчетах нормированных значений аналитических сигналов определяемых компонентов относительная ошибка определения при концентрациях выше 10 мг/л становится менее 1,5% и достигает минимального значения 1,1% при концентрации 3000 мг/л.

В результате данного модельного эксперимента показано, что нормировка аналитических сигналов, измеряемых в ходе одного аналитического цикла, позволяет значительно снизить погрешность определения. Это, в свою очередь, позволяет сузить шаг концентраций индивидуальных компонентов химического

маркера, который составляет двукратную величину ошибки определения для выбранного метода анализа.

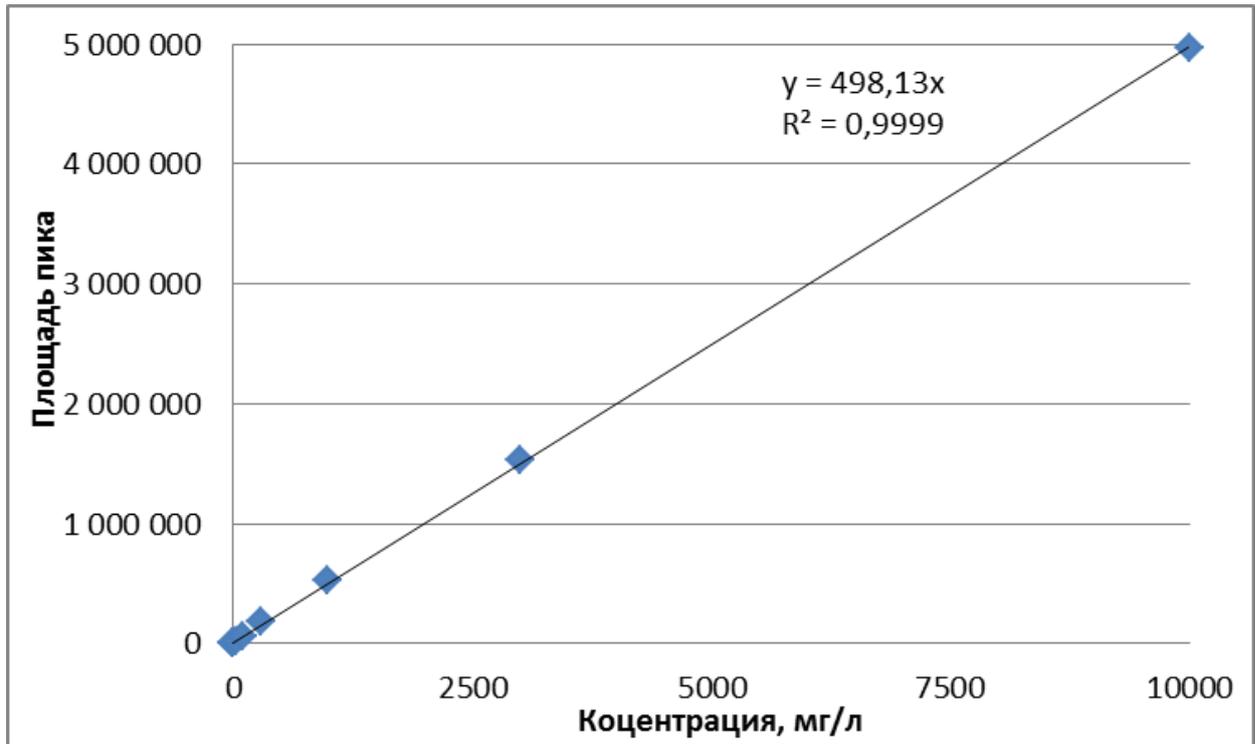


Рис. 5.24. Графическая зависимость площади хроматографического пика трикозана ( $n-C_{23}$ ) от его концентрации в анализируемом растворе.

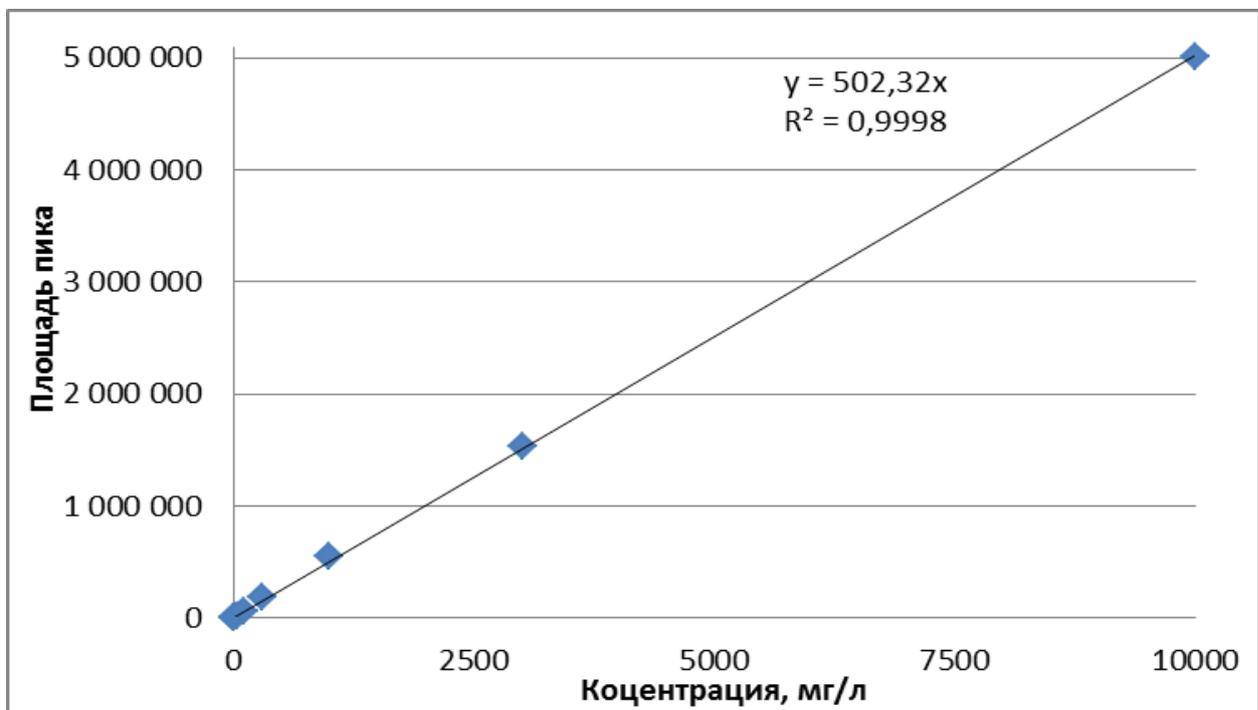


Рис. 5.25. Графическая зависимость площади хроматографического пика тетракозана ( $n-C_{24}$ ) от его концентрации в анализируемом растворе.

Для четырехкомпонентного углеводородного химического маркера с диапазоном определяемых концентраций компонентов от 10 до 10000 мг/л и минимальным шагом их концентраций, равным 9% (3% погрешность изготовления и 1,5% погрешность определения), будет возможно использовать 161 концентрационную ступень для каждого компонента. Это в идеале позволит из 4-х индивидуальных углеводородов изготовить 669'920 комбинаций концентрационного химического маркера, которые можно надежно дифференцировать методом газовой хроматографии.

### **5.3. Получение фталеиновых химических маркеров для идентификации наркотических средств и денежных купюр**

В последнее время все большее распространение получают маркеры, выявляемые химической обработкой. Принцип обнаружения (визуализации) маркеров этого типа основан на том, что невидимую при дневном освещении маркировку проявляют (обрабатывают) раствором бесцветного проявителя и получают цветное изображение. Одним из примеров может служить бесцветные рН-индикаторы (фенолфталеин, крезолфталеин, или тимолфталеин), приобретающие в щелочной среде красную, сиреневую и синюю окраску. При необходимости проявленное изображение может быть обесцвечено обработкой слабой кислотой. Их используют в качестве легирующих добавок к смесевым люминесцентным маркерам в правоохранительной деятельности, а также в виде смесей индикаторов для маркировки предметов преступных посягательств. Эти усложненные рецептуры маркеров позволяют повысить надежность маркировки с учетом широкого свободного распространения в последнее время источников УФ-излучения (портативные, банковские, медицинские УФ-осветители, а также источники УФ-света в развлекательных клубах, на дискотеках и т.п.), которыми могут воспользоваться злоумышленники для обнаружения простых люминесцентных маркеров. Ещё одним положительным свойством химических маркеров на основе рН-индикаторов является то, что они в достаточно низких концентрациях могут

быть обнаружены методами тонкослойной хроматографии и спектроскопическими методами.

В связи со сказанным для получения новых химических маркеров для скрытой маркировки веществ, материалов и изделий обладающих высокой конспиративностью применения, хорошей переносимостью на контактёров, повышенной сохранностью на маркируемых объектах и их надежной идентификацией при экспертном исследовании была использована еще один класс веществ – фталеиновые красители. Наиболее простым представителем фталеиновых красителей является фенолфталеин, а прочие фталеины можно рассматривать как его гомологи, которые отличаются между собой наличием дополнительных метильных и (или) метиленовых групп.

При получении первого маркера механическую смесь фенолфталеина (ФФ), о-крезолфталеина (КФ), тимолфталеина (ТФ), флуоресцеина (резорцинфталеина, РФ), силикагеля, лимонной или щавелевой кислоты обрабатывают раствором адгезионно-активного полимера низкоокисленного атактического полипропилена (ОАПП-Н).

Флуоресцеин, содержащийся в маркере в концентрации 0,1-1,0% мас., в видимом и ультрафиолетовом свете с длиной волны ниже 360 нм и выше 380 нм не люминесцирует в твердом виде, что обеспечивает повышенную конспиративность маркировки объектов. Количество вводимого ОАПП-Н в пределах от 5,0 до 15,0% обеспечивает закрепление фталеинов на маркируемых объектах в течение длительного времени, не изменяя их свойства: денежные купюры, полиэтиленовая упаковка, одежда, ладони рук и т.д. Пленка полимера является гидрофобной, что дополнительно защищает частицы от воды и слипания. Лимонная и щавелевая кислоты выполняют функцию стабилизатора, сохраняющего слабокислую среду при случайном попадании влаги (например, слюна или влажные пальцы рук при пересчете денежных купюр), т.е. цвет маркера в этом случае не изменится. Силикагель выполняет функции наполнителя и адсорбента воды из влажного воздуха, что важно при хранении маркера длительное время. В присутствии силикагеля порошок маркера не слеживается и не комкуется, а сохраняет свою

мелкодисперсную консистенцию. При маркировке мелкие частицы силикагеля способствуют равномерному распределению маркера на поверхности объекта. Указанная смесь четырех фталейнов повышает надежность идентификации и конспиративность применения за счет отсутствия аналогичной смеси в синтетических, медицинских, производственных, косметических и бытовых препаратах. Случайное попадание предлагаемой смеси четырех фталейнов на маркируемый объект исключено. По отдельности фталейны используются в качестве слабительных, антисептических и противоглистных средств в медицине (например, «Пурген»), применяются в парфюмерии и в качестве индикаторов в лабораториях и производстве. Получают химический маркер следующим образом. Приготавливают 100 г маркера, состоящего из базовой смеси фталейнов (57,0 г) и функциональных компонентов (43,0 г). Базовую смесь фталейнов содержащую 45,0 г фенолфталеина, 5,9 г о-крезолфталеина, 5,6 г тимолфталеина и 0,5 г флуоресцеина перемешивают в сухом виде, загружают в лабораторную мельницу и измельчают в течении 5 минут. Для приготовления 12% раствора ОАПП-Н загружают в стеклянный обогреваемый реактор с мешалкой 13,5 г ОАПП-Н, приливают 151,0 мл (99,7 г) н-гексана, перемешивают 30 мин при 50-60°C до полного растворения полипропилена. В полученный раствор постепенно дозируют 57,0 г базовой смеси порошка фталейнов, поднимают температуру суспензии до 68,7 °С и отгоняют большую часть гексана – 100 мл. Влажный порошок выгружают из реактора на плотный лист белой бумаги, рассыпают тонким слоем толщиной 5 мм и сушат при комнатной температуре 25 °С до сухого состояния. Порошок периодически перемешивают шпателем, механически разрушая слипшиеся комочки фталейнов. Сухой порошок фталейнов не прилипает к шпателю и не имеет запаха гексана. Базовую смесь фталейнов с нанесенным на поверхность частиц полимером загружают в гомогенизатор, прибавляют 26,0 г предварительно измельченного в ступке силикагеля марки КСМГ, 3,5 г лимонной кислоты и гомогенизируют сухую смесь в течении 5 минут при интенсивном перемешивании. Приготовленный химический маркер фасуют в полиэтиленовые пакетики по 10 г в каждом.

Тонкодисперсный порошок маркера имеет серый цвет, легко рассыпается по поверхности без агрегации частиц.

Второй маркер получают синтезом трех гомологов фталеинов, включающих ФФ, КФ и неизвестный ранее фталеин с несимметричными фенольными заместителями – о-крезолфенолфталеин (КФФ) или 3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4"-гидроксифенил) фталид. Реакцию осуществляют по следующей методике.

Сначала приготавливают катализатор на основе безводного  $ZnCl_2$ . В металлической ложке расплавляют  $ZnCl_2$  над пламенем спиртовой горелки. Выдерживают до тех пор, пока он не перестанет пузыриться ( $\approx 10$  мин), расплав охлаждают и измельчают в ступке. Реакцию конденсации проводят в две стадии с использованием в качестве растворителя нитробензола. Сначала к 18,6 мл (0,18 М) нитробензола в металлическом тигле прибавляют 4,9 г (0,052 М) фенола, а затем дозируют в реакционную смесь 5,6 г (0,052 М) о-крезола, нагревают смесь до 50-60 °С, перемешивают до полного растворения фенолов. Затем в реакционную смесь прибавляют 16,5 г (0,11 М) фталевого ангидрида, смесь перемешивают и дозируют 14,2 г (0,104 М) безводного измельченного  $ZnCl_2$ . На второй стадии повышают температуру до 120-130 °С, выдерживают реакционную смесь 4 часа периодически перемешивая ее шпателем. В синтезе используют следующее соотношение реагентов: фталевый ангидрид: фенол:  $ZnCl_2$ : о-крезол = 2,15:1,0:2,0:1,0, соотношение фенол: нитробензол = 1,0:3,4. Выход продукта реакции после очистки составляет 34,0% от теоретического (5,9 г). В продукте содержится, % масс.: ФФ = 15,0, КФ = 34,7 и КФФ = 50,3.

Выделение фталеинов из реакционной смеси проводят после отгонки под вакуумом нитробензола. Твердый осадок измельчают и кипятят в фарфоровой чашке со 100 мл дистиллированной воды, к которой добавляют 5 мл концентрированной HCl. Раствор отфильтровывают, осадок промывают водой. Промытый осадок растворяют в 5%-ном теплом растворе NaOH, происходит окрашивание в темно-красный цвет, раствор отфильтровывают от не растворившегося осадка. Красный фильтрат подкисляют ледяной уксусной кислотой порциями по 1 мл, добавляют 6 капель соляной кислоты, до кислой среды.

Происходит изменение цвета раствора от темно-красного до светло-коричневого. Оставляют стоять раствор, для выпадения осадка, в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Очистку продукта реакции проводят следующим образом. Продукт растворяют примерно в 50 мл спирта, кипятят с активированным углем. Горячий раствор отфильтровывают и промывают уголь горячим спиртом. По охлаждению раствор разбавляют восьмикратным количеством дистиллированной воды, фильтруют, затем упаривают в фарфоровой чашке, охлаждают. Выпавший осадок фильтруют, сушат и взвешивают. Продукт реакции имеет светло-коричневый цвет. Синтезированную смесь трех гомологов используют для приготовления 9,1 г химического маркера следующего состава, % масс.: ФФ = 9,7 (0,9 г), КФ = 22,6 (2,0 г), силикагель = 20,0 (1,8 г), лимонная кислота = 3,0 (0,3 г), ОАПП-Н = 12,0 (1,1 г), КФФ = 32,7 (3,0 г). Полученный маркер состоящий из смеси трех гомологов фталеинов, включающих КФФ, позволяет повысить надежность маскировки объектов, уменьшить вероятность фальсификации (копирования) маркера и упростить его состав.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием стандартного пакета программ *GAUSSIAN'09*. Для проведения теоретических исследований был использован квантово-химический метод функционала плотности (DFT, Density Functional Theory). Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP, с обменным функционалом Беке (B3) и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP). Для всех атомов использовался полноэлектронный базисный набор 6-31G(d). Геометрия рассчитанных молекул была полностью оптимизирована, отсутствие мнимых частот колебаний подтверждает их стационарный характер. Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298.15 К, 1 атм.) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии. Рассчитанные термодинамические параметры реакции синтеза КФФ приведены в таблице 5.10, а энергетическая диаграмма на рис. 5.26.

Таблица 5.10. Термодинамические параметры стадий реакций.

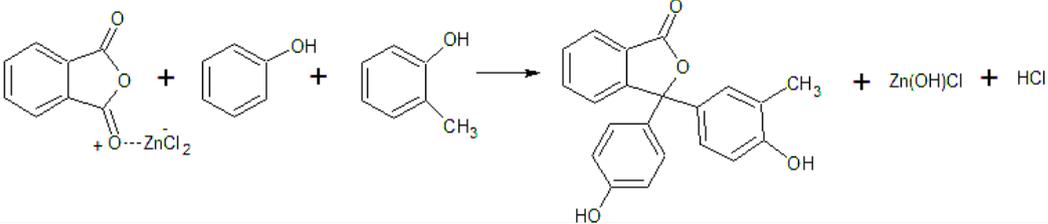
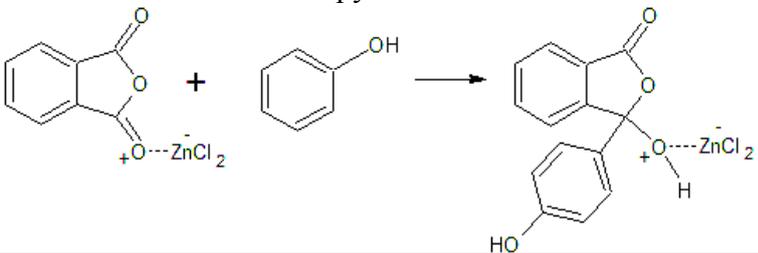
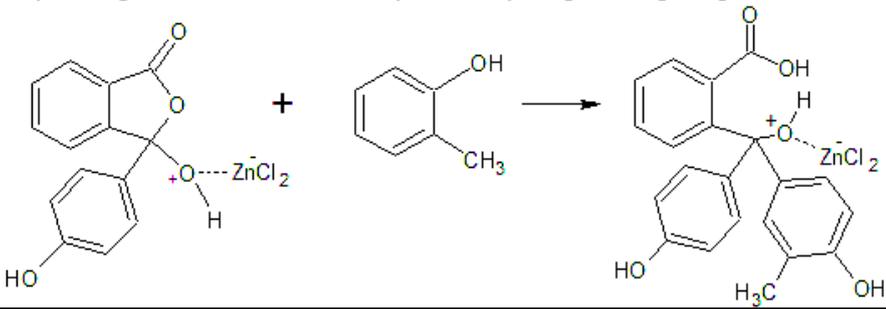
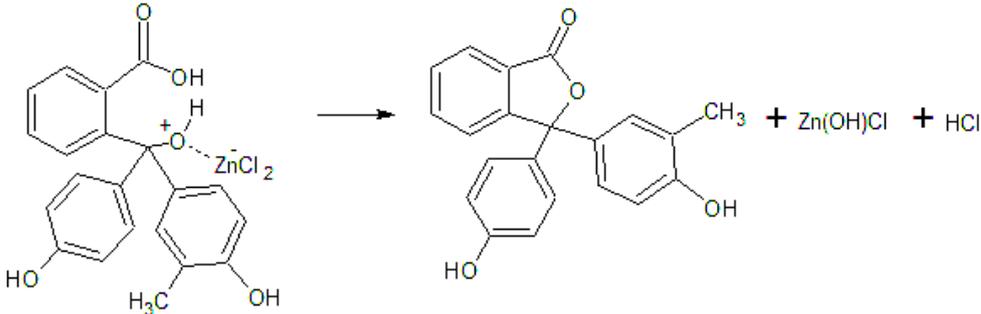
Схема реакции	Термодинамические параметры, ккал/моль
<p style="text-align: center;">Суммарная реакция:</p> 	$\Delta G = 4$ $\Delta H = 50$
<p>1. Нуклеофильное присоединение фенола по атому углерода карбонильной группы</p> 	$\Delta G = 14$ $\Delta H = 2$
<p>2. Нуклеофильное замещение у атома углерода с раскрытием цикла</p> 	$\Delta G = -5$ $\Delta H = 30$
<p>3. Элиминирование с циклизацией и образованием конечного продукта</p> 	$\Delta G = -6$ $\Delta H = 17$

Таблица 5.10 и рис. 5.26 показывают, что суммарная реакция сопровождается небольшими положительными значениями изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса. Вторая и третья стадии реакции дают отрицательные значения энергии Гиббса. Такие изменения характерны для реакций, протекающих при нагревании. При образовании донорно-акцепторного комплекса между фталевым

ангидридом и хлоридом цинка связь C=O в ангидриде незначительно удлиняется (с 1,199Å до 1,221Å), становится более длинной (индекс Виберга меняется с 1,82 до 1,58), пара электронов  $\pi$ -связи C=O смещается к атому кислорода. При этом положительный заряд на атоме углерода этой связи увеличивается с +0,815 до +0,886, усиливая его электрофильную активность в реакции с фенолом. Данная реакция идет преимущественно в *n*-положение фенола через переходное состояние (рис. 5.27), которое было оптимизировано с использованием алгоритма Берни и метод STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton Methods).

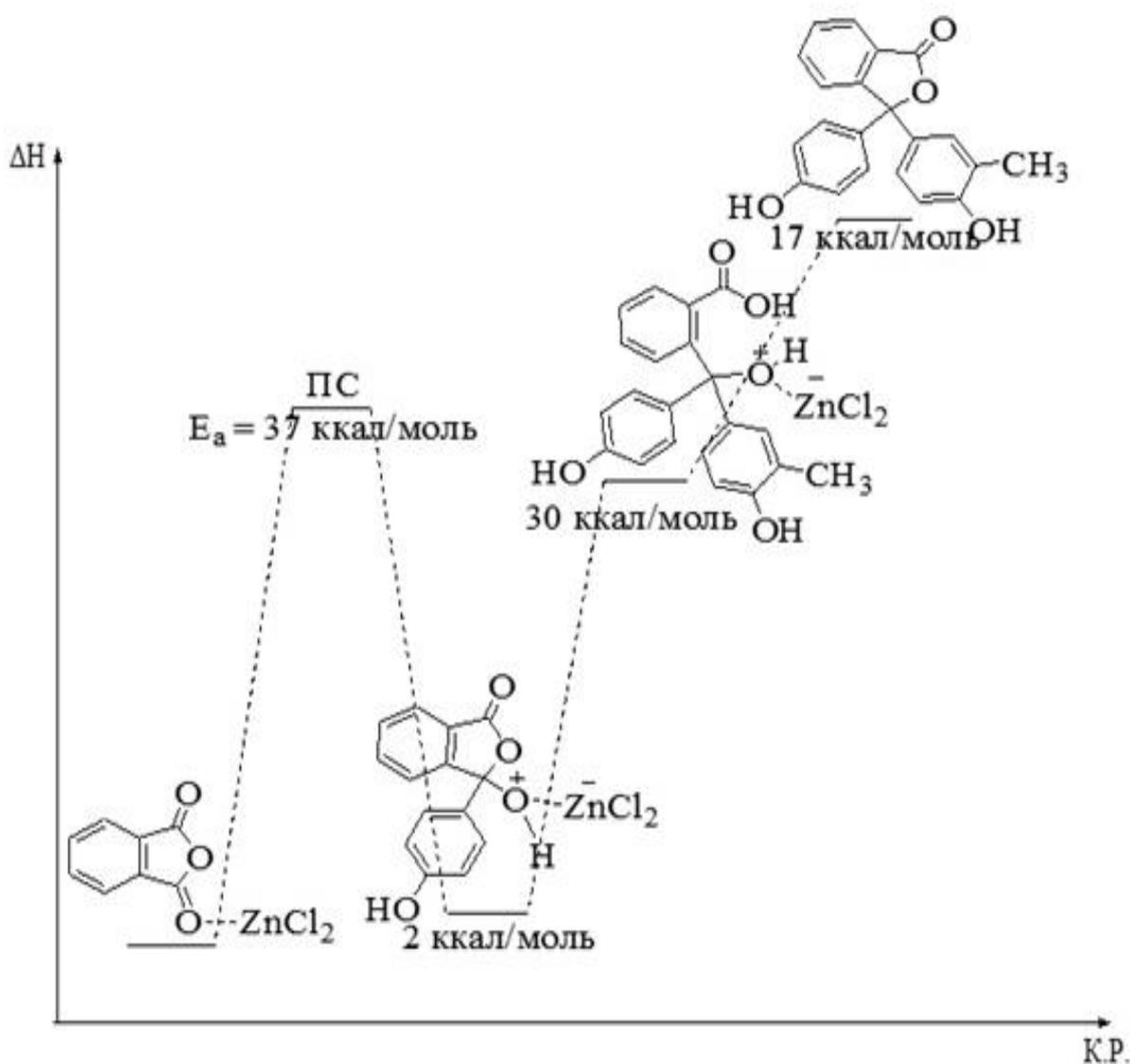


Рис. 5.26. Энтальпийная энергетическая диаграмма реакции синтеза КФФ, где  $\Delta H$  – изменение энтальпии, ккал/моль, а К.Р. – координата реакции.

В переходном состоянии атом углерода 4 выходит из плоскости бензольного кольца, связь  $C_4-H_5$  незначительно удлиняется и ослабевает. Пара  $\pi$ -электронов бензольного кольца фенола переходит на образование связи  $C_4-C_{17}$  (длина связи  $1,798\text{\AA}$ , индекс Виберга  $0,63$ ). Во фталевом ангидриде атом углерода 17 и связанные с ним атомы  $O_8$  и  $O_6$  так же выходят из плоскости, связи между углеродом и кислородами удлиняются (длина связи  $O_6-C_{17}$   $1,284\text{\AA}$ , индекс Виберга  $1,26$ , длина связи  $O_8-C_{17}$   $1,469\text{\AA}$ , индекс Виберга  $0,82$ ). Переходный характер полученной структуры доказывает наличие одной отрицательной колебательной частоты ( $-165\text{ см}^{-1}$ ), которая представляет собой деформационное колебание, в результате которого укорачивается связь  $C_4-C_{17}$ , а в ангидриде удлиняются связи  $O_6-C_{17}$  и  $O_8-C_{17}$ . Энергия активации данного переходного состояния из донорно-акцепторного комплекса и фенола составила  $37\text{ ккал/моль}$ .

