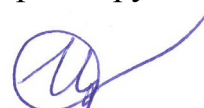


На правах рукописи



Сорокин Игорь Андреевич

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОМПОНЕНТОВ-МАРКЕРОВ ПРОДУКТОВ ВЫСТРЕЛА В ОБЪЕКТАХ
КРИМИНАЛИСТИКИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Слепченко Галина Борисовна

Официальные оппоненты: **Зайцев Николай Конкордиевич**,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский
технологический университет»,
заведующий кафедрой энергетических
технологий, систем и установок
Шелковников Владимир Витальевич,
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
государственный университет», кафедра
аналитической химии, доцент

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

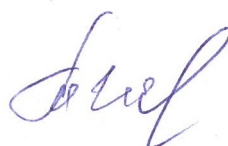
Защита состоится « » апреля 2018 г. в на заседании диссертационного совета Д.212.269.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно–технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>

Автореферат разослан

« » 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.212.269.04



Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее время возросло количество преступлений, совершенных с применением огнестрельного оружия, а для их раскрытия требуется воспроизвести событие, бывшее на месте происшествия. В результате выстрела на месте преступления образуются продукты, отлагающиеся на оружии, на преградах, на объектах окружающей обстановки, а также на руках и одежде стрелявшего человека. Выявление уникальных компонентов-маркеров, свойственных только продуктам выстрела, таких как свинец, цинк, медь, сурьма и дифениламин, дает возможность безошибочно установить факт производства выстрела, определить дистанцию выстрела, предоставить информацию о типе используемого оружия, боеприпаса, пороха и т.д.

В настоящее время для определения продуктов выстрела и установления обстоятельств дела применяют различные инструментальные методы анализа. Так, использование растрового электронного микроскопа с разрешением 1 нм, оснащенного системой рентгеноспектрального метода, позволяет в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кэВ определять элементный химический состав продуктов выстрела в выбранных областях исследуемого образца и установить характерные формы частиц продуктов выстрела. Для определения (оценки) элементного состава продуктов выстрела применяется атомно-абсорбционный метод, в котором атомизация пробы проходит в импульсном режиме при температуре выше 2000 °С, что приводит к потере легколетучих элементов, таких как сурьма и свинец. Рентгенофлуоресцентный и спектральный методы позволяют с достаточной чувствительностью выявлять неорганические компоненты продуктов выстрела, что дает возможность дифференцировать используемые боеприпасы или установить дистанцию выстрела. Указанные методы позволяют определять только неорганическую составляющую продуктов выстрела. Для определения органической

составляющей используют метод хромато-масс-спектрометрии, с помощью которого можно установить наличие дифениламина.

Применение вышеперечисленных методов предполагает использование оборудования с высокой стоимостью, тогда как многие экспертные лаборатории не имеют соответствующей приборной базы.

В связи с этим особый интерес представляют методы анализа, которые просты в аппаратном оформлении, доступны для лабораторий, достаточно информативны и обладают высокой чувствительностью. К числу их принадлежат электрохимические методы, в частности, метод инверсионной вольтамперометрии, который широко используется при мониторинге объектов окружающей среды, при исследовании пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и других объектов. Однако, большинство методик вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди и сурьмы предполагает использование металлической ртути, что весьма ограничивает применение метода из-за ее токсичности. В литературе имеются данные по вольтамперометрическому определению цинка, свинца, меди и сурьмы на твердых электродах с различными металлическими и органическими модификаторами, но методик определения продуктов выстрела с применением этих электродов нет. В зарубежной практике для определения органической составляющей продуктов выстрела существуют ряд публикаций по их возможности вольтамперометрического определения, но количественных методик не зарегистрированы.

Целью диссертационной работы является изучение вольтамперометрического поведения компонентов-маркеров (свинца, цинка, меди, сурьмы и дифениламина) на безртутных электродах и разработка методики их количественного определения в продуктах выстрела.

Для достижения цели диссертационной работы необходимо решить **следующие задачи:**

1. Разработать способ модифицирования солями арилдиазония тозилат серебряного электрода для вольтамперометрического определения сурьмы.

2. Установить рабочие условия определения свинца, меди, цинка, сурьмы и дифениламина методом инверсионной вольтамперометрии для оценки их содержания в продуктах выстрела.

3. Оценить мешающее влияние на аналитические сигналы свинца, цинка, меди, сурьмы и дифениламина возможных посторонних элементов.

4. Разработать алгоритм многоэлементной методики анализа объектов исследования (материал преграды с повреждениями (мишень, одежда и т.д.), поверхность одежды, смывы с поверхности рук) для совместного определения сурьмы, свинца, меди, цинка и дифениламина (компонентов-маркеров) методом инверсионной вольтамперометрии.

5. Определить содержание компонентов-маркеров в