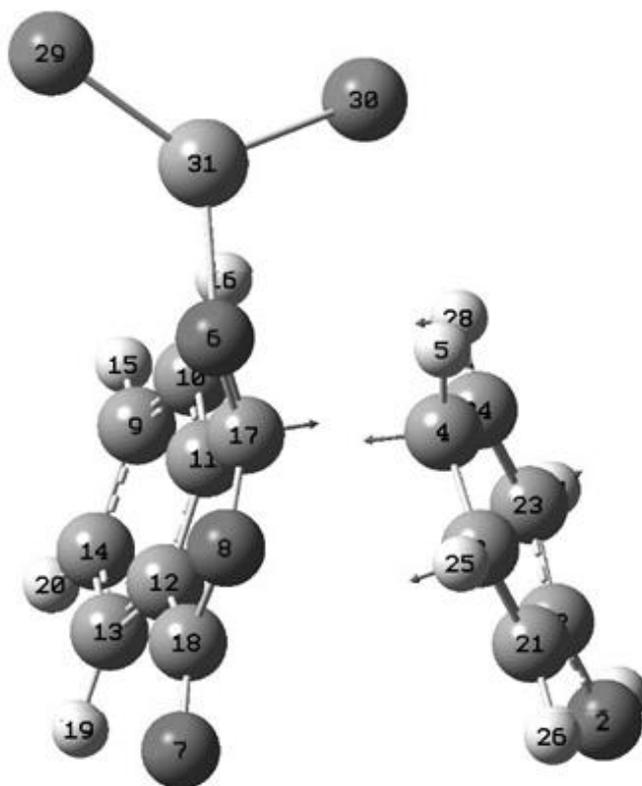


Рис. 5.27. Оптимизированная структура переходного состояния (атомы кислорода – черные, атомы углерода – серые).

Полученные химические маркеры используют для маркировки различных объектов: бумаги, полиэтиленовой упаковки, тканей, ладоней рук, взрывчатых веществ, психотропных смесей «spice», бытовой аппаратуры, денежных купюр, и т.д. Нанесение маркера на указанные объекты проводят при помощи пинцета и ватного тампона. Лишнее количество напыленного твердого маркера удаляют струей воздуха при легком постукивании по объекту маркировки. Визуальный осмотр маркированных объектов показал, что их внешний вид не изменился и напыление не заметно визуально, а также не ощущается на ощупь чувствительной кожей пальцев рук. При интенсивном сгибании купюр, упаковки и ткани маркер не осыпается. Пробу маркера с объектов отбирают с использованием ватного тампона, смоченного этиловым спиртом, затем тампон отжимают, экстрагируют метанолом и упаривают спиртовой раствор досуха в токе воздуха комнатной температуры. Полученный остаток растворяют в 200 мкл метанола. Для проведения качественной реакции на фильтрованную бумагу наносят 1 мкл метанольного раствора фталейнов и смачивают пятно 1,0% водным раствором щелочи, окраска пятна меняется на синюю, что свидетельствует о присутствии фталейнов. Проводят физико-химическую экспертизу на наличие маркера методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). На стартовую линию двух хроматографических пластин марки «Sorbfil ПТСХ-П-А» размером 10x10 см наносят 0,5 мкл метанольного раствора фталейнов. Элюирование пластин осуществляется в элюенте толуол-метанол-уксусная кислота (10:2:1) на высоту 90 мм от линии старта, после чего пластины высушиваются в токе теплого воздуха. Детектирование хроматографической зоны флуоресцеина (желтая окраска при дневном свете) на полученных хроматограммах осуществляют при их осмотре в свете УФ-лампы (365 нм) по наличию интенсивной желто-зеленой люминесценции. Детектирование хроматографических зон остальных фталейнов на первой пластине проводят путем ее обработки реактивом Марки (формалин - серная кислота, объемное соотношение 9:1), на второй пластине - путем ее погружения в ванночку с 1%-ным водным раствором едкого кали или едкого натра. Полученные хроматограммы объектов исследования сравнивают между собой по цвету, форме и значениям  $R_f$ , выявленных хроматографических зон (табл. 5.11). При этом отмечают

наличие на хроматограммах объектов набора хроматографических зон, наблюдаемых на хроматограмме стандартного образца, примененного химического маркера.

Таблица 5.11. Результаты хроматографического анализа химического маркера методом ТСХ.

Фталеин	Rf	Цвет хроматографической зоны		
		УФ-365 нм	1%-ная щелочь	Реактив Марки
РФ	0,43	Желто-зеленная люминесценция	Желтый	Желтый
КФ	0,48	Нет	Фиолетовый	Оранжевый
ФФ	0,57	Нет	Малиновый	Красный
ТФ	0,66	Нет	Синий	Фиолетовый
КФФ	0,52	Нет	Сиреневый	Красный

Полное совпадение хроматограмм проверяемых проб с хроматограммой образца примененного химического маркера позволяет сделать категоричный вывод о его наличии на маркируемых объектах. Высокая чувствительность химического маркера на основе фталеинов позволяет достоверно экспериментально обнаруживать маркер на объектах в количестве  $1,0 \cdot 10^{-6}$  г. Присутствие маркера на объектах фиксируется аналитическими реакциями со щелочью (экспресс-метод) и методом ТСХ после двукратной чистки щеткой смоченной водой, маркер присутствует на объектах после мытья их теплой водой с мылом. С пальцев и ладоней рук маркер удаляется только после 3-5-кратного мытья теплой мыльной водой со щеткой. Повышенная сохранность маркера на маркируемых объектах

обеспечивается высокими адгезионными свойствами нанесенного на поверхность фталеинов ОАПП-Н. Устойчивость маркера к моющим водным растворам увеличивается за счет гидрофобизации поверхности частиц фталеинов полимерной пленкой, т.е. происходит процесс аппретирования фталеинов. Выделение КФФ в индивидуальном виде из смеси трех гомологов затруднено, они разделяются только в аналитических количествах тонкослойной и газо-жидкостной хроматографией.

Образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent Technologies 6850 с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975С. Качественный анализ фталеинов проводят по относительному времени удерживания хроматографических пиков (рис. 5.28), РФ при хроматографировании разлагается.

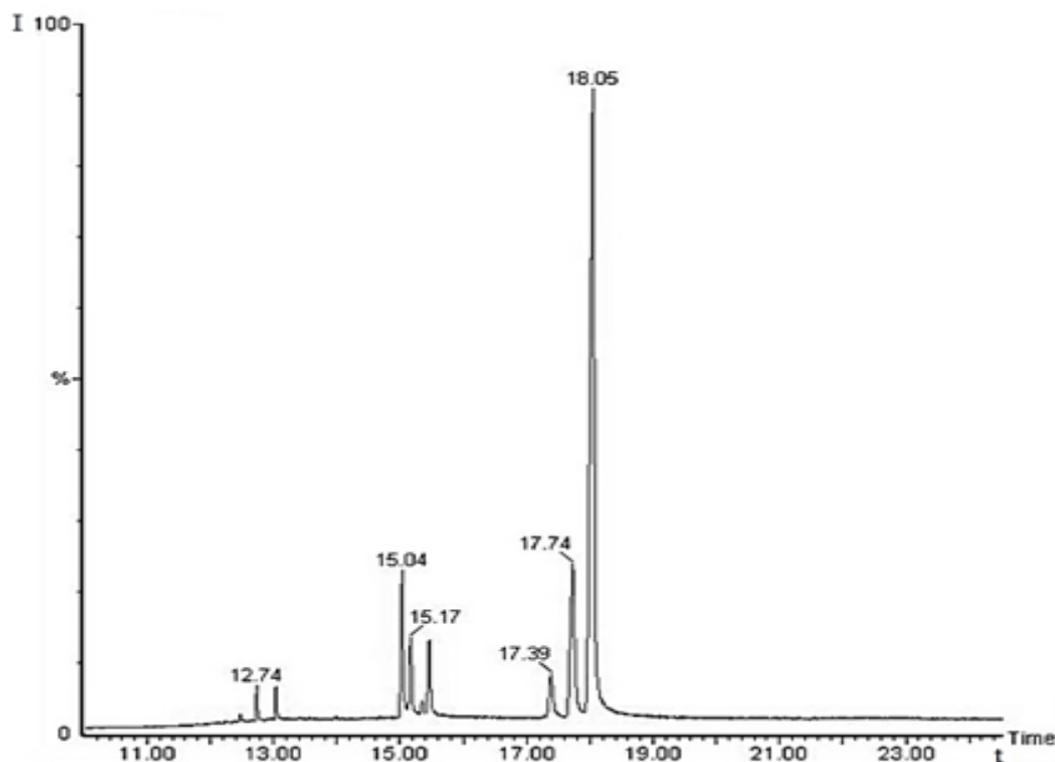


Рис. 5.28. Хроматограмма смеси фталеинов (I – интенсивность пика (%), t – время удерживания (мин): 1 – 15,04, ФФ; 2 – 17,74, КФФ; 3 – 18,05, КФ.

Идентификация хроматографических пиков проводилась при помощи электронных библиотек масс-спектров «NTST 2.0» (дата создания 14.07.2008 г.). На хроматограмме продукта реакции наблюдаются три полностью разделенных пика с

временами удерживания 32,78, 33,50 и 34,15 мин, которые соответствуют ФФ ( $m/z$  318), КФФ ( $m/z$  332) и КФ ( $m/z$  346). Масс-спектры ФФ и КФ полностью совпадают с библиотечными масс-спектрами, а соединение с  $m/z$  332 в электронной библиотеке масс-спектров, содержащей 200 тыс. соединений, не обнаружено. Анализ фрагментации молекулярного иона с  $m/z$  332 подтвердил структуру КФФ. В масс-спектре этого соединения присутствует интенсивный пик молекулярного иона с  $m/z$  332 и пики осколочных ионов с  $m/z$  288, 273, 239, 225, 195, 181. Молекулярный ион КФФ распадается по трем основным направлениям (рис. 5.29):

1. Сначала отщепляется молекула  $\text{CO}_2$ , затем метильный радикал;
2. Отщепляется феноксильный радикал, а затем молекула  $\text{CO}_2$ ;
3. Отщепляется радикал *o*-крезола, а затем молекула  $\text{CO}_2$ .

Приведенные основные направления распада молекулярного иона характерны для фталейнов.

Новые химические маркеры на основе фталейнов испытаны экспертно-криминалистическим управлением Департамента специального и криминалистического обеспечения ФСКН России с целью определения возможностей их применения в деятельности экспертно-криминалистических подразделений. Маркеры рекомендованы к применению в практической деятельности подразделений органов наркоконтроля.

Таким образом, разработаны новые химические маркеры на основе смесей индивидуальных фталейнов, которые обладают высокой конспиративностью применения, хорошей переносимостью на контактеров, повышенной сохранностью маркера на маркируемых объектах и надежной идентификацией фталейнов при экспертном исследовании. Установлено, что синтезированная смесь трех гомологов фталейнов содержит неизвестный ранее фталейн с несимметричными фенольными заместителями КФФ или 3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4''-гидроксифенил)фталид, что уменьшает вероятность фальсификации маркера. Квантово-химическими расчетами реакции синтеза КФФ показано, что суммарная реакция характеризуется небольшими положительными значениями изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса, а вторая и третья стадии протекают с отрицательными

значениями энергии Гиббса. Рассчитана оптимальная структура переходного состояния.

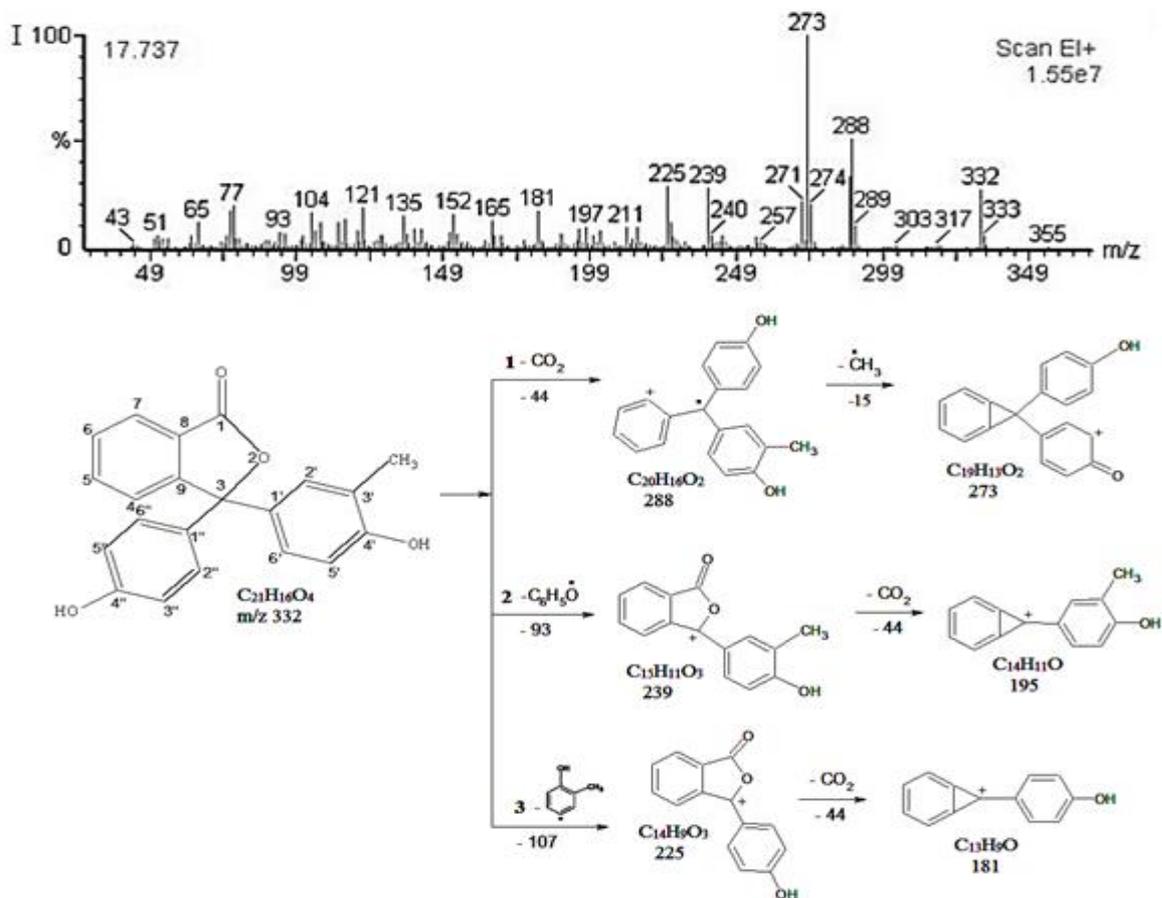


Рис. 5.29. Масс-спектр крезолфенолфталеина и основные характеристические направления фрагментации молекулярного иона.

#### 5.4. Решение обратной задачи при моделировании химического состава концентрационного химического маркера

Как уже упоминалось выше, до настоящего времени в криминалистике остается не оцененной вариативность решения идентификационных задач в отношении материалов, веществ и изделий, для сравнения состава которых применяются методы инструментального контроля. В результате на практике складывается ситуация, при которой не смотря на сложность и разнообразие методов аналитического контроля, примененных для контроля качественных и количественных параметров химического состава сравниваемых объектов, вывод

сводится к совпадению или отличию их химического состава. Еще более «размытой» формулировкой подобных выводов может быть фраза: «Объекты могли составлять ранее единую массу». Неоднозначность таких выводов связана с отсутствием характеристик вариативности химического состава сравниваемых объектов. Такая ситуация, в свою очередь, значительно снижает доказательное значение подобных исследований в суде.

В тоже время, если рассматривать любые сравниваемые вещества и материалы в виде смесей нескольких компонентов с постоянным количественным составом, то эту ситуацию можно представить частным случаем изложенной выше теории концентрационных химических маркеров (раздел 5.1). В качестве примера оценки вариативности химического состава объектов криминалистики следует вернуться к разделу 4.1 и повторно рассмотреть углеводородный состав гидроизолирующих покрытий тротиловых шашек "ТП-200Г-К" пяти производственных партий. Для этого концентрации 4-х линейных углеводородов выразим в виде отношений к концентрации одного и того же компонента, например, генэйкозану (таблица 5.12). В результате такого преобразования получаем для 4-компонентной смеси один компонент (генэйкозан) с постоянной относительной концентрацией, равной единице, а также 3 компонента с концентрациями, находящимися в определенном диапазоне. Для докозана этот диапазон составляет от 1,89 до 4,63, для трикозана – от 2,92 до 14,27, а для тетракозана – от 2,41 до 31,19. Принимая во внимание, что относительная ошибка определения относительных концентраций этих углеводородов не превышает 1,5%, то ширина шага дифференцируемых концентраций составит удвоенную величину ошибки – 3%. Таким образом, в диапазон относительных концентраций докозана укладывается 31 концентрационная ступень, трикозана – 54 ступени, а тетракозана – 87 ступеней. Следовательно, такой 4-компонентный химический маркер будет иметь 145638 вариантов комбинаций количественного состава, которые можно надежно дифференцировать методом газожидкостной хроматографии.

Таблица 5.12. Концентрации 4-х углеводородов в гидроизолирующем покрытии тротильных шашек пяти производственных партий и их отношения к концентрации генэйкозана.

Покрытие шашки	C <sub>n</sub> -C <sub>n</sub> , %				C <sub>n</sub> -C <sub>n</sub> /C <sub>n</sub> -C <sub>21</sub>			
	н-С <sub>21</sub>	н-С <sub>22</sub>	н-С <sub>23</sub>	н-С <sub>24</sub>	н-С <sub>21</sub>	н-С <sub>22</sub>	н-С <sub>23</sub>	н-С <sub>24</sub>
Партия №1	0,60	1,14	1,76	2,63	1,00	1,89	2,92	4,37
Партия №2	1,51	3,50	6,33	3,63	1,00	2,33	4,21	2,41
Партия №3	1,31	3,11	5,32	4,63	1,00	2,36	4,04	3,52
Партия №4	0,18	0,84	2,58	5,63	1,00	4,63	14,27	31,19
Партия №5	0,49	1,89	3,93	6,63	1,00	3,87	8,05	13,60

Таким образом, это наглядно показывает, что при хроматографическом сравнении состава нефтепродуктов всего лишь по 4-м углеводородам совпадение их относительных концентраций будет означать идентификацию, как один случай из 145638 подобных. Поэтому дальнейшее сравнение концентраций прочих углеводородов можно считать излишним. В тоже время можно утверждать, что для подобных исследований очень важным является информация о возможном составе сравниваемых веществ и материалов, для получения которой может оказаться полезным формирование криминалистических коллекций материалов, веществ и изделий.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена классификация объектов, задач и методов инструментального контроля химического состава индивидуальных веществ и их смесей в области криминалистики на основании единого научно-методического подхода к сравнительному исследованию материалов, веществ и изделий, входящих в общую целевую группу.

2. Разработаны методики контроля наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, сильнодействующих и ядовитых веществ. Построен алгоритм применения методов контроля для мониторинга мест локализации и путей перемещения наркосодержащих смесей и взрывчатых материалов промышленного изготовления в нелегальном обороте. Для 3-х новых объектов криминалистики (мефедрон, метилон и 4-МЕС) впервые получены спектральные и хроматографические характеристики аналитического сигнала, позволяющие осуществлять аналитический контроль в отсутствии их стандартных образцов. Впервые на территории России в курительных смесях идентифицировано 6 синтетических каннабиноидов, оборот которых в дальнейшем был запрещен. Для 6 синтетических каннабиноидов и 15 производных фенэтиламина определены параметры газохроматографического удерживания на неполярной неподвижной жидкой фазе. Впервые изучено электрохимическое поведение 4-хлордегидрометилтестостерона и разработана методика контроля этого анаболического стероида в лекарственных средствах.

3. Разработана теория концентрационных химических маркеров. Установлено, что при использовании высокочувствительных методов контроля расширение диапазона линейности аналитического сигнала и снижение погрешности определения метода увеличивает вариативность химического состава многокомпонентных смесей. Создана система кодирования информации, где переменными величинами являлись количество определяемых компонентов химического маркера и их концентрации. Критерием идентичности нескольких проб концентрационных химических маркеров выбрано одновременное совпадение их

качественного и количественного химического состава. Установлено, что для увеличения вариативности количественного состава химического маркера в расчетах необходимо оперировать отношениями аналитических сигналов индивидуальных компонентов, а не их абсолютными концентрациями.

4. Разработаны рецептуры эффективных химических маркеров и способы химической маркировки материалов, веществ и изделий для решения актуальных задач криминалистики методами контроля на основе смесей индивидуальных фталеинов, которые обладают высокой конспиративностью применения, хорошей переносимостью на контактеров, повышенной сохранностью маркера на маркируемых объектах и надежной идентификацией фталеинов при экспертном исследовании. Установлено, что синтезированная смесь трех гомологов фталеинов содержит неизвестный ранее фталеин с несимметричными фенольными заместителями КФФ или 3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4"-гидроксифенил)фталид, что уменьшает вероятность имитации маркера. Квантово-химическими расчетами реакции синтеза КФФ показано, что суммарная реакция характеризуется небольшими положительными значениями изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса, а вторая и третья стадии протекают с отрицательными значениями энергии Гиббса. Рассчитана оптимальная структура переходного состояния.

5. Методами инструментального контроля проведен мониторинг химического состава взрывчатых материалов промышленного изготовления, горюче-смазочных материалов, наркотических средств и их смесей, как наиболее важных объектов криминалистики. Изучены возможности применения полученных результатов для решения идентификационных задач в отношении источника происхождения и их сравнительного исследования с учетом большого массива разнородных показателей. Оценена вариативность идентификационных исследований химического состава материалов, веществ и изделий, определяемого методом газожидкостной хроматографии.

6. Теоретически обоснована и экспериментально доказана перспективность применения метода вольтамперометрии для контроля в криминалистике следующих материалов и веществ: производных тестостерона в сильнодействующих препаратах, металлов в продуктах выстрела и в местах разрезов на упаковочных материалах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Лайстнер, Л. Химия в криминалистике [Текст] / Л. Лайстнер, П. Буйташ. – Москва: Мир, 1990. – С. 6.
2. Павилова, Г. В. Аналитическая химия в судебной экспертизе [Текст] / В. Г. Павилова, Г. С. Бежанишвили // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 4. – С. 76–80.
3. Митричев, В. С. и Хрусталева, В. Н. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них [Текст] / В. С. Митричев, В. Н. Хрусталева. – Санкт-Петербург : Питер, 2003. – С. 10–36.
4. Торвальд, Ю. Век криминалистики [Текст] / Ю. Торвальд. – Ростов-на-Дону : Феникс, 1996. – С. 293–303.
5. Золотов, Ю. А. Химические тест-методы анализа [Текст] / Ю. А. Зотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – Москва : ЕдиториалУРСС, 2002. – 304 с.
6. Chemical Development of Latent Fingerprints: Computational Design of Ninhydrin Analogues [Text] / R. Elber, A. Frank, J. Almog // Journal of Forensic Sciences. – Т. 45 (4). – P. 757–760.
7. Об обеспечении единства измерений [Электронный ресурс] : Федеральный закон от 26 июня 2008 г. N 102–ФЗ (с изменениями и дополнениями) // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12161093> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.
8. Об аккредитации в национальной системе аккредитации [Электронный ресурс] : Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 412–ФЗ (с изменениями и дополнениями) // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/70552684> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.
9. О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации [Электронный ресурс] : Федеральный закон от 31 мая 2001 г. N 73–ФЗ (с изменениями и дополнениями) // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12123142> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

10. Вопросы организации производства судебных экспертиз в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации [Электронный ресурс] : приказ МВД РФ от 29.06.2005 № 511 (в ред. Приказа МВД РФ от 15.10.2012 N 939. Зарегистрировано в Минюсте РФ 23 августа 2005 г. N 6931) // Референт : правовая система . – Режим доступа : <http://www.referent.ru/1/84449> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

11. Об организации производства судебных экспертиз в экспертных подразделениях органов федеральной службы безопасности [Электронный ресурс] : приказ ФСБ РФ от 23 июня 2011 г. N 277. Зарегистрировано в Минюсте РФ 6 сентября 2011 г. N 21744 // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12189652> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

12. Приказ Минюста России от 27.12.2012 N 237 [Электронный ресурс] : Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2013 N 26742 // Гарант : информационно-правовой портал. – режим доступа : <http://base.garant.ru/70309342> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

13. Захарова, В. В. Особенности ведомственной регламентации деятельности эксперта и специалиста [Текст] / В. В. Захарова // Теория и практика судебной экспертизы. – 2007. – № 4. – С. 10–13.

14. Структура федерального государственного казенного учреждения «Экспертно-криминалистический центр МВД России» [Электронный ресурс] // Министерство внутренних дел Российской Федерации. – Режим доступа : [http://mvd.ru/upload/site1/v\\_internet\\_struktura\\_eks.pdf](http://mvd.ru/upload/site1/v_internet_struktura_eks.pdf). (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

15. Структура РФЦСЭ при минюсте России [Электронный ресурс] // Российский федеральный центр судебной экспертизе при Министерстве юстиции РФ. – Режим доступа : <http://www.sudexpert.ru/structure> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

16. Об утверждении Положения о Центральном экспертно-криминалистическом таможенном управлении [Электронный ресурс] : приказ

Федеральной таможенной службы от 3 мая 2011 г. N 902 (с изменениями и дополнениями) // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/789048> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

17. Департамент специального и криминалистического обеспечения [Электронный ресурс] // Федеральная служба Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков. – Режим доступа : <http://www.fskn.gov.ru/pages/main/info/leadership/6000/index.shtml> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

18. Виды экспертиз [Электронный ресурс] // 111 Главный государственный центр судебно-медицинских и криминалистических экспертиз Министерства обороны РФ. – Режим доступа : <http://www.111centr.ru/gpage.html> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

19. Об утверждении Порядка организации и производства судебно-медицинских экспертиз в государственных судебно-экспертных учреждениях Российской Федерации [Электронный ресурс] : приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 12 мая 2010 г. N 346н // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12177987> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

20. Химические экспертизы [Электронный ресурс] // Федерация судебных экспертов : некоммерческое партнерство. – Режим доступа : <http://sud-expertiza.ru/c/himicheskie-ekspertizy/> (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

21. Аккредитация криминалистических лабораторий на соответствие ISO 17025 (на примере баллистической лаборатории криминалистического управления полиции Израиля [Текст] / П. В. Гиверц [и др.] // Теория и практика судебной экспертизы. – 2010. – № 4. – С. 346–350.

22. ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий [Электронный ресурс]. – введ. 2011.04.04 // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/> (дата обращения: 30.09.2014). – Загл. с экрана.

23. Опыт аккредитации экспертного подразделения в целях подтверждения компетентности и процессуальной независимости [Текст] / В. М. Богданов [и др.] // Судебная экспертиза. – 2009. – № 2. – С. 5–12.

24. Опыт аккредитации судебно-экспертных лабораторий Минюста России на соответствие ИСО/МЭК 17025 [Текст] / С. А. Смирнова [и др.] // Теория и практика судебной экспертизы. – 2011. – № 2. – С. 40–56.

25. Проблемы унификации правовой основы судебной экспертизы и пути их решения. Орлова, В. Ф. №4 (8), 2007 г., Теория и практика судебной экспертизы, стр. 14–25.

26. Положение о Федеральном межведомственном координационно-методическом совете по судебной экспертизе и экспертным исследованиям, утвержденное на заседании ФМКМС от 22 апреля 2005 года [Электронный ресурс] // Российский федеральный центр судебной экспертизе при Министерстве юстиции РФ. – Режим доступа : <http://www.sudexpert.ru/files/FMKMS.pdf>. (дата обращения: 01 10 2014). – Загл. с экрана.

27. Микляева, О. В. 26–е Заседание ФМКМС по судебной экспертизе и экспертным исследованиям [Текст] / О. В. Микляева // Теория и практика судебной экспертизы. – 2011. – № 4. – С. 48–49.

28. Джувалыков, С. Г. Организация судебно-химических экспертиз в государственных судебно-экспертных учреждениях Министерства обороны Российской Федерации и основные направления ее совершенствования : дис. ... канд. мед. наук : 14.00.24 / С. Г. Джувалыков. – Москва : [б. и.], 2006. – 128 с.

29. Фетисов, В. А. Современное состояние и направления совершенствования деятельности судебно-экспертных учреждений Военно-Морского Флота в мирное время и при чрезвычайных ситуациях [Текст] : дис. ... д-ра мед. наук : 14.00.33 / В. А. Фетисов. – Москва, 2005. – 309 с.

30. Бердник, П. В. Организация деятельности экспертно-криминалистических подразделений органов внутренних дел на современном этапе [Текст] / П. В. Бердник, С. А. Рябов // Экспертная практика. – 2004. – № 56. – С. 6–14.

31. Лисянский, Б. М. Отчет о проведении Всероссийской научно-практической конференции, посвященной памяти профессора Ю. М. Кубицкого, «Современные проблемы медико-криминалистических, судебно-химических и химико-токсикологических экспертных исследований» 31 окт.-1 нояб. 2007 г. [Текст] / Б. М. Лисянский // Теория и практика судебной экспертизы. – 2008. – № 2. – С. 241–249.

32. Черкаев, А. В. К вопросу о развитии системы государственных судебно-экспертных учреждений [Текст] / А. В. Черкаев // Теория и практика судебной экспертизы. – 2010. – № 2. – С. 46–48.

33. Любимов, Ю. С Роль криминалистики на современном этапе развития системы СЭУ Минюста России [Текст] / Ю. С. Любимов // Теория и практика судебной экспертизы. – 2012. – № 1. – С. 12–17.

34. Хазиев, Ш. Н. Особенности организации судебных экспертиз в странах англо-американского права [Текст] : Ш. Н. Хазиев // Теория и практика судебной экспертизы. – 2007. – № 4. – С. 218–221.

35. Караваев, М. В. Информация об участии экспертов-взрывотехников ЭКЦ МВД России в международном семинаре по взрывотехнической тематике в Великобритании [Текст] / М. В. Караваев, А. Д. Стецкевич // Экспертная практика. – 2004. – № 56. – С. 116–121.

36. Усов, А. И. Подготовка экспертов в Окленде [Текст] / А. И. Усов, О. А. Ламухина // Теория и практика судебной экспертизы. – 2009. – № 1. – С. 45–47.

37. Хазиев, Ш. Н. О системе судебно-экспертных учреждений США [Текст] / Ш. Н. Хазиев // Теория и практика судебной экспертизы. – 2010. – № 1. – С. 240–246.

38. Дружинин, Ю. А Особенности производства осмотра места происшествия в США сотрудниками ФБР [Текст] / Ю. А. Дружинин // Экспертная практика. – 2011. – № 70. С. 82–87.

39. Мартынов, В. В. Информация о пребывании экспертов-взрывотехников в США в составе делегации МВД России [Текст] / В. В. Мартынов, А. А. Фильчаков // Экспертная практика. – 1996. – № 44. – С. 89–91.

40. Хазиев, Ш. Н. О докладе национальной академии наук США «Об укреплении судебно-экспертной науки в США» и его значении для международного судебно-экспертного сообщества [Текст] / Ш. Н. Хазиев, А. И. Усов // Теория и практика судебной экспертизы. – 2010. – № 2. – С. 196–202.

41. Кокин, А. В. Проблемы подготовки экспертных кадров [Текст] / А. В. Кокин // Теория и практика судебной экспертизы. – 2010. – № 2. – С. 50–58.

42. Мартынов, В. В. Об опыте работы специалистов Центральной лаборатории Префектуры полиции г. Парижа [Текст] / В. В. Мартынов, А. Б. Наумов // Экспертная практика. – 2000. – № 48. – С. 123–127.

43. Ламухина, О. А. Институт судебной экспертизы Федерального управления уголовной полиции Германии [Текст] / О. А. Ламухина // Теория и практика судебной экспертизы. – 2008. – № 3. – С. 224–227.

44. Золотов, Ю. А. Химический анализ и контроль важнейших объектов [Текст] / Ю. А. Золотов // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 8–10.

45. Об утверждении перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации [Электронный ресурс] : постановление Правительства РФ от 30 июня 1998 г. № 681, по состоянию на 23.06.2014 г. // ГАРАНТ. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12112176>. (дата обращения: 30 09 2014). – Загл. с экрана.

46. Структурные формулы соединений, контролируемых как наркотические средства и психотропные вещества. Общая часть [Текст] : учеб. пособие / В. Ю. Кузовлев [и др.] ; под ред. Е. А. Симонова. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 178 с.

47. Симонов, Е. А. Наркотические средства и психотропные вещества, контролируемые на территории Российской Федерации [Текст] : справочник / Е. А. Симонов, Л. Ф. Найденова, С. А. Ворнаков ; под ред. В. В. Рогозина. – Москва : Интертех, 2003. – 418 с.

48. Информационно-аналитическая справка о наркоситуации в Российской Федерации и результатах борьбы с незаконным оборотом

наркотиков в I квартале 2014 года [Электронный ресурс] // Федеральная служба Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков. – Режим доступа : <http://www.fskn.gov.ru/pages/main/prevent/3939/4052/index.shtml> (дптп обращения: 03.10.2014). – Загл. с экрана.

49. Уголовный кодекс Российской Федерации от 13 июня 1996 г. N 63–ФЗ [Электронный ресурс] // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/10108000> (дата обращения: 03.10.2014). – Загл. с экрана.

50. О наркотических средствах и психотропных веществах [Электронный ресурс] : Федеральный закон от 8 января 1998 г. N 3–ФЗ (с изменениями и дополнениями) // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12107402> (дата обращения: 03.10.2014). – Загл. с экрана.

51. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии лекарственных веществ [Текст] / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, И. В. Шендрик. – 3–е. – Москва : Мир : БИНОМ, 2010. – С. 18.

52. Об утверждении списков сильнодействующих и ядовитых веществ для целей статьи 234 и других статей Уголовного кодекса Российской Федерации [Электронный ресурс] : постановление Правительства РФ от 29 декабря 2007 г. N 964 // Гарант : информационно-правовой портал. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/12158202/> (дата обращения: 06.10.2014). – Загл. с экрана.

53. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий [Текст] : учебное пособие / А. В. Аграфенин [и др.] ; под ред. В. Г. Савенко. – Москва : ЭКЦ МВД России, 1993. – С. 33.

54. Криминалистическое исследование светлых нефтепродуктов методом капиллярной газовой хроматографии [Текст] : методическое письмо

/ И. П. Карлин ; под ред. С. А. Леонтьевой. – Москва : ВНИИ МВД СССР, 1983. – С. 4.

55. Бибиков, В. В. Экспертное исследование смазочных материалов [Текст] : методические рекомендации / В. В. Бибиков, Н. М. Кузьмин. – Москва : ВНИИ МВД СССР, 1977. – С. 4–5.

56. Дорофеев, Д. Н. К вопросу о возможности дифференциации измененных нефтепродуктов по составу сероорганических соединений [Электронный ресурс] / Д. Н. Дорофеев, П. В. Сеин // Ученые записки : электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2007. – Вып. 1. – Режим доступа : <http://scientific-notes.ru/pdf/sa10.pdf> (Дата обращения: 11.10.2014). – Загл. с экрана.

57. Темердашев, З. А. Исследование и анализ бензинов, измененных в процессах испарения и выгорания [Текст] / З. А. Темердашев, И. А. Колычев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 4–8.

58. Худяков В. З. Экспертное исследование полимерных пленок и липких лент на полимерной основе методом ИК-спектроскопии [Текст] / В. З. Худяков, А. В. Беляев. – Москва : ЭКЦ МВД России, 1993. – 120 с.

59. Худяков В.З. Экспертное исследование электроизоляционных материалов на полимерной основе [Текст] : учебное пособие / В. З. Худяков, Т. Б. Кимстач, О. С. Щерба. – Москва : ЭКЦ МВД России, 1996. – 104 с.

60. Леонтьева, Л. О. Установление типа полимерного покрытия искусственных кож методом ИК-спектроскопии с использованием НПВО [Текст] / Л. О. Леонтьева // Экспертная практика и новые методы исследования. – Москва : ВНИИСЭ, 1990. – Вып. 18. – С. 56.

61. Экспертное исследование герметиков и резиновых уплотнителей лобовых стекол некоторых марок легковых автомобилей [Текст] / Павилова

Г. В. [и др.] // Экспертная практика и новые методы исследования. – Москва : ВНИИСЭ, 1994. – Вып. 3. – С. 72.

62. Пучков, В. А. Характеристика объектов волокнистой природы как источников криминалистической информации [Текст] / В. А. Пучков // Проблемы совершенствования судебных экспертиз. – Москва : ВНИИСЭ, 1994. – С. 8.

63. Богодухов, С. И. Материаловедение [Текст] : учебник / С. И. Богодухов, Е. С. Козик. – Старый Оскол : ТНТ, 2012. – С. 464–466, 487–489.

64. Худяков, В. З. Экспертное исследование синтетических клеящих материалов [Текст] : учеб. пособ. / В. З. Худяков, В. Н. Галяшин. – Москва : ЭКЦ МВД СССР, 1991. – С. 6.

65. Поциус, А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания [Текст] : пер. с англ. / А. В. Поциус ; под ред. Г. В. Комарова. – Санкт-Петербург : Профессия, 2007. – С. 345–348.

66. Масленников, К. Н. Химические волокна [Текст] : словарь-справочник / К. Н. Масленников ; под ред. А. А. Конкина. – Москва : Химия, 1973. – С. 5–6.

67. Матвеев, М. Ю. Выявление и классификация идентификационных признаков при экспертном исследовании объектов из металлов и сплавов [Текст] / М. Ю. Матвеев, М. Г. Щербаковский // Криминалистика и судебная экспертиза : республиканский междуведомственный научно-методический сборник. – Киев : Вища шк., 1986. – Вып. 32. – С. 67–74.

68. Аграфенин, А. В. Экспертное исследование изделий из железоуглеродистых сплавов по элементному составу [Текст] : справочное пособие : в 2 ч. / А. В. Аграфенин, Т. Ф. Одиноккина, В. З. Худяков. – Москва : Изд-во ВНИИ МВД СССР, 1983. – Ч. 2. – 20 с.

69. Овсянникова, Н. А. Особенности осмотра места происшествия при кражах изделий из цветных металлов с объектов электроэнергетики [Текст] / Н. А. Овсянникова // Проблемы отправления правосудия по уголовным делам в современной России: теория и практика : сборник научных статей. – Курск : Изд-во Курск. гос. техн. ун-та, 2007. – Ч. 2. – С. 271–274.

70. Экспертное исследование сплавов на основе металлов платиновой группы [Текст] : методические рекомендации / М. В. Ануфриев [и др.]. – Москва : Изд-во ЭКЦ МВД России, 1996. – 23 с.

71. Хашковская, Т. Н. Исследование драгоценных металлов в ювелирных изделиях [Текст] / Т. Н. Хашковская // Теория и практика судебной экспертизы : научно-практический журнал. – 2007 – № 2. – С. 123–129.

72. Предупреждение краж цветных и редкоземельных металлов [Текст] : учебное пособие / О. Б. Исаров [и др.]. – Москва : ВНИИ МВД России, 2007. – 145 с.

73.. Комплексное физико-химическое исследование изделий из сталей [Текст] / А. В. Аграфенин [и др.] // Использование современных достижений науки и техники в деятельности следственных органов и судов по борьбе с преступностью :

тезисы республиканской научной конференции. – Вильнюс : Изд-во НИИСЭ МЮ ЛитССР, 1981. – С. 251–253.

74. Щеглов, О. А. Экспертное исследование силикатных материалов и изделий из них [Текст] / О. А. Щеглов // Материалы международной научно-практической конференции "Теория и практика судебной экспертизы в современных условиях", г. Москва, 14–15 февраля 2007 г. – Москва : ТК Велби : Изд-во Проспект, 2007. – С. 311–313.

75. Дворкин, Л. И. Строительные минеральные вяжущие материалы [Текст] / Л. И. Дворкин. – Москва : Инфра-Инженерия, 2011. С. 26–29, 91, 151–155, 411–426.

76. Абрахимов, В. З. Керамические строительные материалы [Текст] : учебник / В. З. Абрахимов, Е. С. Абдрахимова, Д. Ю. Денисов // Самарская академия государственного и муниципального управления. – Самара, 2010. – С. 6–48.

77. Взрывчатые вещества [Текст] : учебное пособие : в 2 т. Т. 2. Взрывчатые вещества. Основные свойства. Технология изготовления и переработки / под. ред. Л. В. Фомичевой ; под общ. ред. Р. И. Илькаева. – Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. – С. 15–18.

78. Тузков, Ю. Б. Криминалистическое исследование бризантных взрывчатых веществ [Текст] : метод. рекомендации / Ю. Б. Тузков, С. Я. Макаров, А. Ю. Семенов. – Москва : ЭКЦ МВД РФ, 1997. – С. 4–5.

79. Гуревич, М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий [Текст] / М. М. Гуревич, Э. Ф. Ицко, М. М. Середенко ; под общ. ред. Э. Ф. Ицко. – Санкт-Петербург : Прфессия, 2010. – С. 11.

80. Яколев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий [Текст] : учебник для вузов / А. Д. Яковлев. – 4-е изд., исправл. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2010. – С. 7–22.

81. Моисеева, Т. Ф. Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий из них [Текст] : курс лекций. – Москва : Изд-во «Щит-М», 2005. – С. 26–28, 102–105, 145–159.

82. Технология пищевых производств [Текст] / А. П. Нечаев [и др.] ; под ред. А. П. Нечаева. – Москва : КолосС, 2005. – С. 11–39.

83. Криминалистическое исследование материалов, веществ и изделий [Текст] : учебное пособие / Э. В. Сысоев [и др.]. – Тамбов : Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2007. – С. 28–29.

84. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы [Текст] : Методические рекомендации / М. В. [и др.]. – Москва : ЭКЦ МВД России, 1999. – С. 5–7.

85. Соколов, С. М. Сравнительное судебно-химическое исследование бумаги [Текст] : дис. ... канд. хим. наук / С. М. Соколов. – Москва, 1945. – С. 21.

86. Карлин, И. П. Анализ в криминалистике [Текст] / И. П. Карлин // Тез. докл. Всерос. конф. "Хим. анализ веществ и мат.". Москва, 16–21 апреля 2000 г. – Москва, 2000. – С. 142–143.

87. Павилова, Г. В. Аналитическая химия в судебной экспертизе [Текст] / Г. В. Павилова, Г. С. Бежанишвили // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 76–80.

88. Blank, A. B. Site of analytical chemistry in line of natural sciences [Text] / A. B. Blank // International Conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005 : Book of Abstracts. – Kyiv, 2005. – 410 p.

89. Halford, B. Chemistry's crime fighters [Text] / Halford B. // Chemical Engineering News– 2005. – Т. 83, № 17. – P. 30–32.

90. Recent advances in micro-sample preparation with forensic applications [Text] / Kabir Abuzar [et al.] // TRAC: Trends analytical chemistry. – 2013. – Т. 45. – P. 264–279.

91. Strippable coatings for forensic collection of trace chemicals from surfaces [Text] / K. Beltis K. [et al.] // Analytical chemistry. – 2012. – Т. 84, № 24. – P. 10514–10517.

92. Vas, G. Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis [Text] / G. Vas, K. Vékey // Journal of Mass Spectrometry. – 2004. – Т. 39, № 3. – P. 233–254.

93. Tena, MaríaTeresa. Multiple solid-phase microextraction: Theory and applications [Text] / María Teresa Tena, José David Carrillo // TRAC: Trends analytical chemistry. – 2007. – Т. 26, № 3. – P. 206–214.

94. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods andtheir applications [Text] / Kumar Gaura [et al.] // Analitica chimica acta. – 2008. – Т. 610, № 1. – P. 1–14.

95. David, Frank. Stir bar sorptive extraction for trace analysis [Text] / Frank David, Sandra Pat // Journal of Chromatograpfy A. – 2007. – Т. 1152, № 1–2. – P. 54–69.

96. Fuensanta, Sánchez-Rojas. A Review of Stir Bar Sorptive Extraction [Text] / Fuensanta Sánchez-Rojas, Catalina Bosch-Ojeda, Manuel Cano-Pavón // Chromatographia. – 2009. – Т. 69. – P. 79–94.

97. Фицев, И. М. Хроматографические методы в криминалистической экспертизе [Текст] / И. М. Фицев, В. К. Блохин, Г. К. Будников // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1289–1298.

98. Gailer, J. Simultaneous multi-element-specific detection by ICP-AES - an innovative analytical technique to investigate the molecular toxicology of metals and metalloids in vitro and in vivo [Text] / J. Gailer // ICP Inf. Newslett. – 2003. – Т. 29, № 1. – P. 30–31.

99. Хмельницкий, И. К. Капиллярная электрохроматография (обзор) [Текст] / И. К. Хмельницкий, Л. А. Карцова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 6. – С. 917–925.

100. Easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry combined with thin-layer chromatography [Text] / Haddad Renato, [et al.] // Analytical chemistry. – 2008. – Т. 80, № 8. – P. 2744–2750.

101. Beens, Jan. Comprehensive two-dimensional gas chromatography - a powerful and versatile technique [Text] / Beens Jan, Brinkman Udo A. Th. // Analyst. – 2005. – Т. 130, № 2. – P. 123–127.

102. Барам, Г. И. Идентификация веществ по базам данных в ВЭЖХ: современное состояние проблемы [Текст] / Г. И. Барам // Всероссийский симпозиум

"Хроматография и хроматографические приборы", Пансионат "Клязьма" (Моск. обл.), 15–19 марта, 2004 : сборник тезисов. – Москва, 2004. – С. 59.

103. Kidder, L. Forensic applications of a combined Raman spectrometer and particle characterization instrument [Text] / L. Kidder, N. Lewis // PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11–15, 2012 : Abstracts. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 210/6.

104. Определение соединений для нужд судебной экспертизы методом масс-спектрометрии с ионизацией термической десорбцией [Text] / L. T. Demoranville, T. M. Brewer // *Analyst*. – 2013. – Т. 138, № 18. – P. 5332–5337.

105. Applications of ambient mass spectrometry in high-throughput screening [Text] / Li L.-P. [et al.] // *Analyst*. – 2013. – Т. 138, № 11. – P. 3097–3103.

106. Applications of MC-ICPMS in forensic studies: diamonds may be forever, but nothing is as permanent as lead [Text / M. Ketterer [et al.] // *ICP Inf. Newslett.* – 2006. – Т. 31, № 9. – P. 894.

107. Castro, W. Elemental analysis of biological matrices using LA-ICP-MS for sourcing [Text] / W. Castro, J. Almirall // *ICP Inf. Newslett.* – 2006. – Т. 32, № 6. – P. 359.

108. Scadding, Cameron J. The potential of using laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (LA-ICP-TOF-MS) in the forensic analysis of micro debris [Text] / J. Scadding Cameron, John R. Watling, Allen G. Thomas // *Talanta*. – 2005. – Т. 67, № 2. – P. 414–424.

109. Hoogewerff, Jurian. Forensic provenancing by NITE [Text] / Jurian Hoogewerff, Kelly Simon // *ICP Inf. Newslett.* – 2006. – Т. 32, № 7. – P. 690.

110. Scadding, C. Forensic analysis of crime scene micro debris [Text] / C. Scadding, J. Watling, A. Thomas // *ICP Inf. Newslett.* – 2006. – Т. 31, № 9. – P. 897–899.

111. Orellana, Francisco Alamilla. Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence [Text] / Francisco Alamilla Orellana, César González Gálvez // *TRAC: Trends analytical chemistry*. – 2013. – Т. 42. – P. 1–34.

112. Durrant, St. F. Progress in the application of ICPMS and LA-ICPMS to forensic analysis [Text] / St. F. Durrant, Souza Sarkis Jorge E. // ICPInf. Newslett. – 2006. – Т. 31, № 9. – P. 907.

113. Trejos, T. Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to solid matrices of forensic interest / T. Trejos, J. Almirall // ICPInf. Newslett. – 2006. – Т. 32, № 7. – P. 687–688.

114. Lim, A. Y. Development of nanomaterials for SALDI-MS analysis in forensics [Text]. / A. Y. Lim, J. Ma, Y. C. F. Boey // Advanced Materials. – 2012. – Т. 24, № 30. – P. 4211–4216.

115. Use of multielement (H, C, N, O, S, SR, PB) isotope signatures in forensics and criminology [Text] / Peter Horn [et al.] // Journal Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. – 2008. – Т. 51, № 5–6. – P. 252.

116. Hoogewerff, Jurian. Forensic provenancing by NITE [Text] / Jurian Hoogewerff, Simon Kelly // ICP Inf. Newslett. – 2006. – Т. 32, № 7. – P. 690.

117. Сейсенбаева, М. К. Ядерная криминалистика как инструмент ядерного нераспространения [Текст] / М. К. Сейсенбаева, Д. С. Исаченко, Д. Н. Адильбаев // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2, Ч. 2. – С. 241–243.

118. Marin, Rafael C. The use of LA-SF-ICP-MS for nuclear forensics purposes: uranium isotope ratio analysis [Text] / Rafael C Marin., Jorge E. S. Sarkis, Marcos R. L. Nascimento // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Т. 295, № 1. – P. 99–104.

119. Carter, J. F. Ensuring the reliability of stable isotope ratio data—beyond the principle of identical treatment [Text] / J. F. Carter, B. Fry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2013. – Т. 405, № 9. – P. 2799–2814.

120. Buscaglia, JoAnn. The NITE-CRIME network: development of international protocols for the use of natural isotopes and trace elements in criminalistic and environmental forensics [Text] / JoAnn Buscaglia, Robert D. Koons // ICP Inf. Newslett. – 2004. – Т. 30, № 3. – P. 251.

121. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? [Text] / M. A. Belarra [et al.] // TRAC: Trends analytical chemistry Ref. Ed. – 2002. – Т. 21. – P. 828–839.

122. Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry [Text] / P. J. Potts [et.al]. // JAAS: Journal Of Analytical Atomic Spectrometry. – 2006. – Т. 21, № 10. – P. 1076–1107/

123. Yamamoto, Mari [Text] = X-ray fluorescence analysis / Mari Yamamoto, Masami Nakamoto // Kagaku to kogyo = Scientific. and Industrial. – 2004. – Т. 78, № 12. – P. 600–608.

124. Анализ химического состава материалов – портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры [Текст] // Главный механик. – 2009. – № 5. – С. 57–60.

125. Depth elemental imaging of forensic samples by confocal micro-XRF method [Text / Nakano Kazuhiko [et al.] // Analytical Chemistry. – 2011. – Т. 83, № 9. – P. 3477–3483.

126. Электрохимические методы контроля в медицинской диагностике [Текст] / Г. Б. Слепченко [и др.] // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – Т. 24, № 2. – С. 102–105.

127. Tistaert, Christophe. Chromatographic separation techniques and data handling methods for herbal fingerprints [Text] / Christophe Tistaert, Bieke Dejaegher, Yvan Vander Heyden // Analitica chimica acta. – 2011. – Т. 690, № 2. – P. 148–161.

128. Eberlin, Marcos N. ESI-MS and MALDI-MS fingerprinting: classification, adulteration and aging of food, cosmetics, petroleum and medicinal products by a fast, simple and nearly universal technique [Text] / Eberlin Marcos N. // 3 Съезд ВМСО и 2 Всероссийская конференция с международным участием "Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы", Москва, 3–7 сент., 2007. – Mjcrdf, 2007. – С. 30.

129. Вольтамперометрическая идентификация многокомпонентных растворов с использованием электродов, модифицированных полиариленфталидкетонами [Текст] / Сидельников А. В. [и др.] // Аналитическая

химия – новые методы и возможности : съезд аналитиков России и Школа молодых ученых, Москва, 26–30 апр., 2010 : Тезисы докладов. – Москва, 2010. – С. 267.

130. Hannigan, R. Application of hyphenated techniques in the homeland security arena [Text] / R. Hannigan // ICPInf. Newslett . – 2006. – Т. 31, № 11. – Р. 1165.

131. Темердашев, А. З. Эволюция новых наркотических средств и методов их определения [Текст] / А. З. Темердашев, А. М. Григорьев, И. В. Рыбальченко // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69, № 9. – С. 899–926.

132. Kuila, Dilip Kumar. Search for suitable mobile phase in TLC analysis of different drugs of forensic interest and their gas liquid chromatographic experiment [Text] / Dilip Kumar Kuila, S. C. Lahiri // Journal of the Indian Chemical Society. – 2007. – Т. 84, № 1. – Р. 69–73.

133. Аналитические профили бета-кетоамфетаминов / И. М. Фицев [и др.] // Ученые записки Казан. гос. ун-та. Сер. Естественные науки . – ч. II : Идентификация методами тонкослойной, газовой хроматографии, ИК- и УФ-спектрометрии. – 2011. – Т. 153, № 1. – С. 71–79.

134. Vecue, Ilse. The use of library identification and common fragments for the identification of corticosteroids in forensic samples [Text] / Ilse Vecue, Christof Poucke, Carlos Peteghem // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2011. – Т. 400, № 9. – Р. 2837–2846.

135. Денситометрический анализ опиатов в судебно-химической экспертизе [Текст] / В. А. Кормшнн [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы . – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 32–36.

136. Определение гамма –гидроксимасляной кислоты и ее прекурсоров в объектах криминалистической экспертизы / И. М. Фицев [и др.] // Ученые записки Казан.гос. ун-та. Сер. Естественные науки. – 2010. – Т. 152, № 3. – С. 114–122.

137. Al-Hetlani, E. Forensic drug analysis and microfluidics [Text] / E. Al-Hetlani // Electrophoresis. – 2013. – Т. 34, № 9–10. – С. 1262–1272.

138. Tan He-ping [et al.] // Zhongguo ceshi = China Meas. and Test. – 2011. – Т. 37, № 3. – Р. 40–42.

139. Development of a multi-target screening analysis for 301 drugs using a QTrap liquid chromatography/tandem mass spectrometry system and automated library searching [Text] / C. A. Mueller [et al.] // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2005. – T. 19, № 10. – P. 1332–1338.

140. Pavlic, Marion. Combined use of ESI-QqTOF-MS and FSI-QqTOF-MS/MS with mass-spectral library search for qualitative analysis of drugs [Text] / Marion Pavlic, Kathrin Libiseller, Herbert Oberacher // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2006. – T. 386, № 1. – P. 69–82.

141. Varga, Renáta. Identification of phase I metabolites of cardiovascular and anti-ulcer drugs in surface water samples with liquid-chromatography –mass spectrometry methods [Text] / Renáta Varga, Zsuzsanna Eke, Kornél Torkos // *Talanta*. – 2011. – T. 85, № 4. – P. 1920–1926.

142. Electromembrane extraction of stimulating drugs from undiluted whole blood [Text] / Jamt Ragnhild Elén Gjulem [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – T. 1232. – P. 27–36.

143. Metabolite identification by liquid chromatography-mass spectrometry [Text] / Prasad Bhagwat [et al.] // *TRAC: Trends analytical chemistry*. – 2011. – T. 30, № 2. – P. 360–387.

144. Analysis of drugs of forensic interest with capillary zone electrophoresis/time-of-flight mass spectrometry based on the use of non-volatile buffers [Text] / R. Gottardo [et al.] // *Electrophoresis*. – 2012. – T. 33, № 4. – P. 599–606.

145. Identification of new oxycodone metabolites in human urine by capillary electrophoresis-multiple-stage ion-trap mass spectrometry [Text] / A. Baldacci [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – T. 105, № 1–2. – P. 273–282.

146. Qualitative and quantitative analysis of illicit drug mixtures on paper currency using Raman microspectroscopy [Text] / Kathryn Y. Noonan [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2005. – T. 59, № 12. – P. 1493–1497.

147. Challenging Near InfraRed Spectroscopy discriminating ability for counterfeit pharmaceuticals detection [Text] / I. Storme-Paris [et al.] // *Analitica chimica acta*. – 2010. – T. 658, № 2. – P. 163–174.

148. Carrier-mediated liquid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography for determination of illicit drugs in human urine [Text] / Zhang Zhaohui [et al] // *Analitica chimica acta*. – 2008. – Т. 621, № 2. – P. 185–192.

149. A new strategy for basic drug extraction in aqueous medium using electrochemically enhanced solid-phase microextraction / Zeng Jingbin [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Т. 1218, № 2. – P. 191–196.

150. Газохроматографический анализ каннабиноидов [Текст] / С. Л. Комаров [и др.] // *Университетская наука: взгляд в будущее : сборник трудов Юбилейной научной конференции КГМУ и Сессии Центрально-Черноземного научного центра РАМИ, посвященной 70-летию КГМУ, Курск, 2005. – Курск, 2005. – Т. 2. – С. 236–237.*

151. Reference measurement procedure for  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol in serum / S. Lott [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – Т. 391, № 3. – P. 1003–1010.

152. A fast method for screening and/or quantitation of tetrahydrocannabinol and metabolites in urine by automated SPE/LC/MS/MS / Jagerdeo Eshwar, Montgomery Madeline A., Karas Roman P.,

Sibum Martin // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – Т. 398, № 1. – с. 329–338.

153. Identification of 11-nor- $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in urine by ion trap GC-MS-MS in the context of doping analysis / Gerardo M. Caballero [et al.] // *Journal of Chromatographic Science*. – 2004. – Т. 42, № 10. – P. 540–544.

154. Determination of  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol in indoor air as an indicator of marijuana cigarette smoking using adsorbent sampling and in-injector thermal desorption gas chromatography–mass spectrometry [Text] / Su-Lien Chou [et al.] // *Analitica chimica acta*. – 2007. – Т. 598, № 1. – P. 103–109.

155. Идентификация новых "дизайнерских" синтетических каннабимиметиков в объектах криминалистических экспертиз [Текст] / И. М. Фицев [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 29, № 1. – С. 36–43.

156. Шевырин, В. А. Идентификация и аналитические характеристики двух новых синтетических каннабиноидов – производных индазола [Текст] / В. А. Шевырин, В. П. Мелкозеров, Ю. Ю. Моржерин // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 93–98.

157. Identification of in vitro metabolites of JWH-015, an aminoalkylindole agonist for the peripheral cannabinoid receptor (CB<sub>2</sub>) by HPLC-MS/MS [Text] / Zhang Qiang [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2006. – Т. 386, № 5. – P. 1345–1355.

158. Григорьев, А. М. Идентификация метаболитов психоактивных компонентов курительных смесей (*\_1Spice\_2*) как маркеров употребления методами газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии в моче и сыворотке крови [Текст] / А. М. Григорьев, А. А. Мельник, С. А. Савчук // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии : мат. 3 Всеросс. симпозиума, Краснодар, 2–8 окт., 2011. – Краснодар, 2011. – с. 238–241.

159. Катаев, С. С. Идентификация маркеров каннабимиметиков РВ-22 и РВ-22F в моче методом ГХ-МС [Текст] / С. С. Катаев, Н. Б. Зеленина, О. Н. Дворская // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 4. – С. 116–122.

160. Маркеры новых синтетических каннабимиметиков в моче [Текст] / О. Н. Дворская [и др.] // Наркология. – 2014. – № 3. – С. 55–65.

161. Use of dynamically coated capillaries with added cyclodextrins for the analysis of opium using capillary electrophoresis [Text] / I. S. Lurie [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2003. – Т. 984, № 1. – P. 109–120.

162. Soluble manganese(IV) as a chemiluminescence reagent for the determination of opiate alkaloids, indoles and analytes of forensic interest [Text] / Allyson J. Brown [et al.] // Talanta. – 2007. – Т. 71, № 5. – P. 1951–1957.

163. Буряков, И. А. Сравнение отрицательной и положительной мод спектрометрии приращения ионной подвижности при обнаружении паров героина [Текст] / И. А. Буряков, М. Н. Балдин // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 860–865.

164. Изучение спектролюминесцентных свойств кодеина с целью его определения [Текст] / В. В. Немихин [и др.] // 5 Международный симпозиум "Химия и химическое образование", Владивосток, 12–18 сент., 2011 : сборник научных трудов. – Владивосток, 2011. – С. 116–117.

165. Поликапиллярные (многоканальные) хроматографические колонки в жидкостной хроматографии [Текст] / О. О. Найда [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 7. – С. 740–743.

166. Идентификация морфина и кодеина методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии в химико-токсикологических исследованиях [Текст] / А. В. Воронин [и др.] // Вестник Самарского гос. ун-та. – 2007. – № 6. – С. 385–392.

167. Григорьев, А. М. Обнаружение и идентификация полу- и побочных продуктов синтеза дезоморфина в синтетических смесях и биологических жидкостях человека [Текст] / А. М. Григорьев, А. А. Мельник // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии : материалы 3 Всероссийского симпозиума, Краснодар, 2–8 окт., 2011. – Краснодар, 2011. – С. 242.

168. Идентификация и определение аналитических характеристик этилона (bk-MDEA) хроматографическими и спектральными методами [Текст] / И. М. Фицев [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 11. – с. 53–57.

169. Forensic Electrochemistry Applied to the Sensing of New Psychoactive Substances: Electro analytical Sensing of Synthetic Cathinones and Analytical Validation in the Quantification of Seized Street Samples [Text] / J. P. Smith [et al.] // Analytical chemistry. – 2014 – № 86. – P. 9985–9992.

170. Kölliker, Stephan. High-speed identification of designer drugs by multiple mass spectrometry [Text] / Stephan Kölliker, Michael Oehme // Chimia. – 2005. – Т. 59, № 9. – P. 708.

171. Dye solutions for use in methods to detect the prior evaporation of anhydrous ammonia and the production of illicit drugs [Text]: Pat. 7148066 США, G 01 N 37/00 (2006.01). / T. Bickett, F. Eiter. – № 10/909701 ; appl. 02.08.2004 ; publ. 12.12.2006 ; НПК 436/56.

172. Stereoisomeric identification of norephedrine derived from methamphetamine or amphetamine: urinalysis results of 33 methamphetamine abusers and 1 amphetamine abuser in Japan [Text] / Toshiaki Nagai [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2007. – Т. 79, № 11. – P. 4177–4181.

173. Role of five synthetic reaction conditions on the stable isotopic composition of 3,4-methylenedioxymethamphetamine [Text] / Hilary A. S. Buchanan [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2010. – Т. 82, № 13. – P. 5484–5489.

174. Identification of synthetic precursors of amphetamine-like drugs using Raman spectroscopy and ab initio calculations:  $\beta$ -methyl- $\beta$ -nitrostyrene derivatives [Text] / Nuno Milhazes [et al.] // *Analyst*. – 2004. – Т. 129, № 11. – P. 1106–1117.

175. Exploring DMS-MS as a high throughput method for forensic and bio-organic analysis [Text] / Paul Vouros [et al.] // *PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11–15, 2012 : Abstracts*. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 600/2.

176. Иванов, А. Г. Определение клонидина в биожидкостях методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата [Текст] / А. Г. Иванов // *Судебно-медицинская экспертиза*. – 2007. – Т. 50, № 3. – С. 28–30.

177. Лазарян, Д. С. Использование хроматографических и спектрофотометрических методов в химико-токсикологическом анализе вещественных доказательств небиологического происхождения, содержащих рисперидон, клозапин, сертиндол [Текст] / Д. С. Лазарян, И. П. Ремезова // *Вопросы биологии, медицинской и фармацевтической химии*. – 2013. – № 3. – С. 31–37.

178. Шумская, Н. В. Идентификация метаболитов хлорпромазина в биологических жидкостях методом газовой хроматографии - масс спектрометрии [Текст] / Н. В. Шумская, А. Б. Мелентьев // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов 14 Российской студ. науч. конф., посвященной 80-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского, Екатеринбург, 20–23 апр., 2004*. – Екатеринбург, 2004. – С. 14–15.

179. Solvent-assisted trypsin digestion of ricin for forensic identification by LC-ESI MS/MS [Text] / Anders Östin [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2007. – Т. 79, № 16. – P. 6271–6278.

180. Forensic identification of neatricin and of ricin from crude castor bean extracts by mass spectrometry [Text] / Sten-Åke Fredriksson [et al.] // Analytical chemistry. – 2005. – Т. 77, № 6. – P. 1545–1555.

181. Melchert, H.-U. Reliable identification and quantificatiuon of trichothecenes and other mycotoxins by electron impact and chemical ionization-gas chromatography-mass spectrometry, using an ion-trap system in the multiple mass spectrometry mode: Candidate reference method for complex matrices [Text / H.-U. Melchert, E. Pabel // Journal of Chromatograpfy A. – 2004. – Т. 1056, № 1–2. – P. 195–199.

182. Sensitiv edetermination of alpha-methyltryptamine (AMT) and 5-methoxy-N,N-diisopropyltryptamine (5MeO-DIPT) in whole blood and urine using gas chromatography-mass spectrometry / Tomomi Ishida [et al.] // Journal of Chromatography B. – 2005. – Т. 823, № 1. – P. 47–52.

183. Крылова, Е. А. Хромато-масс-спектрометрическое определение золпидема и его метаболитов [Текст] / Е. А. Крылова, С. С. Катаев, Ю. А. Хомов // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 8. – С. 793.

184. Григорьев, А. М. Хроматографические методы определения дротаверина и идентификация его производных и метаболитов в биообразцах [Текст] / А. М. Григорьев, А. А. Мельник, Л. В. Рудакова // Известия вузов. Химия и химические технологии. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 18–22.

185. Identification and quantification of metabolites common to 17 $\alpha$ -methyltestosterone and mestanolone in horse urine [Text] / Masayuki Yamada [et al.] // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2007. – Т. 45, № 1. – P. 125–133.

186. Вирюс, Э. Д. Одновременное обнаружение более ста ксенобиотиков в моче методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с двойной фокусировкой: выполнима ли миссия? [Текст] / Э. Д. Вирюс, Т. Г. Соболевский, Г. М. Родченков // 5 Съезд ВМСО и 4 Всерос конф. с международным участием "Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы", Москва, 5–9 сент., 2011. – Москва, 2011. – С. 22.

187. Detection and identification of 20-hydroxyecdysone metabolites in calf urine by liquid chromatography-high resolution or tandem mass spectrometry measurements and

establishment of their kinetics of elimination after 20-hydroxyecdysone administration [Text] / Blandine Destrez [et al.] // *Analitica chimica acta*. – 2009. – Т. 637, № 1–2. – P. 178–184.

188. Kusano, Maiko. Development of headspace SPME method for analysis of volatile organic compounds present in human biological specimens [Text] / Maiko Kusano, Eladio Mendez, Kenneth G. Furton // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2011. – Т. 400, № 7. – P. 1817–1826.

189. Confirmatory analysis of ethyl glucuronide in urine by liquid-chromatography / electro spray ionization / tandem mass spectrometry according to forensic guidelines [Text] / W. Weinmann [et al.] // *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. – 2004. – Т. 15, № 2. – P. 188–193.

190. Baldacci, Andrea. Identification of diphenhydramine metabolites in human urine by capillary electrophoresis-ion trap mass spectrometry [Text] / Andrea Baldacci, Francine Prost, Wolfgang Thormann // *Chimia*. – 2004. – Т. 58, № 7–8. – P. 450.

191. Kučera, J. Determination of As by instrumental neutron activation analysis in sectioned hair samples for forensic purposes: chronic or acute poisoning? [Text] / J. Kučera, K. Kofroňová // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2011. – Т. 287, № 3. – P. 769–772.

192. Time-resolved monitoring of heavy-metal in toxication in single hair by laser ablation ICP-DRCMS [Text] / Christina Stadlbauer [et al.] // *Analytical and Bioanalytical chemistry*. – 2005. – Т. 383, № 3. – P. 500–508.

193. Specific Recognition and Sensing of CN<sup>-</sup> in Sodium Cyanide Solution [Text] / Sukdeb Saha [et al.] // *Organic Letters*. – 2010. – Т. 12, № 15. – P. 3406–3409.

194. Srogi, K. Hair analysis – a tool in biomedical, environmental and forensic sciences [Text] : A review of literature published after 1989 = Обзор литературы, опубликованной после 1989 г. / K. Srogi // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Т. 51, № 1. – P. 3–34.

195. Обзор хроматографических методов анализа, используемых для определения (контроля) нефтепродуктов в воде [Текст] / А. Р. Холова [и др.] // *Вода: химия и экология*. – 2011. – № 10. – С. 34–40.

196. Коренман, Я. И. Экстракционное концентрирование и газохроматографическое определение нефтепродуктов в водах и почвах [Текст] / Я. И. Коренман, К. И. Жилинская, В. Н. Фокин // 13 Российская конф. по экстракции и Симпозиум "Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ", Москва, 19–24 сент., 2004. : тезисы докладов. – Москва, 2004. – Ч. 2. – С. 92–93.

197. Коренман, Я. И. Хроматографическое определение нефтепродуктов в природных и минеральных водах [Текст] / Я. И. Коренман, К. И. Жилинская, В. Н. Фокин // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 2. – С. 163–172.

198. Оценка продолжительности контакта среднекипящих фракций нефтепродуктов с водой [Текст] / А. Р. Холова [и др.] // 7 Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2009", Йошкар-Ола, 21–27 июня, 2009 : тезисы докладов. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 226.

199. Quality Fingerprint Expert Discriminating System of Chinese Famous White Spirits [Text] / Wei Zhou [et al.] // Fenxi huaxue = Chin. Journal Analytical chemistry. – 2004. – Т. 32, № 6. – P. 735–740.

200. Гаврилина, В. А. Разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [Текст] / В. А. Гаврилина, С. Н. Сычев, А. Н. Бутырин // Вестник Воронежского гос. ун-та. – Сер. Химия. Биология Фармация. – 2003. – № 2. – С. 21–26.

201. Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multi variate data processing [Text] / Marcio Pozzobon Pedroso [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2008. – Т. 1201, № 2. – P. 176–182.

202. Идентификация источников загрязнения объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами хроматографическими методами [Текст] / В. И. Сафарова [и др.] // 8 Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2011" и Школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М. В. Ломоносова, Архангельск, 26 июня-2 июля, 2011 : тезисы докладов. – Архангельск, 2011. – С. 248.

203. Идентификация источников разлива нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии [Текст] / Е. С. Бродский [и др.] // Аналитическая химия – новые методы и возможности: Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых, Москва, 26–30 апр., 2010 : тезисы докладов. – Москва, 2010. – С. 51.

204. Бродский, Е. С. Идентификация источников разливов нефти [Текст] / Е. С. Бродский // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы Всероссийской конференции, Краснодар, 26 сент.-1 окт., 2010. – Краснодар, 2010. – С. 94.

205. Воронцов, А. М. Лабораторный комплект для экспресс-идентификации нефтепродуктов и определения источника загрязнения [Текст] / А. М. Воронцов, Ю. В. Павлова, М. Н. Никанорова // 2 Всероссийская конференция "Аналитические приборы", Санкт-Петербург, 27 июня-1 июля, 2005 : тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 58–59.

206. Лобачев, А. Л. Использование совокупности физико-химических параметров в идентификации нефтей Поволжья [Текст] / А. Л. Лобачев, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент.-1 окт., 2004 : тезисы докладов. – Москва, 2004. – С. 174–175.

207. Темердашев, З. А. Идентификация и дифференциация измененных в процессах испарения и выгорания бензинов методом нормально-фазовой ВЭЖХ [Текст] / З. А. Темердашев, И. А. Колычев // Аналитика России : мат. 2 Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием (к юбилею академика Ю. А. Золотова), Краснодар, 7–12 окт., 2007. – Краснодар, 2007. – С. 61–62.

208. Колычев, И. А. Установление следов нефтепродуктов, измененных в процессе термического воздействия, высокоэффективной жидкостной хроматографией [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / И. А. Колычев ; Кубан. гос. ун-т. – Краснодар, 2008. – 25 с.

209. Колычев, И. А. ВЭЖХ определение следов нефтепродуктов, измененных в результате испарения и биодegradации [Текст] / И. А. Колычев, З. А. Темердашев // Завод.лаб. : диагност. матер. – 2007. – Т. 73, № 11. – С. 3–7, 79.

210. Идентификация нефтепродуктов, измененных в процессе термического воздействия [Текст] / И. А. Колычев [и др.] // Аналитика России : мат. 3 Всероссийской конф. с международным участием (к 175-летию со дня рождения Д. И. Менделеева), Краснодар, 27 сент.-3 окт., 2009. – Краснодар, 2009. – с. 75–76.

211. Sigman, Michael E. Individualization of Gasoline Samples by Covariance Mapping and Gas Chromatography/Mass Spectrometry [Text] = Определение индивидуальных образцов бензина картированием ковариаций и методом хроматомасс-спектрометрии / Michael E. Sigman, Mary R. Williams, Rebecca G. Ivy // Analytical chemistry. – 2007. – Т. 79, № 9. – P. 3462–3468.

212. Lu, Yao. Forensic application of gas chromatography-differential mobility spectrometry with two-way classification of ignitable liquids from fire debris [Text] / Yao Lu, Peter B. Harrington // Analytical chemistry. – 2007. – Т. 79, № 17. – P. 6752–6759.

213. Динамическое экстрагирование нефтепродуктов из почв во вращающихся спиральных колонках [Текст] / Т. А. Марютина [и др.] // 6 Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006", Самара, 26–30 сент., 2006 : тезисы докладов. – Самара, 2006. – С. 203

214. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды [Текст] : обзор / И. И. Леоненко [и др.] // Методи та об'єкти хім. анализ. – 2010. – Т. 5, № 1–2. – С. 58–72.

215. Способ определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде [Текст] : Пат. 2354965 Россия, G 01 N 30/02 (2006.01). / А. В. Чуйкин, С.

В. Григорьев, А. А. Великов ; Ин-т химии нефти СО РАН. – № 2007130882/28 ; заявл. 13.08.2007 ; опубл. 10.05.2009.

216. Русских, И. В. Метод ИК-спектроскопии для количественной оценки нефтепродуктов в объектах окружающей среды [Текст] / И. В. Русских // 7 Конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Новосибирск, 11–16 окт., 2004. Т. 2 : тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – С. 63.

217. Русских, И. В. Анализ методик для определения суммарного содержания нефтепродуктов в почве [Текст] / И. В. Русских, Л. П. Госсен, А. А. Батасова // 2 Всероссийская конференция "Аналитические приборы", Санкт-Петербург, 27 июня-1 июля, 2005 : тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 120–121.

218. Русских, И. В. Сравнение двух методик ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов в почве [Текст] / И. В. Русских, Л. П. Госсен // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 633–635.

219. Бесстандартный метод определения нефтепродуктов на основе измерения поглощения в ИК- и УФ-областях спектра [Текст] / Л. Ф. Павленко [и др.] // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент.-1 окт., 2004 : тезисы докладов. – Москва, 2004. – С. 329.

220. An infrared spectroscopic method for quantitative analysis of fatty alcohols and fatty acid esters in machinery oils [Text] / Pekka Vähöja [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2005. – Т. 383, № 2. – P. 305–311.

221. Вершинин, В. И. Компьютерная ИК-спектрометрия как способ определения структурно-группового анализа бензинов [Текст] / В. И. Вершинин, Е. В. Коптева, В. В. Троицкий // 7 конф. "Аналитика Сибири и

Дальнего Востока – 2004", Новосибирск, 11–16 окт., 2004.: тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – Т. 2. – С. 144.

222. De, Oliveira Ingrid Komorizono. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends [Text] / De Oliveira Ingrid Komorizono, de Carvalho Rocha Wéricson F., Poppi Ronei J. // Analytica chimica acta. – 2009. – Т. 642, № 1–2. – P. 217–221.

223. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy [Text] / Oliveira Flavia C. C. [et al.] // Analytica chimica acta. – 2007. – Т. 587, № 2. – P. 194–199.

224. Kerr, Tanya J. Application of vibrational spectroscopy techniques for material identification from fire debris [Text] = Применение методов вибрационной

спектрометрии для идентификации материалов, оставшихся после горения / Tanya J. Kerr, Keith L. Duncan, Leary Myers // *Vibrational Spectroscopy*. – 2013. – Т. 68. – P. 225–235.

225. Diagnosis of used engine oil based on gas phase analysis [Текст] / Kelly Sercic [et al.] // *Analyst*. – 2004. – Т. 129, № 11. – P. 1070–1075.

226. Лобачева, И. В. Применение комбинации спектрофотометрических и хроматографических методов для идентификации смазочных масел [Текст] / И. В. Лобачева, А. Л. Лобачев, Е. В. Ревинская // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П.

Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент.-1 окт., 2004 : тезисы докладов. – Москва, 2004. – С. 172.

227. Свирюкова, О. В. Определение нефтепродуктов в воде [Текст] / О. В. Свирюкова // Аналитические методы измерений и приборы в пищевой промышленности : сб. мат. 5 Международной выставки и научно-практич. конференции, Москва, 2007. – Москва, 2007. – С. 100–102.

228. Способ определения молекулярно-массового распределения парафинов в смеси углеводородов с помощью метода ядерного магнитного резонанса [Текст] : Пат. 2423686 Россия, G01N 24/08 (2006.01). / Н. В. В.Д. Шкаликов, Скирда ; КГУ. – № 2009144083/28 ; заявл. 27.11.2009 ; опубл. 10.07.2011.

229. Киселев, А. А. Идентификация жидких углеводородных топлив с применением матрицы масс-чувствительных сенсоров [Текст] / А. А. Киселев // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент.-1 окт., 2004 : тезисы докладов. – Москва, 2004. – С. 178.

230. Способ экспресс-идентификация бензинов [Текст] : Пат. 2248571 Россия, МПК{7} G 01 N 33/22, 27/12. / Я. И. Коренман, А. А. Киселев, А. В. Калач; Гос. образ.учрежд. Воронеж. гос. технол. акад. – № 2003129931/28 ; заявл. 08.10.2003 ; опубл. 20.03.2005.

231. Идентификация моторных масел с использованием вольтамперометрического электронного языка [Текст] / Д. М. Бикмеев [и др.] //

Всероссийская науч. школа по аналит. химии, Краснодар, 2–8 окт., 2011 : мат. Науч. школы. – Краснодар, 2011. – С. 30.

232. Идентификация вязких органических жидкостей с использованием вольтамперометрического "электронного языка" [Текст] / Д. М. Бикмеев [и др.] // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Т. 4 : Химические аспекты современной энергетики и альтернативные

энергоносители. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа. Химическое образование : тезисы докладов, Волгоград, 25–30 сент., 2011. – Волгоград, 2011. – С. 325.

233. Дробышев, А. И. Прямой рентгенофлуоресцентный анализ нефтей и жидких нефтепродуктов [Текст] / А. И. Дробышев, С. М. Глебова, В. А. Тихонов // 2 Всероссийская конф. "Аналитические приборы", Санкт-Петербург, 27 июня-1 июля, 2005 : тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 71–72.

234. Forensic analysis of wear metals in used motor oils [Text] / Christopher R. Dockery [et al.] // PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11–15, 2012 : Abstracts. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 2120/2.

235. Sarpal, A. S. Recent trends in the analysis of petroleum products by mass spectrometry [Text] / A. S. Sarpal, V. Sugumaran, A. K. Gupta // ICPInf. Newslett. – 2003. – Т. 29, № 5. – P. 461–462.

236. Экспертное исследование электроизоляционных материалов на полимерной основе [Текст] : учебное пособие / сост. В. З. Худяков, Т. Б. Кимстач, О. С. Щерба ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1996. – С. 6.

237. Экспертное исследование полимерных пленок и липких лент на полимерной основе методом ИК-спектроскопии [Текст] : учебное пособие / сост. В. З. Худяков, А. В. Беляев ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1993. – С. 10.

238. Carter, James F. e. a. [Text] / J. Carter // Analisis. – 2004. – № 12. – P. 1206–1210.

239. The Development of a Spectral Data Base for the Identification of Fibers by Infrared Microscopy [Text] / W. Tungol Mary [et al.] // Applied Spectroscopy. – 1990. – Т. 44, 4. – P. 543–549.

240. Dörner, G. Den Polymeren auf der Spur [Text] / G. Dörner // Sulzer Techn. Rev. – 2012. – Т. 94, № 2. – P. 20–24.

241. Исследование малых количеств резины (физико-химические методы) [Текст] : методические рекомендации / сост. М. В. Рубцов, В. В. Бибиков ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1975. – С. 9.

242. Han, Xiao-yuan. Analysis of films by X-ray fluorescence spectrometry [Text] / Xiao-yuan Han, Shang-jun Zhuo, Pei-ling Wang // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectroscopy And Spectral Analysis. – 2006. – Т. 26, № 1. – P. 159–165.

243. Экспертное исследование синтетических клеящих материалов [Текст] : учебное пособие / В. З. Худяков ; ЭКЦ МВД СССР. – Москва, 1991. – Ч. 2. – С. 16.

244. Ганина, И. А. Единичные химические волокна как источник розыскной и доказательственной информации [Текст] / И. А. Ганина, М. В. Кисин, Ю. И. Паршиков // Экспертная практика. – 1980. – № 16. – С. 93–94.

245. Текстильные волокна – источник розыскной и доказательственной информации [Текст] : в 2 ч. Ч 2. : Основные сведения об источниках микрообъектов – текстильных волокон: методики криминалистического исследования волокон / сост. Л. И. Афанасьева, Э. В. Варганесян, И. А. Ганина ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1982. – С. 5.

246. Wang Yan [et al.] // Fenxi huaxue = Chin. Journal Analytical chemistry. – 2006. – Т. 34, № 12. – P. 1749–1751.

247. Reiter, Silke M. Rapid identification and semi-quantitative determination of polymer additives by desorption electrospray ionization/time-of-flight mass spectrometry [Text] / Silke M. Reiter, Wolfgang Buchberger, Christian W. Klampfl // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2011. – Т. 400, № 8. – P. 2317–2322.

248. Yu, Xiong-Fei. Identification of PET and PBT by Pyrolysis Gas Chromatography [Text] / Xiong-Fei Yu, Zhen-Xing Lin, Li-Li Wang // Guangpushiyanshi = Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory. – 2005. – Т. 22, № 2. – P. 319–321.

249. Development of a new GC-MS library for the identification of condensation polymers [Text] / S. Matsui [et al.] // PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11–15, 2012 : Abstracts. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 480/2.

250. Bertram, Norbert. Identification of substances for soft tissue augmentation with pyrolysis GC-MS [Text] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2006. – Т. 75, № 2. – P. 194–199.

251. Шапочкин, В. И. Перспективы применения растровой электронной микроскопии при комплексном экспертном исследовании текстильных химических волокон [Текст] / В. И. Шапочкин, Н. Ю. Жигалов, Е. В. Левчук // Актуальные проблемы теории и практики уголовного судопроизводства и криминалистики : сб. статей / Акад. управл. МВД России. – Москва, 2004. – Ч. – С. 98–101.

252. Спектральный эмиссионный анализ при исследовании вещественных доказательств: методические рекомендации [Текст] / сост. В. М. Колоскова, В. С. Митринев, Т. Ф. Одиночкина ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1974. – С. 6.

253. Определение примесей в частицах простых углеродистых сталей методом атомно-абсорбционного анализа [Текст] : методическое письмо / сост. А. В. Аграфенин, Т. Ф. Одиночкина ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1978. – С. 8.

254. Экспертное исследование изделий из железоуглеродистых сплавов по элементному составу методом эмиссионного спектрального анализа [Текст] : методическое письмо / сост. А. В. Аграфенин, Т. Ф. Одиночкина ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1980. – С. 4.

255. Иванов, Н. В. О возможности определения месторождения самородного золота по комплексу его свойств [Текст] / Н. В. Иванов // Экспертная практика. – 1979. – № 14. – С. 82–83.

256. Антон, С. В. Исследование латуней методом атомно-абсорбционного анализа [Текст] / С. В. Антон, В. Г. Сафонов // Экспертная практика. – 1982. – № 19. – С. 55–57.

257. Диагностики и идентификации марок медных сплавов по элементному составу [Текст] : методические рекомендации / сост. Е. А. Жаров, А. В. Аграфенин ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1989. – С. 8.

258. Установление родовой (групповой) принадлежности чугунов и легированных сталей с помощью безэталоного метода количественного микроспектрального анализа [Текст] : методические рекомендации / сост. В. А. Корнеев, А. М. Пчелинцев ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1981. – С. 12.

259. Корнеев, В. А. Метод безэталоного количественного эмиссионного спектрального анализа в криминалистической судебно-экспертной и судебно-медицинской практике [Текст] / В. А. Корнеев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 535–540.

260. Экспертное исследование свинца и свинцовых сплавов [Текст] : учебное пособие / сост. В. А. Корнеев, Ю .В. Зорин, А. В. Аграфенин ; ВНИИ МВД СССР. – Москва, 1990. – С. 14.

261. Экспертное исследование сплавов на основе металлов платиновой группы: методические рекомендации [Текст] / сост. М. В. Ануфриев [и др.] ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1996. – С. 7.

262. Экспертное исследование никеля и кобальта: методические рекомендации [Текст] / сост. М. В. Ануфриев [и др.] ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1996. – С. 9.

263. Комплексное криминалистическое исследование самородного золота с целью определения района его добычи [Текст] : методические рекомендации / Ю. В. Зорин [и др.] ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1995. – С. 7.

264. Дробышева, А. И. Применение твердотельного детектора МАЭС для спектрального анализа металлизации кожи [Текст] / А. И. Дробышева, А. Е. Аладышкина, В. А. Туманова // 2 Всероссийская конф. "Аналитические приборы", Санкт-Петербург, 27 июня-1 июля, 2005 : тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 254.

265. Doménech, Antonio. Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles [Text] / Antonio Doménech, María Teresa Doménech-Carbó, Isabel Martínez-Lázaro // Analitica chimica acta. – 2010. – Т. 680, № 1–2. – P. 1–9.

266. Ida, Hiroyuki. Identification of steel by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator [Text] / Hiroyuki Ida, Jun Kawai // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2004. – Т. 379, № 4. – P. 735–738.

267. Buttigieg Gavin A. e. a. Lead isotope ratio determination for the forensic analysis of military small arms projectiles [Text] / G. Buttigieg // Analytical chemistry. – 2003. – V. 75. – № 19. – P. 5022–5029.

268. Koons, Robert D. Interlaboratory validation studies of ICP-AES and ICP-MS methods for elemental analysis of bullet lead alloys [Text] / Robert D. Koons, JoAnn Buscaglia // ICP Inf. Newslett. – 2004. – Т. 30, № 3. – P. 254.

269. Павилова, Г. В. Криминалистическое исследование промышленных стекол методом электронного парамагнитного резонанса [Текст] / Г. В. Павилова // Экспертная техника. – 1988. – Вып. 106. – С. 66–80.

270. Абанина, Е. Н. Методика исследования стекла методом качественного эмиссионного анализа [Текст] / Е. Н. Абанина // Экспертная практика и новые методы исследования. – 1990. – Вып. 6. – С. 1–16.

271. Черняк, Л. М. Анализ основных проблем и тенденция развития экспертизы стекла по работам зарубежных авторов [Текст] // Обзорная информация ; ВНИИСЭ. – Москва, 1990. – Вып. 7. – С. 5.

272. Andrasko, J. The discrimination between samples of window glass by combining physical and chemical techniques [Text] / J. Andrasko, A. Maehly // Journal of Forensic Sciences – 1978. – V. 23. – P. 250–262.

273. Watling, R. J. ICP-MS and its role in forensic chemistry [Text] / J. R. Watling // Abstr. 8th Indian Society for Mass Spectrometry (ISMAS) Symposium on Mass Spectrometry, Mumbai, India, Dec. 7–9 1999 y. – Mumbai, India, 2000. – № 2. – P. 109.

274. Pollock, Chip. Glass evidence: from the crime scene to crime lab and beyond [Text] / Chip Pollock // PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11–15, 2012 : Abstracts. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 2260/1.

275. Naes, Benjamin E. Forensic analysis of glass by LIBS – a comparison to XRF and LA-ICP-MS for elemental profiling [Text] / Benjamin E. Naes, José R. Almirall // ICP Inf. Newslett. – 2007. – Т. 32, № 12. – P. 1280–1281.

276. The analysis of commercial blasting agents by laser induced break down spectroscopy (LIBS), with emphasis on methods for heterogeneous samples [Text] / Vomvoris Katie L., Bridge Candice, Parker Zachary M., Innis Jean Mac, Sigman Michael // ICP Inf. Newslett. . – 2006. – Т. 31, № 12. – с. 1201–1202.

277. Sjøstad, Knut-Endre. Application of laser ablation inductively coupled plasma multicollector mass spectrometry in determination of lead isotope ratios in common glass for forensic purposes [Text] / Knut-Endre Sjøstad, Tom Andersen, Siri Lene Simonsen // Spectrochimica Acta B. – 2013. – Т. 89. – P. 84–92.

278. Sjøstad, K.-E. Studies of SRM NIST glasses by laser ablation multicollector inductively coupled plasma source mass spectrometry (LA-ICP-MS) [Text] / K.-E. Sjøstad, S. L. Simonsen, T. Andersen // JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Т. 27, № 6. – P. 989–999.

279. Forensic analysis of tempered sheet glass by particle induced X-ray emission (PIXE) [Text] / L. J. Jisonna [et al.] // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B. – 2011. – Т. 269, № 10. – P. 1067–1070.

280. Almirall, José R. Elemental analysis of materials by Laser ablation inductively coupled plasma (LAICP-MS) for forensic applications: instrumental considerations [Text] / José R. Almirall, Tatiana Trejos // ICP Inf. Newslett. – 2004. – Т. 30, № 3. – P. 251–252.

281. Forensic analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): validation of a method [Text] / Shirly Berends-Montero [et al.] // JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry – 2006. – Т. 21, № 11. – P. 1185–1193.

282. Ожегов, К. С. Исследование малого количества цемента как объекта криминалистической экспертизы [Текст] / К. С. Ожегов, А. П. Питрюк // Экспертная практика. – 1991. – № 31. – С. 39–42.

283. Силикатные материалы как объект криминалистической экспертизы [Текст] / В. А. Питрюк [и др.] // Экспертная практика. – 1999. – № 47. – С. 71–79.

284. Tamas Ferenc D. Trace elements in clincker I. - A graphical representation [Text] / Ferenc D. Tamas, Janos Abonyi // Cement and Concrete Research – 2002. – V. 32. – № 8. – P. 1319–1323.

285. Evaluation of particle-induced X-ray emission and particle-induced  $\gamma$ -ray emission of quartz grains for forensic trace sediment analysis [Text] / M. Bailey [et al.] // Analytical chemistry. – 2012. – Т. 84, № 5. – P. 2260–2267.

286. Криминалистическое исследование бризантных взрывчатых веществ: методические рекомендации [Текст] / сост. Ю. Б. Тузков, С. Я. Макаров, А. Ю. Семенов; ЭКЦ МВД РФ. – Москва, 1997. – С. 11.

287. Збарский, В. Л. Толуол и его нитропроизводные [Текст] / В. Л. Збарский, В. Ф. Жилин. – Москва : Эдиториал УРСС, 2000. – С. 23.

288. Тузков, Ю. Б. Использование инструментальных методов физико-химического анализа в практике взрывотехнической экспертизы [Текст] / Ю. Б. Тузков, В. В. Кузьмин, М. Ю. Соловьев // Успехи в специальной химии и химической технологии : сб. тр. Всерос. науч.-техн. конф. – Москва, 8–10 июня 2005 г. – Москва, 2005. – Ч. 1. – С. 92–96.

289. Колотушкин, С. М. Криминалистическая взрывотехника: основы теории и практики [Электронный ресурс] / С. М. Колотушкин // Explosive.Ru. : Агентство Росбоеприпасов. – Режим доступа : <http://www.explosive.ru/6/4/727/html> (дата обращения 27.06.2015). – Загл. с экрана.

290. Силивончик, И. А. Материалы ИНТЕРПОЛа по проблемам борьбы с преступностью за рубежом [Текст] / И. А. Силивончик, В. Я. Дашинский, И. В. Прокопович. – Москва : НИИПККиСЭ, 1997. – С. 12.

291. Characterization of composition C4 explosives using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy [Text] / Christine M. Mahoney [et al.] // Analytical chemistry. – 2010. – Т. 82, № 17. – P. 7237–7248.

292. Moros, J. New Raman-laser-induced breakdown spectroscopy identity of explosives using parametric data fusion on an integrated sensing platform [Text] / J. Moros, J. Laserna // Analytical chemistry. – 2011. – Т. 83, № 16. – P. 6275–6285.

293. New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy [Text] / P. Lucena [et al.] // Spectrochimica Acta B. – 2011. – Т. 66, № 1. – P. 12–20.

294. Рыбальченко, И. В. Обнаружение и идентификация взрывчатых веществ [Текст] / Рыбальченко И. В. // 2 Всероссийская конференция "Аналитические приборы", Санкт-Петербург, 27 июня-1 июля, 2005 : Тезисы докладов. – СПб, 2005. – с. 15.
295. Применение метода капиллярного электрофореза в практике судебной взрывотехнической экспертизы [Текст] / В. Н. Будников [и др.] // Судебная экспертиза. – 2005. – № 3. – С. 63–70.
296. Identification of inorganic improvised explosive devices using sequential injection capillary electrophoresis and contactless conductivity detection [Text] / G. Blanco [et al.] // Analytical chemistry. – 2011. – Т. 83, № 23. – P. 9068–9075.
297. Visible and Near-Infrared Chemical Imaging Methods for the Analysis of Selected Forensic Samples [Text] / Payne Gemma [et al.] // Talanta. – 2005. – Т. 67, № 2. – P. 334–344.
298. Solid-state forensic finger sensor for integrated sampling and detection of gunshot residue and explosives: towards "Lab-on-a-finger" [Text] / Bandodkar A. [et al.] // Analyst. – 2013. – Т. 138, № 18. – P. 5288–5295.
299. Identification of volatile chemical signatures from plastic explosives by SPME-GC/MS and detection by ion mobility spectrometry [Text] / Lai Hanh [et al.] // Analytical and Bioanalytical chemistry. – 2010. – Т. 396, № 8. – P. 2997–3007.
300. Harper, Ross J. Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection [Text] / Ross J. Harper, José R. Almirall, Kenneth G. Furton // Talanta. – 2005. – Т. 67, № 2. – P. 313–327.
301. Biswas, Suchandra. A novel spectrofluorimetric method for the ultra trace analysis of nitrite and nitrate in aqueous medium and its application to air, water, soil and forensic samples [Text] / Suchandra Biswas, Bhaskar Chowdhury, Ray Bidhan Chandra // Talanta. – 2004. – Т. 64, № 2. – P. 308–312.
302. Identification of homemade inorganic explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residues [Text] / Cameron Johns [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2008. – Т. 1182, № 2. – P. 205–214.

303. Multivariate analysis techniques in the forensics investigation of the Postblast residues by means of Fourier transform-infrared spectroscopy [Text] / K. Banas [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2010. – Т. 82, № 7. – P. 3038–3044.

304. Téllez, H. Secondary ion mass spectrometry of powdered explosive compounds for forensic evidence analysis [Text] / H. Téllez, J. M. Vadillo, J. J. Laserna // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2012. – Т. 26, № 10. – P. 1203–1207.

305. Zhao, Xiaoming. Identification of nitrate ester explosives by liquid chromatography - electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [Text] / Xiaoming Zhao, Jehuda Yinon // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Т. 977, № 1. – P. 59–68.

306. Фляте, Д. М. Свойства бумаги [Текст] / Д. М. Фляте. – Москва : Наука, 1986. – С. 32.

307. Российская, Е. Р. Исследование минерального состава бумаги методом рентгенофазового анализа с использованием ЭВМ [Текст] / Е. Р. Российская, А. Г. Корольков // *Экспертная практика*. – 1991. – № 32. – С. 40–44.

308. Сосенушкина, М. Н. Возможности исследования минерального состава бумаги методами элементного и фазового анализов [Текст] / М. Н. Сосенушкина, С. В. Чулков // *Экспертная практика*. – 1997. – № 43. – С. 3–12.

309. Bakowska Elzbieta (Ela). Elemental analysis of forensic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [Text] / E. Bakowska: Abstr. 46th International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy. – Winnipeg, Canada, Aug. 13–16, 2000 : ICASS 2000 ICP Inf. Newslett., 2000. – № 6. – P. 462.

310. Van, Es Andrew J. J. Discrimination of paper document by inorganic and isotope analysis [Text] / Van Es Andrew J. J., De Koeijer Jan A. // *ICPInf. Newslett.* – 2007. – Т. 32, № 12. – P. 1286.

311. Husain, L. Identification of a paper document structure analysis of inorganic compounds and isotopes [Text] / Husain L., Farhana B. K., Ghauri B. M. // *ICPInf. Newslett.* – 2007. – Т. 32, № 12. – P. 1286–1297.

312. Manso, M. Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry [Text] / Manso M., Carvalho M. L. // JAAS : Journal of Analytical Atomic Spectrometry – 2007. – Т. 22, № 2. – P. 164–170.

313. Астапов, А. Я. Возможности экспертного исследования оптических отбеливающих веществ в бумаге методом тонкослойной хроматографии [Текст] / А. Я. Астапов // Экспертная практика.– 1991. – № 32. – С. 44–46.

314. Пирогов, А. В. Определение оптических отбеливателей (белофоров) в составе писчей бумаги методом капиллярного электрофореза [Текст] / А. В. Пирогов, А. В. Юрьев, О. А. Шпигун // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 2. – С. 184–191.

315. Юрьев, А. В. Новые подходы в определении некоторых неорганических и органических анионов методом капиллярного электрофореза [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / А. В. Юрьев; МГУ. – Москва, 2005. – 27 с.

316. Rippert, Andreas. New analytical methods for the forensic document experts [Text] / Andreas Rippert // Chimia. – 2006. – Т. 60, № 7–8. – P. 499.

317 Bo-lin Liu [et al.] // Fenxi ceshi xuebao = Journal of Instrumentation Analytical. – 2010. – Т. 29, № 7. – P. 669–674.

318. Темердашев, З. А. Определение трифенилметановых красителей в чернилах шариковых ручек методом ВЭЖХ [Текст] / З. А. Темердашев, Т. Н. Шевченко, И. А. Колычев // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25–30 сент., 2011. : Т. 4. Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Аналитическая химия: Новые методы и приборы для химических исследований и анализа. Химическое образование : тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 502

319. Шевченко, Т. Н. Идентификация и определение ароматических красителей в составе чернил шариковых ручек методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим и масс-спектральным детектированием [Текст] / Т. Н. Шевченко, З. А. Темердашев, Н. В. Киселева // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 3. – С. 232–239.

320. Дифференциация состава чернил шариковых ручек по результатам их ВЭЖХ исследований [Текст] / З. А. Темердашев [и др.] // Заводская лаборатория : диагностические материалы. – 2011. – Т. 77, № 12. – С. 16–20, 79.

321. Determination of Writing Age of Blue Ballpoint Pen Inks by High Performance Liquid Chromatography [Text] / Xiao-fan Shi [et al.] // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectroscopy And Spectral Analysis. – 2006. – Т. 26, № 9. – P. 1765–1768.

322. Шевченко, Т. Н. Концентрирование компонентов чернил для целей судебно-технической экспертизы документов [Текст] / Т. Н. Шевченко, З. А. Темердашев, Н. В. Киселева // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии : материалы 3 Всероссийского симпозиума, Краснодар, 2–8 окт., 2011. – Краснодар, 2011. – С. 284.

323. Лобачева, И. В. Экстракция в идентификации красителей паст шариковых ручек [Текст] / И. В. Лобачева, А. Л. Лобачев, Е. В. Ревинская // 7 конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Новосибирск, 11–16 окт., 2004. : тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – Т. 1. – С. 235.

324. Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis [Text] / Ashwini Kher [et al.] // Vibrational Spectroscopy. – 2006. – Т. 40, № 2. – P. 270–277.

325. Соклакова, Н. А. Изучение возможности дифференциации паст гелевых ручек методом тонкослойной хроматографии [Текст] / Н. А. Соклакова, Н. В. Тюрина, Е. А. Христофорова // Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии : Всероссийская конф., Самара, 3–8 июля, 2005: сборник тезисов. – Самара, 2005. – С. 107.

326. Лобачев, А. Л. ТСХ и спектрофотометрия в идентификации ПАСТ шариковых ручек [Текст] / А. Л. Лобачев, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская // Всероссийская конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент.-1 окт., 2004 : тезисы докладов. – Москва, 2004. – С. 273.

327. Forensic analysis of inks by imaging desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry [Text] / D. R. Ifa [et al.] // *Analyst*. – 2007. – Т. 132, № 5. – P. 461–467.

328. Forensic analysis of color toners by Raman spectroscopy [Text] / Elena Gabriela Udristioiu [et al.] // *Instrumentation Science and Technology*. – 2009. – Т. 37, № 1. – P. 23–29.

329. Rapid and Non-Destructive Identification of Calligraphies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Fourier Transform Raman Spectroscopy [Text] / N. Na [et al.] // *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectroscopy And Spectral Analysis*. – 2004. – Т. 24, № 11. – P. 1327–1330.

330. Animal glues in mixtures of natural binding media used in artistic and historic objects: identification by capillary zone electrophoresis [Text] / Sabine M. Harrison [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Т. 382, № 7. – P. 1520–1526.

331. Арнаутов, Н. В. Исследование неорганического состава красок методом лазерного микроспектрального локального анализа [Текст] / Н. В. Арнаутов, А. Д. Киреев, И. К. Петров // *Экспертная практика*. – 1980. – № 16. – С. 95–97.

332. Asfaw, A. Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for discrimination of automotive paint samples in forensic analysis [Text] / A. Asfaw, G. Wibetoe, D. Beauchemin // *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – Т. 27, № 11. – P. 1928–1934.

333. Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology [Text] / Kari Smith [et al.] // *Talanta*. – 2005. – Т. 67, № 2. – P. 402–413.

334. Identification of darkened pigments in cultural objects by graphite furnace atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma-mass spectrometry [Text] / Douglas M. Goltz [et al.] // *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2007. – Т. 22, № 1. – P. 140–146.

335. Combined X-ray diffraction and Raman identification of synthetic organic pigments in works of art: from powder samples to artists' paints [Text] / L. B. Brostoff [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2009. – Т. 81, № 15. – P. 6096–6106.

336. Identification of nineteenth century blue and green pigments by in situ X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy [Text] / F. Rosi [et al.] // Journal Raman Spectrosc. – 2004. – Т. 35, № 8–9. – P. 610–615.

337. Бибииков, В. В. Исследование малых количеств лакокрасочных покрытий методами молекулярной спектроскопии [Текст] / В. В. Бибииков, С. В. Дубровин // Экспертная практика. – 1978. – № 11. – С. 44–47.

338. Бибииков, В. В. Типовое экспертное исследование лакокрасочных покрытий // Экспертная практика. – 1980. – № 16. – С. 98–99.

339. Криминалистическое исследование лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] : методическое пособие для экспертов, следователей и судей / Л. Д. Беляева [и др.] ; ВНИИСЭ Минюста СССР. – Москва, 1989. – С. 4.

340. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств (эмали, грунтовки, шпатлевки, мастики и пластизоли) [Текст] : атлас спектров для криминалистических подразделений МВД СССР / под ред. В. А. Коптюга. – Новосибирск, 1987. – Вып. 6. – С. 6.

341. Общие сведения о лакокрасочных материалах и покрытиях, технологии окраски автомобилей [Текст] : дополнение к пособию "Криминалистическое исследование лакокрасочных материалов и покрытий" / ВНИИСЭ МЮ СССР. – Москва, 1978. – С. 11.

342. Атлас к коллекции лакокрасочных покрытий отечественных автомобилей 1986–1993 гг. [Текст] / НПО Визир. – Москва, 1995. – С. 7

343. Криминалистическая экспертиза современных автомобильных лакокрасочных покрытий: методические рекомендации [Текст] / сост. А. В. Беляев [и др.] ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1998. – С. 12.

344. Joseph, Ron. The value of optical microscopy in forensics of paint failures [Text] / Ron Joseph // Metal Finish. – 2010. – Т. 108, № 11. – P. 25–28.

345. Synchrotron FTIR characterisation of automotive primer surfacer paint coatings for forensic purposes [Text] / Mark Maric [et al.] // Talanta. – 2014. – Т. 118. – P. 156–161.

346. Trzcińska, B. Examination of car paint samples using visible microspectrometry for forensic purposes [Text] / B. Trzcińska, J. Zieba-Palus, P. Kościelniak // *Analytical Letters*. – 2013. – Т. 46, № 8. – P. 1267–1277.

347. Лобачева, И. В. Идентификация автоэмалей методами ИК-спектromетрии и полумикроанализа [Текст] / И. В. Лобачева, А. Л. Лобачев, Е. В. Ревинская // 7 конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Новосибирск, 11–16 окт., 2004. : тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – Т. 1. – С. 234.

348. Discriminating amino resin paints from alkyd resin paints with two kinds of pigments in automotive coatings in forensic analysis by FTIR spectroscopy [Text] / J. Lv [et al.] // *Analytical Letters*. – 2012. – Т. 45, № 9. – P. 1079–1085.

349. Кошелева, Л. И. Особенности ремонтной окраски легковых автомобилей [Текст] / Л. И. Кошелева // *Экспертная практика*. – 1989. – № 28. – С. 75–82.

350. Криминалистическое исследование ремонтных лакокрасочных покрытий современных автомобилей: методические рекомендации [Текст] / сост. И. А. Петрунин [и др.] ; ЭКЦ МВД России. – Москва, 1999. – С. 11.

351. Кошелева, Л. И. Сравнительный анализ лаков для ногтей методом пиролитической газожидкостной хроматографии [Текст] / Л. И. Кошелева, Е. А. Жаров, Т. Р. Савлучинская // *Экспертная практика*. – 1981. – № 18. – С. 73–79.

352. Kochanowski, B. K. Forensic discrimination of automotive paint samples using pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrometry with multivariate statistics [Text] / B. K. Kochanowski, S. L. Morgan // *Journal of Chromatographic Science* – 2000. – V. 38. – № 3. – P. 100–108.

353. Burns, D. Thorburn. The discrimination of white exterior paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [Text] / D. Thorburn Burns, K. P. Doolan // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Т. 51, № 4. – P. 541–550.

354. Casas-Catalán, María José. Identification of natural dyes used in works of art by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry combined with in situ trimethylsilylation [Text] / María José Casas-Catalán, Maria Teresa Doménech-Carbó // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Т. 382, № 2. – P. 259–268.

355. Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry [Text] / Rong Lu [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – T. 80, № 1. – P. 101–110.

356. Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry [Text] / Hô Anne-Solemn Le [et al.] // *Analitica chimica acta*. – 2012. – T. 710. – P. 9–16.

357. Zieba-Palus, Janina. Application of infrared spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of automobile paint samples [Text] / Janina Zieba-Palus, Jakub M. Milczarek, Paweł Kościelniak // *Analytical Chemistry*. – 2008. – T. 53, № 1. – P. 109–121.

358. Rapid forensic analysis and identification of "Lilac" architectural finishes using Raman spectroscopy [Text] / S. Bell [et al.] // *Applied Spectroscopy*. – 2005. – T. 59, № 1. – P. 100–108.

359. Kuckova, Stepanka. Identification of proteinaceous binders used in artworks by MALDI-TOF mass spectrometry [Text] / Stepanka Kuckova, Radovan Hynek, Milan Kodicek // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2007. – T. 388, № 1. – P. 201–206.

360. MALDI-TOE mass spectrometric identification of dyes and pigments [Text] / L. J. Soltzberg [et al.] // *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. – 2007. – T. 18, № 11. – P. 2001–2006.

361. Pigment identification by spectroscopic means: evidence consistent with the attribution of the painting *Young Woman Seated at a Virginal* to Vermeer [Text] / Lucia Burgio [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2005. – T. 77, № 5. – P. 1261–1267.

362. Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyes by electrospray mass spectrometry coupled to capillary electrophoresis [Text] / M. Puchalska [et al.] // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2003. – T. 38, № 12. – P. 1252–1258.

363. Identification of drying oils used in pictorial works of art by liquid chromatography of the 2–nitrophenylhydrazides derivatives of fatty acids [Text] / Peris J. Vicente [et al.] // *Talanta*. – 2004. – T. 64, № 2. – P. 326–333.

364. Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR [Text] / Nati Salvadó [et al.] // *Talanta*. – 2009. – Т. 79, № 2. – P. 419–428.

365. Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach [Text] / Antonio Doménech-Carbó [et al.] // *Talanta*. – 2010. – Т. 81, № 1-2. – P. 404–411.

366. Somple, Elana A. Gunshot residue – identification and interpretation [Text] / Somple Elana A. // PITTCON Conference and Expo 2012, Orlando, Fla, March 11-15, 2012 : Abstracts. – Madison (Wisc.), 2012. – P. 2260/4.

367. Идентификация пороха по его остаткам на гильзе с применением пьезорезонансных сенсоров / А. В. Калач [и др.] // *Датчики и системы*. – 2005. – № 11. – С. 58–61, 84.

368. Chemometric classification of gunshot residues based on energy dispersive X-ray microanalysis and inductively coupled plasma analysis with mass-spectrometric detection [Text] / S. Steffen [et al.] // *Spectrochimica Acta B*. – 2007. – Т. 62, № 9. – P. 1028–1036.

369. Forensic analysis of a single particle of partially burnt gunpowder by solid phase micro-extraction–gas chromatography–nitrogen phosphorus detector [Text] / Garrett Lee Burleson [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Т. 1216, № 22. – P. 4679–4683.

370. López-López, María-Joaquín. Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy [Text] / María-Joaquín López-López, Juan José Carmen Delgado, García-Joaquín-Ruiz // *Analytical chemistry*. – 2012. – Т. 84, № 8. – P. 3581–3585.

371. O'Mahony, A. M. Electrochemical detection of gunshot residue for forensic analysis: A review [Text] / A. M. O'Mahony, J. Wang // *Electroanalysis*. – 2013. – Т. 25, № 6. – P. 1341–1358.

372. Salles, Maiara O. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues / O. Salles Maiara, Mauro Bertotti, Paixão Thiago R. L. C. // *Sensors and Actuators. B*. – 2012. – Т. 166–167. – P. 848–852.

373. Separation of antimony from synthetic cloth: Application in forensic science using neutron activation analysis [Text] / C. A. Bhadkambekar [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – Т. 266, № 1. – P. 113–115.

374. Способ изготовления идентичных пространственных распределений частиц на поверхности : заявка 102004027770 Германия, МПК{8} G 01 N 1/28. / L. Niewöhner, D. Nelmke, M. Barth ; Bundeskriminalamt ZV21. – № 102004027770.2 ; appl. 08.06.2004 ; publ. 05.01.2006.

375. Mavromoustakos T. e. a. A novel analytical method to detect adulteration of virgin olive oil by other oils [Text] // Journal of The American Ceramic Society. – 2000. – V. 77. – № 4. – P. 405 – 411.

376. Olive oil adulter at ionsensing with lasers pectroscopy [Text] / S. Botti [et al.] ; ed. M. L. Grilli, F. Artuso // 36 International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 36), Rome, Oct. 5-9, 2010 : Book of Abstracts. – Rome, 2010. – P. P107.

377. ChurchmanDavid. ICP/MSandassociated library searching software for trace element profiling a powerful tool in combating food adulteration [Text] / David Churchman, Peter Walter // Abstr. 27th Annual Conference on the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies FACSS 2000. – Nashville, Tenn., USA, Sept. 24-28, 2000 y. ; ICP Inf. Newslett. – 2001. – V. 26. – № 8. – P. 607.

378. Амелин, В. Г. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для идентификации происхождения и выявления факта фальсификации природных минеральных вод [Текст] / В. Г. Амелин, И. В. Подколзин, А. В. Третьяков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 7. – С. 16–21.

379. Идентификация географического происхождения и фальсификации природных минеральных вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [Текст] / В. Г. Амелин [и др.] // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Т. 4. Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Аналитическая химия: новые методы и приборы для

химических исследований и анализа. Химическое образование : тезисы докладов, Волгоград, 25-30 сент., 2011. – Волгоград, 2011. – С. 311.

380. Подколзин, И. В. Идентификации географического происхождения и фальсификации природных минеральных вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [Текст] / И. В. Подколзин // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2011", Москва, 11–15 апр., 2011. Секция Химия. – Москва, 2011. – С. 58.

381. Помазанов В. В. Ионохроматографический способ идентификации фальсифицированных водок и коньяков [Текст] / В. В. Помазанов // 8 Всероссийский симпозиум по жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. Москва, 15–19 окт., 2001 г. : тезисы докладов. – Москва, 2001. – С. 11.

382. Коробцова, Т. Р. Определение неорганических анионов в образцах водок методом ионной хроматографии [Текст] / Т. Р. Коробцова, О. П. Калякина // 13 Рос. студ. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 22–25 апр., 2003 г. : тезисы докладов. – Екатеринбург, 2003. – С. 251–252.

383. Сарварова, Н. Н. Применение хроматографических методов для определения показателей качества коньяков [Текст] / Н. Н. Сарварова, Ю. А. Черкашина, М. И. Евгеньев // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 12. – С. 1307.

384. Севастьянов, В. Р. Измерение изотопных отношений водорода и углерода с помощью ЯМР спектрометра и изотопного масс-спектрометра для выявления сырьевого источника происхождения этилового спирта [Текст] / В. Р. Севастьянов, А. А. Голявин, Е. В. Кульбачевская // Всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва, 11-15 марта, 2002 г. : тезисы докладов. – Москва, 2002. – Т. 1. – С. 35–37.

385. Penteado, José Carlos P. Multivariate analysis for the classification differentiation of Brazilian sugar cane spirits by analysis of organic and inorganic

compounds [Text] / José Carlos P. Penteadó, Jorge C. Masini // *Analytical Letters*. – 2009. – Т. 42, № 17. – P. 2747–2757.

386. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholic solutions [Text] / Juan Arturo Ragazzo-Sanchez [et al.] // *Sensors and Actuators. B.* – 2006. – Т. 114, № 2. – P. 665–673.

387. Методы идентификации пищевого и синтетического спиртов / Колотилов П. Н., Полунина И. А., Шепелев Б. Н., Койнова В. А. // *Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии : Всероссийская конференция, Самара, 3–8 июля, 2005: Сборник тезисов.* – Самара, 2005. – P. 99.

388. Определение общей кислотности и содержания лимонной кислоты в винах потенциометрическим методом [Текст] / Э. А. Захарова [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 964–969.

389. A liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the detection of economically motivated adulteration in protein-containing foods [Text] / Shaun MacMahon [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Т. 1220. – P. 101–107.

390. An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk [Text] / A. L. Dias [et al.] // *Sensors and Actuators B.* – 2009. – Т. 136, № 1. – P. 209–217.

391. Detection of milkfat adulteration by GC analysis of saturated, cis-monoenoic and cis,cis-dienoic fatty acid fractions isolated by silver ion TLC [Text] / Ilko Marekov [et al.] // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies.* – 2011. – Т. 34, № 10–11. – P. 888–901.

392. Чмиленко, Ф. А. Новый подход к комплексному хроматографическому установлению фальсификации молокопродуктов / Ф. А. Чмиленко, Н. П. Минаева, Л. П. Сидорова // *Журнал аналитической химии.* – 2011. – Т. 66, № 7. – С. 686–695.

393. Honey adulteration detection using liquid chromatography/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry [Text] / Xiaoqing Fei [et al.] // *Chinese Journal of Chromatography.* – 2011. – Т. 29, № 1. – P. 15–19.

394. Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis [Text] / A. Stocker [et al.] // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2006. – Т. 20, № 2. – P. 181–184.

395. Qiu-e Wan [et al.] // *Guangpuxueyuguangpufenxi = Spectroscopy And Spectral Analysis* . – 2012. – Т. 32, № 4. – P. 989–992.

396. Страшила, Н. Ю. Выявление фальсификации рыбной муки методом капиллярного электрофореза [Текст] / Н. Ю. Страшила, Е. В. Калач, А. В. Калач // Всероссийская научная школа по аналитической химии, Краснодар, 2–8 окт., 2011 : материалы научной школы. – Краснодар, 2011. – С. 120.

397. Identification of Tea from Different Regions Using X-Ray Fluorescence [Text] / Xiu-qin Rao [et al.] // *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectroscopy And Spectral Analysis*. – 2009. – Т. 29, № 3. – P. 837–839.

398. Чибисова, М. В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии [Текст] / М. В. Чибисова, В. Г. Березкин // Орбционные и хроматографические процессы. . – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 219–228.

399. Determination of 27 industrial dyes in juice and wine using ultra performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry [Text] / Shan Zhao [et al.] // *Sepu = Chinese Journal of Chromatography*. – 2010. – Т. 28, № 4. – P. 356–362.

400. Кадырова, Р. Г. Тонкослойная хроматография. Идентификация и разделение углеводов, витаминов и токсичных соединений [Текст] / Р. Г. Кадырова. – Казань : КГЭУ, 2010. – 96 с.

401. Application of a multidimensional gas chromatography system with simultaneous mass spectrometric and flame ionization detection to the analysis of sandal wood oil [Text] / Danilo Sciarrone [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Т. 1218, № 1. – P. 137–142.

402. Arnaud, C. Profilingthescentofdeath. Solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry captures chemical profiles of decomposition [Text] / C. Arnaud // *Chemical Engineering News*. – 2009. – Т. 87, № 34. – P. 33.

403. Mouri, Chika. Identification and partial characterization of C-glycosylflavone markers in Asian plant dyes using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [Text] / Chika Mouri, Richard Laursen // *Journal of Chromatography A* . – 2011. – Т. 1218, № 41. – P. 7325–7330.
404. DeRoo, C. S. Direct identification of dyes in textiles by direct analysis in real time-time of flight mass spectrometry [Text] / C. S. DeRoo, R. Armitage // *Analytical chemistry*. – 2011. – Т. 83, № 18. – P. 6924–6928.
405. Detection and quantification of adulteration in sandalwood oil through near infrared spectroscopy [Text] / Saji Kuriakose [et al.] // *Analyst*. – 2010. – Т. 135, № 10. – P. 2676–2681.
406. Forensic analysis of condom and personal lubricants by capillary electrophoresis [Text] / Fiona Burger [et al.] // *Talanta*. . – 2005. – Т. 67, № 2. – P. 368–376.
407. Красовицкий, Б. М. Органические люминофоры [Текст] / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – Ленинград, 1976, С. 299–300.
408. Этикетка, маркировка и средства идентификации товара [Текст] // *Пищевая промышленность*. – 2005. – № 7. – С. 32.
409. Kurata Shoji. Applications of Luminescent Substances to Forensic Science Field Development of Luminescent Markers for Shadowing Pursuits // *Journal of Spectrosc. Soc. Jap.* – 2002. – V. 51. – № 6. – P. 251–261.
410. Организация и методика расследования взяточничества: методическое пособие [Текст] / сост. Е. А. Миронова [и др.] ; Генпрокуратура РФ. – Москва, 2001. – С. 14.
411. Методические рекомендации по исследованию специальных химических веществ [Текст] / сост. Шпаковский Г.П., Сарычев И.И., к.ф.м.н. Сыромятников СВ. Под ред. д.ю.н. Черенкова А.М. – М.: ЭКУ 9 Департамента ФСКН России, 2006. С. 5-9.
412. Экспертное исследование органического люминофора «Орлюм белый 540Т» [Текст] / В. В. Жандарев [и др.] // *Теория и практика судебной экспертизы*. – 2013. – № 2 (30). – С. 70–77.

413. Пат. №:2149887 Флуоресцентный маркер для нефтепродуктов МПК: C10LC10MG01N [Текст] : / Смит Майкл Дж. (US) ; Патентообладатель : Юнайтед Колор Мэнюфекчуринг, Инк. (US) ; заявл. 22.12.1995 ; опубл. 27.05.2000.

414. High photoluminescent metal-organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues [Text] / Ingrid Távora Weber [et al.] // Analytical chemistry – 2011. – Т. 83, № 12. – P. 4720–4723.

415. Verfahren und Vorrichtung zur Erfassung einer Stofffraktion insbesondere in einem Kraftstoff: Pat. Appl., DE № 10122109.6 (2001) // Jungmann H., Schietzel M. and Schmidt M.

416. Шпаковский, Г. П. Методические рекомендации по исследованию специальных химических веществ [Текст] / Г. П. Шпаковский, И. И. Сарычев, С. В. Сыромятников ; под ред. А. М Черенкова. – Москва : ЭКУ 9 Департамента ФСКН России, 2005. – 15 с.

417. Способ маркировки взрывчатого вещества [Текст] : Патент 2368591 RU (11) 2368591 (13) C1 (51) МПК C06B23/00 (2006.01) G01N33/22 (2006.01) / Маслов Илья Юрьевич ; патентообладатель: ЗАО "Спецхимпром" (RU). – № 2008143738/02 ; заявл. 07.11.2008 ; опубл.: 27.09.2009.

418. Способ маркировки химических веществ [Текст] : патент РФ № 2295764), МПК G06K1/00, C07B59/00 / Ожогин Валерий Иванович, Вяткин Владимир Сергеевич ; патентообладатель: РИЦ "Курчатовский институт" ; заявл. 2005.05.17 ; опубл. 20.03.2007

419. Czerney Peter e. a., Pat. Appl., DE № 10258150 (2002).

420. Cipriani Franco e.a., US Patent № 6841669 (2000).

421. Friswell Michael R., Zimin Alejandro and Caputo Peter A., US Patent № 5980593 (1998).

422. Sack Robert Ian, Gilliver David Mark, Wood Allen, AU Patent № 199950145 (1999).

423. Tamura T. e.a., US Patent № 6533913 (1999).

424. Об утверждении инструкции о порядке применения химических ловушек в раскрытии краж имущества, находящегося в государственной,

муниципальной, частной собственности и собственности общественных объединений (организаций) [Электронный ресурс] : Приказ МВД РФ от 11.09.1993г. №423 // Человек@закон. – Режим доступа : <http://www.zakon.kuban.ru> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана..

425. Friswell M., Zimin Al. (Sr), Caputo A., US Patent № 6294110 (1999).

426. Денатурирующая добавка и денатурированный с ее использованием спирт [Текст] : заявка 99107421/13 РФ, МПК7 C12F005/00. / Б. М. Болотин [и др.] ; заявитель и патентообладатель Б. М. Болотин. – 2002.

427. Фицев, И. М. Определение денатурирующей добавки денатоний бензоата в этиловом спирте и спиртосодержащих жидкостях [Текст] / И. М. Фицев, М. В. Чибисова // Ученые записки Казанского гос. ун-та. Сер. Естественные науки. – 2009. – Т. 151, № 1. – С. 115–132.

428. Способ химической маркировки взрывчатых веществ в целях обнаружения остатков ВВ и отказавших зарядов с последующей идентификацией производителя и даты изготовления [Текст] / В. В. Большаков [и др.] // Взрывное дело. – 2008. – № 57. – С. 115–123.

429. ТНК-ВР теперь защищает имущество ловушками-красителями [Электронный ресурс] // Агентство нефтегазовой информации "Самотлор-экспресс". – Режим доступа: <http://www.angi.ru/> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

430. Павлов, И. В. Контроль подлинности документов, ценных бумаг и денежных знаков [Текст] / И. В. Павлов, А. Н. Потапов. – Москва : Техносфера, 2006. – с.

431. Жилкин, И. Способы защиты бланков ценных бумаг: методика проверки [Текст] / И. Жилкин // Ценные бумаги. – 2002. – № 2. – С.

432. McCallien Duncan, William John, Bezer Mary, Pat. Appl., GB № 2344599 (1999).

433. Parry Helen, Corns Nigel, Towns Andy // Speciality Chemicals Magazine. – 2003. – V. 23. – № 8. – P. 27–28.

444. Лавренова, Л. Г. Термохромные индикаторы и метки – координационные соединения железа (II) с 1,2,4-триазолами [Текст] / Л. Г.

Лавренова, М. Б. Бушуев, О. Г. Шакирова // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : тезисы 7-й конф., 2004. Новосибирск, 11-16 октября 2004 г. – Новосибирск, 2002. – С.

445. Мирочник, А. Г. Кристаллическая структура: люминесцентные и термохромные свойства комплексов галогенидов теллура (IV) с N:N'-дифенилгуанидином [Электронный ресурс] / А. Г. Мирончик // Исследовано в России : электронный журнал. – 2002. – Т. 162. – С. 1811–1822. – Режим доступа : <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2002/162.pdf> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

446. Защитные технологии в производстве ценных бумаг и защита продукции [Электронный ресурс] // [drukar.org](http://drukar.org) : полиграфический портал Беларуси. – Режим доступа: <http://drukar.org/> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

447. Sakaue, H. Luminophore application method of anodized aluminum pressure sensitive paint as a fast responding global pressure sensor [Text] / H. Sakaue // Review of Scientific Instruments. – 2005. – Т. 76, № 8. – P. 084101/1–084101/8

448. Reiner Knut, Ernst Steffen, Mustroph Heinz, Pat. Appl., DE № 19911102 (1999).

449. Meier Herbert [Text] / Herbert Meier, Ralf Petermann // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41. – № 29.– P. 5475–5478.

450. Asgaonkar Anjali, Doshi Haresh, US Patent № 5984983 (1998).

451. Neal Richard Dixon, Jackson Barbara Crawford, Krutak James John, US Patent № 6217794 (1999).

452. Asher W., Clarke R., Farahat M., US Patent № 5958780 (1997).

453. Федоров, Г. В. Одерология и ее использование в раскрытии и расследовании преступлений [Текст] / Г. В. Федоров, Г. Б. Дергай. – Минск, 1996. – с.

454. Garavani Alberto, Marchiorri Maurizio, Di Martino Alessandro, Pat. Appl., EP № 1273301 (2002).

455. Способ разлива водки [Текст] : Пат. 2193519 РФ, МПК7 В 67 С 3/00. / Агафонов Г. В., Тихонов В. В. ; заявитель и патентообладатель Агафонов Г. В. ; опубл. 27.11.2002.

456. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – Москва, Наука, 1971. – с.

457. Композиция, включающая нефтепродукт и тимолфталейновый маркер, способ и раствор для маркирования нефтепродукта и способ идентификации нефтепродукта [Текст] : заявка 2000105460/04 РФ, МПК7 С10L1/18. / Смит Майкл Дж., Десай Бхарат ; заявитель и патентообладатель Юнайтед Колор Мэню-Фекчуринг ; заявл. 28.02.2000 ; опубл. 27.11.2001.

458. Smith Michael J., Desai Bharat, Frederico Justin J., US Patent № 6514917 (2000).

459. Neukirch Matthias, Pat. Appl., DE № 10020873 (2000).

460. Комплект идентификационных средств серии Люмограф 3–БК [Электронный ресурс] // ТАСК-Т. – Режим доступа: <http://taskt.ru/> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

461. Методика нанесения меток. Выбор изотопов и расчет активности меток. Организация изотопных лабораторий. Применение специальной радиометрической аппаратуры [Текст] / ВНИИ МВД СССР. – Москва : изд-во ВНИИМВД СССР, 1975. – с.

462. Potrawa Thomas, Schulz Joachim, Pat. Appl., DE № 10163295 (2001).

463. Bley Bianca, Fischeck Uwe, Pat. Appl., DE № 10208397 (2002).

464. ICP-MS detection of rare-earth taggants in printed letters after offset printing-an aid to forensic/document examination [Text] / Sandip D. Maind [Text] // ICP Inf. Newslett. – 2006. – Т. 32, № 1. – P. 83–84.

465. Сибрук, В. Роберт Вуд – современный чародей физической лаборатории [Текст] / В. Сибрук. – Москва : Наука, 1977. – с.

466. Martinez V. e.a. // Journal of Chromatography A – 2004. – № 1 – 2. – P. 237 – 242.

467. Grundewalder Bernhard e. a., Pat. Appl., DE № 10158839 (2001).

468. Tiller Thomas, Jaquier Sylvain, Marguerettaz Xavier, Pat. Appl., EP № 1494000 (2003).

469. Люминесцентный состав для маркировки и способ идентификационной маркировки документа с использованием этого состава [Текст] : Пат. 2253665 РФ, МПК7 C09K11/84. / А. А. Власов [и др.]; заявитель и патентообладатель Щербаков В. А. ; заявл. 03.08.2004 ; опубл. 10.06.2005.

470. Масс-спектрометры для изотопного и элементного анализа [Электронный ресурс] // Thermo Fisher Scientific : оборудование для масс-спектрометрии и хроматографии. – Режим доступа : <http://www.textronica.com/> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

471. Ларионов, В. Г. Как защититься от подделки? [Текст] / В. Г. Ларионов, М. Н. Скрыпникова // Маркетинг в России и за рубежом. – 2001. – № 3. – С.

472. Грузнов, В. М. Экспрессный газовый анализ для специального контроля: состояние и перспективы [Текст] / В. М. Грузнов, М. Н. Балдин, В. Г. Филоненко // Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004 : тезисы докладов 7-й конф. Новосибирск, 11-16 окт., 2004 г. – Новосибирск, 2004. – Т. 1. – С. 15.

473. Матухин, Е. Л. Современные методы и средства обнаружения взрывчатых веществ [Текст] / Е. Л. Матухин, Х. А. Якушев, Н. К. Васильев // Мат. Всерос. науч.-техн. и уч.-метод. конф. Казань, сент., 1999. – Казань, 2001. – С. 89–90.

474. Eiceman G. A. // Trends Analytical chemistry – 2002. – V. 21. – P. 259–275.

475. Xu Shu-Wu e.a. // Physics. – 2003. – V. 32. – № 8. – P. 539–542.

476. Конвенция о маркировке пластических взрывчатых веществ в целях их обнаружения [Электронный ресурс] : Монреаль, ИКАО, 12 февр.-1 мар. 1990 г. // Encyclopedia Terroristica. – Режим доступа: <http://zharinov.wallst.ru/> (дата обращения 20.06.2015). – Загл. с экрана.

477. Разработка способов маркирования взрывчатых веществ и методов их обнаружения [Текст] / Е. В. Колганов [и др.] // Терроризм и безопасность на транспорте : сборник материалов IV международной науч.-практич. конф., 2-3 февраля 2005 г. – Москва : НИИ ГП РФ, 2005. – С. 255–259.

478. Borek Reinhard, Berg Klaus-Jurgen, Rainer Thomas, Pat. Appl., DE № 10119302 (2001).

479. Forschungszentrum Karlstuhe entwickelt mehrschichtige fluoreszierende Nanopartikel [Text] // Galvanotechnik. – 2004. – V. 95. – № 6. – P. 1460–1461.

480. Asher W., Clarke R., Farahat M. S., US Patent № 09/219288 (2005).

481. Пат. 6881381 США, МПК{7} G 01 N 33/26. Apparatus for marking and identifying liquids [Text] / Asher W., Clarke R., Farahat M. S. – № 09/219288 ; Заявл. 22.12.1998 ; Опубли. 19.04.2005 ; НПК 422/68.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования

**«ЮГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



ООО «ЮМХ»

**МУ 08-47/359**

**Методика (метод) измерений массовой доли изопропанола,  
метанола и этанола в пробах спиртосодержащих водных  
растворов методом инфракрасной спектроскопии**

Аттестована  
Томским политехническим  
университетом

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ**

№ 08-47/360.01.00143-2013.2014

**«Методика (метод) измерений массовой доли изопропанола, метанола и этанола в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии»**

разработана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Югорский государственный университет» (628012, г.Ханты-Мансийск, ул. Чекова, 16) и Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, г. Томск, пр. Лавина, 30)

регламентирована в МУ 08-47/360 «Методика (метод) измерений массовой доли изопропанола, метанола и этанола в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии» (2014 г, 18с.)

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлялась по результатам метрологической экспертизы и теоретических исследований методики измерений.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками

1 Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, % (масс.)	Показатели прецизионности (относительные значения)		Показатель точности (границы относительной погрешности при $P=0,95$ ), $\delta^1$ , %
	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_n$ , %	Стандартное отклонение воспроизводимости, $\sigma_R$ , %	
Изопропанол От 1 до 40 включ.	2	3	7
Метанол От 1 до 30 включ.	3	6	13
Этанол От 1 до 40 включ.	4	5	11

<sup>1</sup> - Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$

2 Диапазон измерений, абсолютные значения пределов погрешности и воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, % (масс.)	Предел погрешности (значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величинной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях погрешности), $r$ , % (масс.)	Предел воспроизводимости (допускаемое для принятой вероятности 95% расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости), $R$ , % (масс.)
Изопропанол От 1 до 40 включ.	$0,056 \bar{X}$	$0,083 \bar{\bar{X}}$
Метанол От 1 до 30 включ.	$0,083 \bar{X}$	$0,17 \bar{\bar{X}}$
Этанол От 1 до 40 включ.	$0,11 \bar{X}$	$0,14 \bar{\bar{X}}$

$\bar{X}$  - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений;  
 $\bar{\bar{X}}$  - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях.

Проректор по ИРиИ ТПУ



*[Handwritten signature]*

Дьяченко А.Н.

И.о. Директора Центра метрологии ТПУ

*[Handwritten signature]*

Листарова А.В.

Дата выдачи свидетельства: 22.12.2014 г

Рекомендованный срок пересмотра

методики (метода) измерений 22.12.2019г.

г. Ханты-Мансийск

« 01 » апреля 2012 года

Общества с ограниченной ответственностью «Частное охранное предприятие Агентство «ЛУКОМ-А-Западная Сибирь», именуемое в дальнейшем «Заказчик», в лице Генерального директора Левченко Александра Евгеньевича, действующего на основании Устава, с одной стороны, и федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет», именуемое в дальнейшем «Исполнитель», в лице проректора по научной работе и международной деятельности Новикова Александра Антоновича, действующего на основании доверенности № 04 от 01.02.2012 г, с другой стороны, совместно именуемые «Стороны», заключили настоящий Договор о нижеследующем:

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В целях Договора следующие термины имеют следующие значения:

1.1. Услуги – означает весь комплекс услуг, оказываемых Исполнителем в соответствии с Договором, при этом описание Услуг приведено в Приложении А к Договору.

1.2. Оборудование – означает любые инструменты, оборудование, приспособления, механизмы и иные имущество, которые используются или могут быть использованы в будущем для оказания Услуг по Договору.

1.3. Материалы – означает любые материалы, которые используются или могут быть использованы в будущем для оказания Услуг по Договору.

1.4. Действующее Законодательство – означает действующее законодательство Российской Федерации, включает без ограничений законодательство Ханты-Мансийского автономного округа – Югра, а также нормы и правила по технике безопасности и охране труда, пожарной безопасности, правила эксплуатации Оборудования, применяемого для оказания Услуг по Договору, нормы и правила, применяемые в нефтедобывающей промышленности Российской Федерации и другие ведомственные нормативные акты.

1.5. Договор – означает непосредственно текст настоящего Договора, Приложение А (Описание и Порядок Оказания Услуг) и Приложение Б (Цена и Порядок Оплаты), являющиеся его неотъемлемой частью, а также все изменения и дополнения к Договору, подписанные уполномоченными представителями сторон.

## 2. ПРЕДМЕТ ДОГОВОРА

2.1. На условиях Договора Исполнитель обязуется по заданию Заказчика оказать комплекс Услуг, указанных в Приложении А к Договору, а Заказчик, в свою очередь, обязуется оплатить эти Услуги.

## 3. ЦЕНА УСЛУГ И ПОРЯДОК ОПЛАТЫ УСЛУГ

3.1. За оказание Услуг, являющихся предметом Договора, Заказчик выплачивает Исполнителю Цену (далее «Цена»), порядок и сроки оплаты которой указаны в Приложении Б к Договору. Общая стоимость Услуг составляет **54 000,00** (Пятьдесят четыре тысячи) рублей 00 копеек, в том числе НДС 18% 8 237,29 (Восемь тысяч двести тридцать семь) рублей 29 копеек.

3.2. Цена, указанная в Приложении Б к Договору, является твердой договорной ценой и может быть пересмотрена только на основании письменного соглашения Сторон в соответствии с условиями Договора.

3.3. Цена на Услуги, объем работ, по которым не может быть определен в момент подписания настоящего договора, формулируется путем подписания дополнительного соглашения.

3.4. Цена, указанная в Приложении Б к Договору, включает в себя все расходы Исполнителя, связанные с исполнением Договора, а также налог на добавленную стоимость и иные налоги, уплата которых входит в обязанность Исполнителя. В случае изменения ставки налога на добавленную стоимость, Цена настоящего Договора будет изменена (уменьшена или увеличена) соответственно.

## 4. ПРАВА И ОБЯЗАННОСТИ ЗАКАЗЧИКА

4.1. Заказчик обязан осуществлять оплату Услуг Исполнителя в соответствии с условиями Договора.

4.2. Заказчик в любое время имеет право, но не обязан, проверить порядок и условия исполнения Исполнителем Договора.

## 5. ПРАВА И ОБЯЗАННОСТИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

5.1. Исполнитель осуществляет и обеспечивает безопасное, качественное и квалифицированное оказание

Приложение Б  
к Договору возмездного оказания услуг  
№ 101/15 от 11.01.2015 от 11.01.2015 2015 года  
072/01.216.112

### Цена и Порядок Оплата

#### 1. Цена

1.1. Цена Услуг Исполнителя по Договору определяется исходя из следующих расценок:

№	Описание Услуг	Цена (с НДС), руб.	Кол-во	Стоимость работ, (с НДС) руб.
1.1	Исследование проб неапатризованных жидкостей на содержание метанола и определение температуры начала кристаллизации.	2 000,00	27	54 000,00
В том числе НДС 18%				8 237,29
<b>ВСЕГО:</b>				<b>54 000,00</b>

1.2. Цена Услуг Исполнителя включает в себя налог на добавленную стоимость, а также стоимость любых расходов Исполнителя, связанных с исполнением Договора.

#### 2. Порядок Оплата

2.1. Заказчик осуществляет оплату только фактически выполненных Исполнителем и принятых Заказчиком по актам приемки объемов Услуг.

2.2. Оплата Услуг производится Заказчиком ежемесячно в течение 15 (Пятнадцати) календарных дней с момента получения Заказчиком счета-фактуры Исполнителя, оформленного в соответствии с требованиями Действующего Законодательства и Договора.

2.3. Выставляемые в соответствии с Договором счета-фактуры должны соответствовать следующим требованиям:

2.3.1. указанная в счете-фактуре сумма должна соответствовать стоимости принятых Заказчиком по актам услуг за отчетный месяц;

2.3.2. счета-фактуры должны оформляться в соответствии с требованиями Действующего Законодательства и Договора.

2.4. Ежеквартально стороны составляют Акты сверки взаимных расчетов по Договору.

2.5. Обязательными условиями осуществления любых платежей по Договору являются:

а) подписание сторонами актов приемки Услуг;

б) получение Заказчиком счета-фактуры Исполнителя, оформленного в соответствии с требованиями Действующего Законодательства.

#### ЗАКАЗЧИК:

Генеральный директор  
ООО «Институт «ИД» ИОМ-А-Западная Сибирь»



Исполнитель  
ФГБОУ «Дальневосточный федеральный университет»



Ф.И.О: А.А. Нозикова  
Должность: Заместитель директора научной работы и международной деятельности

Управление внутренних дел г.Нижневартовска  
Ханты-Мансийского автономного округа

АКТ  
об использовании предложения

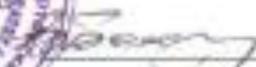
18 сентября 2002 г.

Регистрационный номер: заявка №2001115643/04 от 06.06.2001г.

Наименование предложения: «Химический маркер»  
использовано с 24 января 2002 г. отделом по борьбе с незаконным оборотом  
наркотиков совместно с экспертно-криминалистическим отделом УВД  
г.Нижневартовска по уголовному делу № 200213039/48 в соответствии с  
формулой изобретения.

Начальник  
УВД г.Нижневартовска  
полковник милиции



 П.Д. Попов

Члены комиссии: Заместитель председателя  
экспертной комиссии  
УВД по передовому опыту,  
зам. начальник ЭКО  
УВД г.Нижневартовска  
майор милиции

 В.М. Синькевич

С началом использования предложения ознакомлены

Авторы: \_\_\_\_\_ С.В. Нехорошев

\_\_\_\_\_ С.И. Рубаник

25 января 2002 г.

\_\_\_\_\_ В.П. Нехорошев

\_\_\_\_\_ Ю.П. Туров

Перв. примен.	
Справ. №	
Подпись, дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подпись, дата	
Инв. № годн.	

ОКП 264212

Группа Л53



СПЕЦИАЛЬНОЕ МЕТОЧНОЕ СРЕДСТВО  
 «ГРОЗА-123С»

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
 ТУ 2642 – 006 – 02069318 – 2009

Срок действия с 01 августа 2009  
 Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАНО



Нач. отдела стандартизации,  
 метрологии и контроля  
 качества НИОКР НУ ТГУ

*Е.Н. Соколенко*  
 Е.Н. Соколенко  
 20.06.2009г.

Томск 2009

Ректору ГОУ ВПО  
«Нижневартовский государственный  
гуманитарный университет»,  
д.физ.-мат.н., профессору  
С.И. Горлову

628605, Ханты-Мансийский  
автономный округ – Югра,  
г.Нижневартовск, ул.Ленина, 56,  
Нижневартовский государственный  
гуманитарный университет

Уважаемый Сергей Иванович!

Направляем Вам отзыв по результатам апробации меточного средства «Гроза-123С», разработанного сотрудниками Лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ Нижневартовского государственного гуманитарного университета и сообщаем о своей заинтересованности в дальнейшем использовании данного меточного средства подразделениями УФСКН РФ по ХМАО-Югре.

Приложение: на 1 листе.

Начальник УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому  
автономному округу - Югре  
генерал-майор полиции



Д.В. Внeshнев



«УТВЕРЖДАЮ»  
 Начальник УФСКН России  
 по Ханты-Мансийскому  
 автономному округу - Югре  
 генерал-майор полиции  
 Д.В. Висвящен

**ОТЗЫВ**  
 по результатам апробации



Экспертно-криминалистический подразделение УФСКН РФ по ХМАО-Югре в феврале и марте 2009г. была проведена апробация в реальных условиях меточного средства «Гроза-123С», разработанного сотрудниками Лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ Нижневартковского государственного гуманитарного университета. Меточное средство «Гроза-123С» применялось при проведении оперативно-следственных мероприятий в ходе расследования 3-х уголовных дел, связанных с незаконным оборотом наркотиков. Маркировке меточным средством «Гроза-123С» подвергались денежные купюры, которые использовались при проверочных закупках запрещенных веществ. При этом во всех указанных случаях на руках и одежде подозреваемого лица были обнаружены следовые количества примененного меточного средства «ГРОЗА-123С», что указывало на их непосредственный контакт с мечеными денежными купюрами и (в последствии) было подтверждено прочими материалами уголовных дел.

В результате проведенной апробации установлено, что меточное средство «ГРОЗА-123С» является новым эффективным и надежным средством химической маркировки, облегчающим процесс доказывания фактов контактного взаимодействия лица (или предмета) с меченым объектом. Предложенная методика применения и обнаружения данного меточного средства научно обоснована и соответствует современному уровню развития криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий (КСМВИ). Наиболее ценными свойствами меточного средства «ГРОЗА-123С» являются:

- высокая конспиративность применения;
- надежность и простота экспертного исследования;
- «безвредность» для маркируемых объектов.

Меточное средство «ГРОЗА-123С» может быть рекомендовано к применению правоохранительными органами при расследовании преступлений, связанных со сбытом или передачей запрещенных, опасных и ценных объектов.

Начальник экспертно-  
 криминалистического отдела  
 Управления ФСКН РФ по  
 Ханты-Мансийскому  
 автономному округу - Югре  
 подполковник полиции



И.В. Печенин



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО КОНТРОЛЮ ЗА ОБОРОТОМ  
НАРКОТИКОВ  
(ФСКН РОССИИ)

Экз. № 1

Начальнику УФСКН России  
по ХМАО-Югре  
генерал-майору полиции

Д.В. Висящеву

ДЕПАРТАМЕНТ СПЕЦИАЛЬНОГО  
И КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ

101990, Москва, ул. Маросейка, 12  
Тел. (495) 918-3961  
Факс (495) 779-0679  
expert@fskn.gov.ru

24.01.2011. № 9/1/319  
На № 22/8503 от 15.12.2010 г.

ЭКО  
04.02.11

Уважаемый Дмитрий Витальевич!

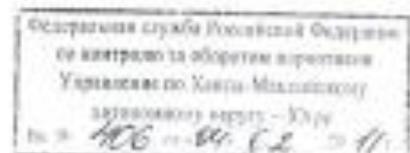
Сообщаю, что в ЭКУ 9 Департамента ФСКН России проведена апробация меточного средства «ГРОЗА-123С», применяемого в оперативно-розыскной деятельности УФСКН России по ХМАО-Югре (далее Управление). На основании полученных положительных результатов считаем целесообразным опубликование статьи: «Применение и выявление нового специального метящего средства повышенной конспиративности», подготовленной Управлением, в научно-методическом журнале «Сборник ФСКН России».

Приложение: отзыв о результатах апробации на 1 листе, не секретно, только в адрес.

*С. В. Висящев*

Заместитель начальника ЭКУ  
полковник полиции

*И.И. Сарычев*  
И.И. Сарычев



Отзыв о проведении апробации меточного средства «ГРОЗА-123С»  
на базе ЭКУ 9 Департамента ФСКН России.

Из УФСКН России по ХМАО-Югре с исх. от 15.12.2010 г. № 22/8503 в ЭКУ 9 Департамента ФСКН России на апробацию поступило меточное средство «ГРОЗА-123С» (далее - МС).

Испытания проводились методами общей химии, тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии.

По результатам испытаний установлено: 1) МС не окрашивает обработанную поверхность и не выявляется под УФ-осветителем с длиной волны 365 нм и 254 нм; 2) МС обладает хорошей адгезией к коже рук человека с не менее чем трехкратной переносимостью; 3) выявление МС не требует применения сложных аналитических приборов.

Как недостаток следует отметить невозможность визуализации следов МС непосредственно на месте происшествия.

Таким образом, по результатам апробации можно сделать вывод, что предоставленное МС обладает повышенной скрытностью (отсутствует возможность его выявления на различных носителях визуально, а также с использованием УФ-осветителей), хорошей переносимостью, для его выявления не требуется дорогостоящее аналитическое оборудование и оно может быть рекомендовано к использованию в деятельности оперативных и экспертно-криминалистических подразделений ФСКН России.

Ведущий эксперт 3 отдела ЭКУ  
9 Департамента ФСКН России  
подполковник полиции  
24.01.2011 г.

Т.Н. Косякова



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО КОНТРОЛЮ ЗА ОБОРОТОМ  
НАРКОТИКОВ  
(ФСКН РОССИИ)

ДЕПАРТАМЕНТ  
СПЕЦИАЛЬНОГО И  
КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ

101990, Москва, ул. Маросейка, 12

Тел. (495) 734-7454

Факс. (495) 366-5580

expert@fskn.gov.ru

23. АПР 2016 № 01/0372  
На № 01-020822 от 25.04.2016 г.

Проректору  
Мешковой С.Г.  
директору  
Мехорошиной А.В.  
Для работы  
Экз. № 1

Ректору ФГБОУ высшего  
профессионального образования  
«Югорский государственный  
университет» ЮГУ

Т.Д. Карминской

628012, Тюменская область, ХМАО-  
Югра, г. Ханты-Мансийск,  
ул. Чехова, д. 16

(для С.В. Нехорошева)

В отношении испытания меточных средств

Направляем заключение об испытаниях образцов метящих средств «ГРОЗА-123С» модификаций 1, 2, 3с и 3г, изготовленных специалистами Югорского государственного университета.

Приложение: заключение о проведенных испытаниях, на 3 листах, несекретно, только в адрес.

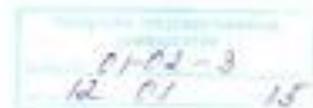
*С. Роман*

Заместитель начальника  
Экспертно-криминалистического управления

*И.И. Сарычев*

И.И. Сарычев

Т.Н. Косякова  
(495) 734-74-54





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО КОНТРОЛЮ ЗА ОБОРОТОМ НАРКОТИКОВ  
ДЕПАРТАМЕНТ СПЕЦИАЛЬНОГО И КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
Экспертно-криминалистическое управление**

г. Москва, Маросейка, 12

тел. 918-39-61

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Экспертно -  
криминалистического управления  
9 Департамента ФСКН России

И.И. Сарычев

«23» 12 2014 года

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о проведенных испытаниях образцов метящих средств (далее – СХВ)  
серии «Гр-123С»

Для определения возможности применения в деятельности экспертно-криминалистических подразделений органов наркоконтроля на испытание в ЭКУ 9 Департамента ФСКН России представлен комплект метящих средств серии «Гроза» модификаций Гр-123С-1; Гр-123С-2 и Гр-123С-3С, Гр-123С-3т.

Представленные метящие средства представляют собой порошкообразные вещества различных цветов, упакованные в полимерные емкости.

Методы испытаний метящих средств Гр-123С-1; Гр-123С-2, изложенные в статье журнала «Судебная экспертиза», № 1, 2011 г, воспроизводили в ходе апробации.

Для метящих средств Гр-123С-3С, Гр-123С-3т проверялись характеристики, рекомендованные производителем, относительно их добавки в подконтрольное вещество в концентрации 0,01-0,05% (от 0,1 до 0,5 г метящего средства на 1 кг маркированного вещества), с последующим выявлением.

В ходе испытаний модификации метящих средств Гр-123С-1; Гр-123С-2 наносились непосредственно на обрабатываемые поверхности. Модификация метящего средства Гр-123С-3С вносилась в подконтрольное вещество массой 5 г в количестве от 0,001 г (0,02%) до 0,01 г (0,2%). Модификация метящего средства Гр-123С-3т вносилась в подконтрольное вещество массой 0,7 г в количестве от 0,0007 г (0,1%) до 0,002 г (0,29%).

Испытания проводились путем выявления метящих средств в лучах ультрафиолетового осветителя (для метящего средства Гр-123С-2), а также методами тонкослойной хроматографии (в качестве проявителей использовали концентрированную серную кислоту и 1 % водный раствор щелочи) и УФ-спектрофотометрии.

Экстракты и смывы метящих средств Гр-123С-1; Гр-123С-2 получали непосредственно с обработанных поверхностей. Экстракцию метящих средств Гр-123С-3С, Гр-123С-3т проводили после извлечения их из подконтрольных веществ с помощью магнита.

Для метода тонкослойной хроматографии экстракцию проводили смесью этанол-вода (1:1). Элюирование проводили на пластинках Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ (Россия) (силикагель УФ-254, полимерная подложка) и «Сорбфил ПТСХ-АФ-А» (Россия) в системах бензол-этанол-уксусная кислота (10:2:1) и бензол-этанол-триэтиламин (9:1:1).

Экстракцию метящих средств для метода УФ-спектрофотометрии проводили этанолом. Спектры поглощения полученных смывов регистрировали на УФ-спектрофотометре VARIAN CARY 100 Conc в интервале 190 – 600 нм.

При этом отмечали следующее:

Для метящего средства Гр-123С-2 после смачивания его этанолом в лучах ультрафиолетового осветителя (при 365 нм) наблюдали люминесценцию желто-зеленого цвета.

Выявление меточных средств в методе тонкослойной хроматографии осуществлялось в лучах УФ-осветителя при 365 нм. При этом для метящего средства Гр-123С-2 наблюдали одну хроматографическую зону, обладающую желто-зеленым свечением. После обработки высушенных после хроматографирования пластин концентрированной серной кислотой метящие средства средств Гр-123С-1, Гр-123С-2 выявлялись на пластинках в виде трех хроматографических зон: оранжевого, малинового и фиолетового цветов. После проявки пластин щелочью, для метящего средства Гр-123С-1 также наблюдали три хроматографические зоны малинового, фиолетового и голубого цветов. Число хроматографических зон, после обработки метящего средства Гр-123С-2 щелочью варьировалось от одной до трех.

При содержании средства Гр-123С-3С от 0,0025 г (0,05%) до 0,01 г (0,2%) в навеске подконтрольного вещества массой 5 г и состава Гр-123С-3т от 0,0007 г (0,1%) до 0,002 г (0,29%) в навеске подконтрольного вещества массой 0,7 г, выявлялось по три хроматографические зоны после обработки концентрированной серной кислотой и щелочью.

Результаты испытаний методом УФ-спектрофотометрии показали, что метящие средства Гр-123С-1, Гр-123С-3С, Гр-123С-3т выявляются в виде трех характеристических полос, а Гр-123С-2 в виде четырех характеристических полос.

### Выводы:

1. Метящие средства Гр-123С-1 и Гр-123С-2 показали реальную возможность их применения для решения задач по отслеживанию путей перемещения (транспортировки) объектов-носителей и установления факта контактного взаимодействия.

2. Эффективность метящих средств Гр-123С-3С, Гр-123С-3т обнаруживается при содержании Гр-123С-3С от 0,0025 г (0,05%) до 0,01 г (0,2%) в навеске подконтрольного вещества 5 г и при содержании Гр-123С-3т от 0,0007 г (0,1%) до 0,002 г (0,29%) в навеске подконтрольного вещества 0,7 г.

3. Достоинством метящего средства Гр-123С-3С является возможность его одновременного выявления с подконтрольным веществом.

Таким образом, с учетом результатов испытаний метящие средства Гр-123С-1; Гр-123С-2; Гр-123С-3С, Гр-123С-3т могут быть рекомендованы к применению в практической деятельности заинтересованных подразделений органов наркоконтроля.

Заместитель начальника 5 отдела ЭКУ  
9 Департамента ФСКН России  
«22» декабря 2014 года

 Г.П. Шпаковский

Ведущий эксперт 3 отдела ЭКУ  
9 Департамента ФСКН России  
«22» декабря 2014 года

 Т.Н. Косякова

## ДОГОВОР ПОСТАВКИ № 67.5/11-1019-192

г. Казань.

\* \* \*

2013 г.

Управление Федеральной службы Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков по Республике Татарстан, именуемое в дальнейшем «Заказчик», в лице начальника ОМТО Управления Чиркова А.В., действующего на основании доверенности от 12.12.2012 г № ШФ-3443 с одной стороны, и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет», именуемое в дальнейшем «Поставщик», в лице проректора по общим вопросам Шавырина Анатолия Александровича, действующего на основании доверенности №34 от 20.04.2012 г, с другой стороны, далее именуемые «Стороны», заключили настоящий договор о нижеследующем:

### 1. Предмет договора

1.1. Поставщик обязуется передать Заказчику меточное средство «ГРОЗА-123С-1» (далее – ТМЦ) в количестве и ассортименте, указанных в Спецификации (Приложение 1), являющейся неотъемлемой частью настоящего Договора, в порядке и сроки, установленные в настоящем Договоре.

### 2. Цена договора

2.1. Цена настоящего Договора составляет 25542,00 (Двадцать пять тысяч пятьсот сорок два рубля) рубль 00 копеек, в том числе НДС 18% – 3896,23 (Три тысячи восемьсот девяносто шесть) рублей 23 копейки.

2.2. Цена настоящего Договора включает в себя все возможные расходы, подлежащие оплате при исполнении настоящего Договора, в том числе стоимость ТМЦ, расходы на доставку, разгрузку, страхование, уплату налогов сборов и других обязательных платежей.

2.3. Цена настоящего Договора является твердой и не может изменяться в ходе его исполнения.

2.4. Платеж по настоящему Договору производится после поставки ТМЦ в течение 10 рабочих дней по предоставляемым счетам путем перечисления денежных средств на расчетный счет Поставщика.

2.5. Оплата ТМЦ по Договору производится в безналичной форме, в российских рублях.

2.6. Финансирование осуществляется из бюджета Российской Федерации.

### 3. Обязанности сторон

3.1. Поставщик обязан:

3.1.1. Известить Заказчика о точном времени и дате поставки ТМЦ телефонограммой, по факсимильной связи либо иным способом.

3.1.2. Передать ТМЦ Заказчику в соответствии с условиями настоящего Договора; поставляемые ТМЦ должны соответствовать техническим характеристикам, указанным в Спецификации (Приложение 1), являющейся неотъемлемой частью настоящего Договора.

3.1.3. Доставить по заявке ТМЦ Заказчику по адресу - г. Казань ул. Академика Губкина д. 50 собственным транспортом или с привлечением транспорта третьих лиц.

Срок поставки ТМЦ, в течение 5 рабочих дней со дня получения Поставщиком заявки Заказчика на поставку ТМЦ.

3.1.4. Передать Заказчику оригиналы товарно-транспортных накладных и счетов-фактур подписанные Поставщиком.

3.1.5. По требованию Заказчика заменить ТМЦ на ТМЦ, соответствующие по количеству в течение 2х месяцев.

Приложение № 1  
к Договору № 01/12-09-02  
от «  »    2013 года

## СПЕЦИФИКАЦИЯ

№	Товар	Ед.	Кол-во	Цена	Сумма
1	Меточное средство «РСОА-123С-1» (15грамм/упак.	Упак	1	25 542,00	25 542,00
				НДС 18%	1 896, 23
				<b>ИТОГО:</b>	<b>25 542,00</b>

Всего наименований: 1 на сумму 25 542,00 (Двадцать пять тысяч пятьсот сорок два) рубля 00 копейки, в том числе НДС 18% - 1 896, 23 (Три тысячи восемьсот девяносто шесть) рублей 23 копейки.



ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет»  
 Центр коллективного пользования научным оборудованием

**ПАСПОРТ № 2**  
**Меточное средство «ГРОЗА-123С-2»**

г. Ханты-Мансийск

«15» июня 2015 г.

1.	Дата изготовления:	15.06.2015 г.
2.	Масса производственной партии:	15 г
3.	Внешний вид:	порошкообразное сыпучее вещество светло-бежевого цвета
4.	Горючесть:	выдерживает без разложения кратковременное нагревание до 250 °С, невзрывоопасен, при контакте с открытым огнем не воспламеняется
5.	Растворимые в этаноле вещества:	более 55%
6.	Люминесценция в УФ-365:	отсутствует
7.	Реакция на увлажнение:	появляется желто-зеленая люминесценция
8.	Контроль методом ТСХ:	3 хроматографических зоны
9.	Токсичность:	при комнатной температуре не выделяет в окружающую среду токсичных веществ и не оказывает вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте
10.	Класс опасности:	3
11.	ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений:	2 мг/м <sup>3</sup>
12.	Упаковка:	полиэтиленовый пакет
13.	Условия хранения:	упаковка производителя, температурный интервал 5 - 45 °С, влажность воздуха не более 85%
14.	Гарантийный срок хранения:	2 года начиная с даты изготовления
15.	Адрес производителя:	628012, РФ, Тюменская обл., ХМАО-Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, д. 16, корп. 3. E-mail: s_nekhoroshev@ugrasu.ru

Заведующий лабораторией

ЦКП НО ЮГУ



С.В. Нехорошев

24.04.2013

Лицензионный договор 13-КМН-161

г. Сургут РД 0150450

«24» апреля 2013 года

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

Патентообладатели Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа - Югры», в лице ректора Косенка С.М. и гражданин Нехорошев В.П., предоставили право на ведение переговоров и заключение лицензионного договора от имени всех патентообладателей Нехорошеву В.П., проживающему по адресу: г. Сургут, ул. 30 лет Победы д. 60, кв.40, паспортные данные: серия 6900 №105370, выдан 17.11.2000 г. Кировским РОВД г. Томск, код подразделения: 863-014, именуемый в дальнейшем «Лицензиар», с одной стороны и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет», в лице проректора по общим вопросам Шавыриша Анатолия Александровича, действующего на основании доверенности № 34 от 20.04.2012 года, именуемое в дальнейшем «Лицензиат», с другой стороны, совместно именуемые Стороны, заключили настоящий договор о нижеследующем:

## 1. Предмет договора

1.1. Лицензиар предоставляет Лицензиату удостоверенное патентом право использования изобретения в установленных настоящим договором пределах, а Лицензиат обязуется уплатить Лицензиару обусловленное вознаграждение.

1.2. Объектом по договору является «Химический маркер и способ его получения». Патент на изобретение №2461596 действителен до «09» февраля 2030 года.

1.3. Лицензиар предоставляет Лицензиату право использовать изобретение следующими способами:

1.3.1. ввоз на территорию Российской Федерации, изготовление, применение, предложение о продаже, продажа, иное введение в гражданский оборот или хранение для этих целей продукта, в котором использовано изобретение;

1.3.2. ввоз на территорию Российской Федерации, изготовление, применение, предложение о продаже, продажа, иное введение в гражданский оборот или хранение для этих целей продукта, полученного непосредственно запатентованным способом;

1.3.3. ввоз на территорию Российской Федерации, изготовление, применение, предложение о продаже, продажа, иное введение в гражданский оборот или хранение для этих целей устройства, при функционировании (эксплуатации) которого в соответствии с его назначением автоматически осуществляется запатентованный способ;

1.3.4. осуществление способа, в котором используются изобретение в частности, путём применения этого способа.

1.4. Территория, на которой допускается использование изобретения - Российская Федерация.

1.5. Права использования изобретения предоставляются Лицензиату без сохранения за Лицензиаром права выдачи лицензий другим лицам.

## 2. Права и обязанности

2.1. Лицензиату может использовать изобретение только в пределах тех прав и теми способами, которые предусмотрены настоящим лицензионным договором.

2.2. С письменного согласия Лицензиара Лицензиат может по сублицензионному

договору предоставить право использования изобретения другому лицу в пределах тех прав и тех способов использования, которые предусмотрены лицензионным договором для него самого.

2.4. В течение срока действия лицензионного договора Лицензиар обязан воздерживаться от каких-либо действий, способных затруднить осуществление Лицензиатом предоставленного ему права использования изобретения в установленных настоящим договором пределах.

2.5. Лицензиар гарантирует лицензиату, что патентообладатель Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа - Югры» не возражает против передачи по лицензионному договору права использования изобретения в установленных настоящим договором пределах.

### 3. Срок действия договора

3.1. Срок действия настоящего договора устанавливается до «09» февраля 2030 года.

3.2. В случае прекращения исключительного права лицензионный договор прекращается.

### 4. Вознаграждение Лицензиара

4.1. По согласованию Сторон (Приложение №1) за использование изобретения в 2013 году Лицензиат выплачивает патентообладателю в срок до 30 апреля 2013г. вознаграждение в размере 15 тыс. (пятнадцать тысяч) рублей, из которых 7,5 тыс. (семь тысяч пятьсот) рублей - доля ГБОУ ВПО «СурГУ ХМАО - Югры» и 7,5 тыс. (семь тысяч пятьсот) руб. – доля Нехорошева В.П. За каждый последующий год использования изобретения Лицензиат выплачивает патентообладателю вознаграждение в срок до 30 января в размере 15 тыс. (пятнадцать тысяч) рублей.

4.2. После прекращения срока действия настоящего договора его положения будут применяться до тех пор, пока не будут окончательно урегулированы платежи, обязательства по которым возникли в период его действия.

### 5. Ответственность по договору

5.1. За использование изобретения способом, не предусмотренным настоящим договором, либо по прекращении действия договора, либо иным образом за пределами прав, предоставленных договором. Лицензиат несет ответственность за нарушение исключительного права на изобретение, предусмотренную Гражданским кодексом РФ и другими нормативно-правовыми актами.

5.2. При нарушении Лицензиатом обязанности уплатить Лицензиару в установленный договором срок вознаграждение за предоставление права использования изобретения Лицензиар может в одностороннем порядке отказать от лицензионного договора.

5.3. Лицензиар гарантирует наличие у него предоставляемых по настоящему договору исключительных прав на изобретение.

### 6. Заключительные положения

6.1. Настоящий договор вступает в силу с момента его государственной регистрации.

6.2. Договор подлежит государственной регистрации в федеральном органе исполнительной власти по интеллектуальной собственности.

6.3. Настоящий договор составлен и подписан в трех аутентичных экземплярах из которых один хранится в делах регистрирующего органа, а остальные выдаются по экземпляру Сторонам.

6.4. Во всем, что не предусмотрено настоящим договором. Стороны руководствуются действующим законодательством РФ.

## 7. Юридические адреса сторон

### Лицензиар

**Нехорошев Виктор Петрович**

628406, Россия, Ханты-Мансийский АО - Югра,  
г. Сургут, ул. 30 лет Победы, д.60, кв.40  
Дата рождения: 04.09.1947г.  
Паспортные данные: серия 6900 №105370  
Выдан 17.11.2000г. Кировским РОВД г.Томск  
тел. (3462)76-30-91  
от. 8-905-828-81-13  
e-mail: [pr.wkst@mail.ru](mailto:pr.wkst@mail.ru)  
ИНН: 7736011540 / 701702001  
Банк получателя: ф-л. ОАО Ханты-Мансийский  
банк Сургут  
Карт номер: 4097550435060967  
Счет: 40817810200060025714



/В.П. Нехорошев/

### Лицензиат

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Югорский  
государственный университет»  
628012, Россия, Ханты-Мансийский АО - Югра,  
г. Ханты-Мансийск, ул. Чахова, 10.  
тел. (3467)357-504  
факс (3467) 357-767  
e-mail: [ugrasu@ugrasu.ru](mailto:ugrasu@ugrasu.ru)  
ИНН: 8601016987 / КПП 860101001  
УФК по Ханты-Мансийскому автономному округу -  
Югре (Югорский государственный университет п/о  
20878Х41440  
Р/счет 40501810300002000002  
Банк получателя:  
РКЦ ХАНТЫ-МАНСИЙСК  
БИК 047162000  
Прямые по общим вопросам



/А.А. Шаырин/

### Согласовано

Государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Сургутский государственный  
университет Ханты-Мансийского автономного  
округа – Югры»  
628412, Россия, Ханты-Мансийский АО - Югра,  
г. Сургут, пр-т Ленина, 1  
тел. (3462) 76-29-00 – приемная  
факс (3462) 76-29-29  
e-mail: [rector@ss-ugru.ru](mailto:rector@ss-ugru.ru)  
ИНН: 8602200001 / КПП 860201001  
Депфин Югры (ГБОУ ВПО «СурГУ ХМАО - Югры»  
п/о 230.33.714.0)  
БИК 047162000  
Р/счет 40601810200003000001  
в РКЦ г. Ханты-Мансийск г. Ханты-Мансийск  
Код ОКОНХ 02110 Код ОКДО 27387894  
Код ОКАТО 71436000000  
ОГРН 1028600609180

Ректор



/Е.М. Косенок/

м.п.

# ГУБЕРНАТОР

ХАНТЫ-МАНСЬСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА - ЮГРЫ



# ГРАНТ

Губернатора Ханты-Мансийского автономного округа-Югры  
на выполнение научных и научно-технических работ  
по направлению  
«Технологии безопасности жизнедеятельности»

**присуждается**

научному коллективу под руководством  
кандидата химических наук А.В. Нехорошевой  
на выполнение научно-технического проекта  
«Создание лаборатории мониторинговых  
исследований опасных веществ,  
имеющих хождения в регионе,  
как одной из приоритетных в плане  
социально-экономического развития  
Ханты-Мансийского автономного округа-Югры»

ГОУ ВПО  
НИЖНЕВАРТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГУМАНИТАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Губернатор Ханты-Мансийского  
автономного округа-Югры

А.В. Филипенко

Ханты-Мансийск  
2007



Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Нижегородский государственный гуманитарный университет»

## ЕСТЕСТВЕННО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ул. Дзюба, 56, г. Нижний Новгород, Нижегородская область,  
Ханты-Мансийский автономный округ - Югра, Ямал, 628605  
Телефон (84661) 43-65-96 E-mail: fein@rambler.ru

*2014 № 11/1637/2014*

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Начальнику управления  
ФСКН РФ по ХМАО-Югре  
генерал-майору полиции  
Д.В. Вискину  
декана ЕГФ НГГУ  
д.г.н., профессору  
Г.Н. Гребенюк

### ОТЧЕТ

по результатам научного исследования  
химического состава героинсодержащих смесей  
имеющих хождение в Нижегородском регионе

В рамках работы по реализации Гранта Губернатора по созданию лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ, имеющих хождение в регионе, как одной из приоритетных в плане социально-экономического развития ХМАО-Югры, и также на основании Договора о сотрудничестве, заключенным между Нижегородским государственным гуманитарным университетом и Управлением ФСКН РФ по ХМАО-Югре, предоставляем Вам отчет по результатам проведенного нами мониторингового исследования набора экспериментальных данных химического состава героинсодержащих смесей (далее – героин), изъяваемых правоохранительными органами в Нижегородском регионе и на прилегающих территориях.

Методами математической статистики нами были проанализированы экспериментальные данные о химическом составе 396 образцов героина,

изъятах в период с середины 2005 г. по середину 2008 года изъятах в Нижневартовском регионе и на прилегающих территориях. При изучении данной массива информации в пространственно-временной ретроспективе, были выявлены идентификационные репера химического состава героиносодержащих смесей, что позволило составить сравнительно-идентификационную картину региона.

Отсутствие на протяжении всего исследуемого периода существенных различий в химическом составе образцов, изъятах в г.Нижневартовске, и г.Мегионе и на автострассе между этими городами, а также компактное расположение этих географических точек позволило объединить эти территории в одну общую группу (310 случаев) - «Нижневартовский регион». В качестве сравнительных, изучались 86 случаев, относящихся к территориям, прилегающим к Нижневартовскому региону: г.Радужный (41 случай), г. Ханты-Мансийск (20 случаев), г.Сургут (16 случаев), а также единичные случаи для г.Лангенса, г. Когальма, г. Урая, г. Стржевого и для Нижневартовского Аэропорта на авиарейсе из Таджикистана.

Для Нижневартовского региона обнаружены следующие особенности химического состава героина:

- содержание героина в смесях обычно варьируется от 0,1 до 15 (масс.%) , при этом чаще встречаются образцы с наименьшим содержанием; в 98 случаях из 100 в изъятом наркотике содержится менее 15(масс.%) героина; единичными случаями являются смеси с большим содержанием героина, которое достигает 82(масс.%) ;

- в 70% случаев в изъятых веществах содержалось менее 1,0 грамма «чистого» героина, в 21% случаев содержалось от 1,0 до 5,0 грамм «чистого» героина и только в 9% случаев содержалось более 5,0 грамм «чистого» героина;

- содержание ацетилацетилена в смеси не имеет аномалий и колеблется от 6 до 20 (отн.%) ; чаще всего ацетилацетилена содержится в количестве около 11 (отн.%) ;

- распределение образцов по содержанию б-моноацетилморфина имеет несколько аномалий, основные из которых – полное отсутствие образцов с содержанием б-моноацетилморфина в интервале 4,7-6,0 (отн.)% и резкое снижение его содержания (3,8(отн.)% и менее) в более поздних случаях; при этом все случаи с низким содержанием б-моноацетилморфина относятся к периоду позднее сентября 2007 года и все содержат кофеин;

- основным типом инертного наполнителя в героине являются углеводы (сахароза, лактоза, глюкоза);

- в последнее время во всех случаях обнаружен кофеин, чего не наблюдалось в более ранние периоды;

- в поздние периоды в героине из фармакологически-активных добавок все чаще встречается наркотическое средство декстрометорфан и сильнодействующее вещество фенобарбитал.

Рассмотрев временные изменения в химическом составе героина установлено, что в Нижневиртовском регионе в 2005-2006 годах существовал один основной источник поступления героинсодержащих смесей, отличающихся отсутствием фармакологически-активных добавок и наличием в качестве наполнителей углеводов. Этот основной источник имел 3 составляющих, отличающихся друг от друга по типу углевода: «основной» - смеси с сахарозой, «средний» - смеси с лактозой, «малый» - смеси с глюкозой. В свою очередь, для «основной» составляющей (смесей героина с сахарозой) в 1-ой полугодии 2006 г. отмечено несколько случаев разбавления таких смесей содой. Начиная с 2006 г. и заканчивая серединой 2007 г. смеси героина с углеводами были постепенно замещены смесями героин-кофеин, которые с середины 2007 г. по середину 2008 г. были плавным вытеснены смесями героин-кофеин с низким содержанием б-моноацетилморфина. В этот период, вероятно, произошла смена технологии получения героина и источника его производства. Это подтверждается изъятием во второй половине 2007 года на авиарейсе из Таджикистана партии героина весом более 800 грамм с высоким содержанием героина (40%) в смеси с кофеином

при отсутствии углеводов и с высоким содержанием 6-моноацетилморфина. Из основного источника поступления смесей героина-кофеина с низким содержанием 6-моноацетилморфина в начале 2008 года выделились две составляющих: первая – героин с кофеином и декстрометорфаном, второй – героин с кофеином, декстрометорфином и фенobarбиталом.

Рассмотрев случаи из прилегающих регионов, было установлено:

- наркотическое средство декстрометорфан обнаружен только в героине из Нижневартовского региона;

- в героине Нижневартовского региона лекарственный препарат – фенobarбитал присутствует только совместно с лекарственным препаратом декстрометорфаном;

- в 2006 и 2007 гг. у героина из г.Сургута нет заметных отличий в составе от героина из Нижневартовского региона;

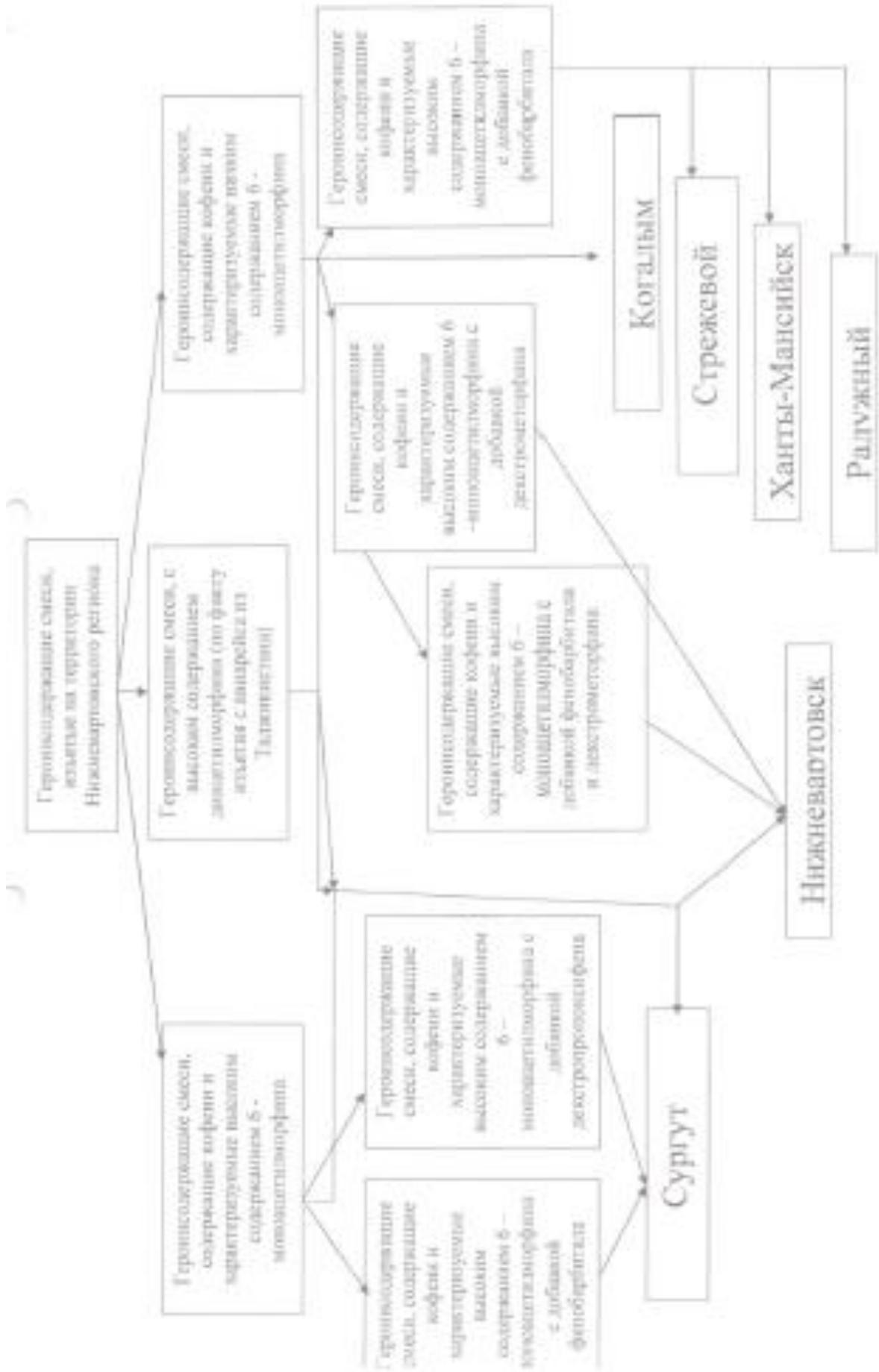
- с начала 2008 года героин из г. Сургута отличается более высоким содержанием 6-моноацетилморфина, хотя и содержит кофеин; кроме этого в некоторых случаях героин содержит фенobarбитал или декстпропаксифен (наркотическое средство).

Таким образом, можно предположить, что в 2005-2007 гг. основной источник поступления героина в города Сургут и Нижневартовск был общим. С конца 2007 года героин, изъяваемый в регионах Ханты-Мансийского автономного округа, имеет несколько разновидностей химического состава и это обстоятельство не позволяет на единичных образцах из регионов, прилегающих к Нижневартовскому, охарактеризовать основные направления движения потоков данного наркотического средства. В рассмотренных единичных случаях для г.Ханты-Мансийска, г.Радужного и г.Стрежевого героин по составу близок к Нижневартовским образцам.

В химическом составе героина Нижневартовского региона и прилегающих территорий обнаружена общая тенденция к снижению содержания 6-моноацетилморфина, что отражает степень разложения героина и, следовательно, продолжительность «жизни» героина с момента

его синтеза до момента его химического анализа. Такие изменения в составе могут указывать на резкое сокращение сроков доставки героина в Нижневартовский регион и в сопредельные ему территории из источника его производства.

В качестве оценки проведенного мониторингового исследования одного из опасных веществ региона просим Вас дать отзыв на представленные материалы, на практическую значимость, возможность и необходимость дальнейшего сотрудничества в данной области.



В заключение хотелось бы отметить, что данные результаты могут быть полезны при проведении сравнительно-идентификационных исследований героинсодержащих смесей. Высокое содержание диацетиломорфина (свыше 15%) может быть использовано в качестве индивидуализирующего регионального признака исследуемых смесей.

Характерной особенностью сравнительно-идентификационной карты региона является то, что содержание действующего вещества диацетиломорфина в образцах Нижегородского региона сильно варьировало с 1 до 14%, что подтверждает опасность передозировки при употреблении уличного героина из-за возможности определить его концентрацию без специального оборудования. Как результат потенциальная опасность передозировки при употреблении уличного героина резко возрастает.

Единичными случаями являются вещества с большим количеством диацетиломорфина – порядка 70-80%, которые могут косвенно характеризовать каналы поставок. Данные образцы героина, вероятнее всего, доставлены авиатранспортом и минуя длинную цепочку дилеров. И что не маловажно для характеристики региональной распространенности, при оценке абсолютного значения диацетиломорфина, как показателя наркотического потенциала на рынке потребления исследованных партий установлено, что партия наркотиков с меньшей массой, но и большим содержанием активного компонента более значима в концепции безопасности региона, чем вещество с большей массой и 1-2% содержанием диацетиломорфина.

Декан ЕГФ НГТУ



Г.Н. Гребенюк

Исполнитель: аспирант кафедры зоологии и естественных,  
 структурных лаборатория молекулярных исследований  
 отставной капитан Резникова М.И.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО КОНТРОЛЮ ЗА ОБОРОТОМ НАРКОТИКОВ

УПРАВЛЕНИЕ  
по Ханты-Мансийскому  
автономному округу-Югре

628112 Тюменская область  
г. Ханты-Мансийск, ул. Обьская, 21  
Факс: (346-71) 25-212

11.12.2008 № 22/2073

Ректору ГОУ ВПО  
«Нижневартовский государственный  
гуманитарный университет»  
доктору физико-математических наук,  
профессору С.И. Горнову

628605, Тюменская область,  
Ханты-Мансийский АО – Югра,  
г. Нижневартовск, ул. Ленина, 56,  
Нижневартовский государственный  
гуманитарный университет

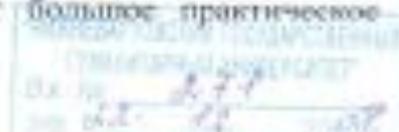
### ОТЗЫВ

на отчет Нижневартовского государственного гуманитарного университета  
по результатам научного исследования химического состава  
героиносодержащих смесей имеющих хождение в Нижневартовском регионе

Руководством Управления ФСКН РФ по Ханты-Мансийскому автономному округу – Югре были рассмотрены результаты научной работы лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ, созданной на кафедре экологии и естествознания естественно-географического факультета Нижневартовского государственного гуманитарного университета.

Проведенное в 2007 и 2008 годах мониторинговое исследование химического состава героиносодержащих смесей, изъятых из нелегального оборота, показало специалистам наркоситуацию в Нижневартовском регионе с новой и ранее не изученной стороны. На сегодняшний день, подобные научные исследования проводились только в высокоразвитых странах и не имеют аналогов в России. Большой объем проделанной работы позволил в полной мере охарактеризовать региональный химический состав данного наркотического средства и динамику его изменения за последние 3 года. Кроме этого интерес представляют выявленные особенности качественного и количественного химического состава, а также их сравнение с данными для регионов, прилегающих к территории Нижневартовского региона.

Результаты, изложенные в отчете, имеют большое практическое значение:



- проливают свет на ситуацию с наркотическими передозировками в Нижневартовском регионе;
- отражают эффективность работы правоохранительных органов по противодействию нелегальному обороту наркотиков;
- являются независимым источником информации о каналах поступления наркотиков в Нижневартовский регион.

Наше Управление заинтересовано в продолжении работы лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ в отношении героиносодержащих смесей, т.к. у правоохранительных органов имеется острая потребность в регулярном получении данных о химическом составе героиносодержащих смесей, поступающих в нелегальный оборот всего Ханты-Мансийского автономного округа.

Руководство Управления ФСКН РФ по Ханты-Мансийскому автономному округу-Югре благодарит ректора Нижневартовского государственного гуманитарного университета за предоставленный отчет по результатам научного исследования химического состава героиносодержащих смесей имеющих хождение в Нижневартовском регионе, и выражает признательность Губернатору Ханты-Мансийского автономного округа – Югры А.В.Филиппенко за предоставление университету Гранта на создание лаборатории мониторинговых исследований опасных веществ имеющих хождение в регионе, как одной из приоритетных в плане социально-экономического развития ХМАО-Югры. Создание данной лаборатории является примером эффективной инновационной политики, позволяющей внедрять научные разработки местных ученых в деятельность органов исполнительной власти.

Начальник Управления  
генерал-майор полиции



Д.В. Висвящев

Министерство внутренних дел Российской Федерации  
Управление по Ханты-Мансийскому автономному округу – Югре  
Экспертно-криминалистический центр

---

«Утверждено»

Н.о. начальника ЭКЦ УМВД России  
по Ханты-Мансийскому АО – Югре



С.В. Нехорошев, Х.Б. Таги-аши, Р.Р. Тимганов

### МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА  
И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ханты-Мансийск. 2013

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

---

*«Утверждаю»*

Начальник ЭКО УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
полковник полиции

  
И.В. Печинин



С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА  
И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ханты-Мансийск 2009

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

«Утверждаю»

Начальник ЭКО УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
подполковник полиции



И.В. Печинин

С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ФТАЛЕИНОВЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ЭКСПЕРТНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ

Ханты-Мансийск 2009

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

«Утверждаю»

Начальник ЭКО УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
подполковник полиции

  
И.В. Печинин

С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ЭКСПЕРТНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ

Ханты-Мансийск 2006

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

---

«Утверждаю»

Начальник ЭКО УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
подполковник полиции

  
И.В. Печинин

С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Ханты-Мансийск 2006

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

---

«Утверждаю»

Начальник Управления ФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
генерал-майор полиции

Д.В. Висящев

С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТИЛОНА И МЕФЕДРОНА

Ханты-Мансийск 2010

Федеральная служба Российской Федерации  
по контролю за оборотом наркотиков  
Управление по Ханты-Мансийскому АО – Югре  
Экспертно-криминалистический отдел

«Утверждаю»

Начальник ЭКО УФСКН России  
по Ханты-Мансийскому а.о. – Югре  
полковник полиции

  
И.В. Печинин



Д.В. Висяшев

С.В. Нехорошев

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ОБНАРУЖЕНИЕ ПЫЛЕВЫХ СЛЕДОВ ГЕРОИНА ПРИ  
ОСМОТРЕ И ОБСЛЕДОВАНИИ ПОМЕЩЕНИЙ

Ханты-Мансийск 2010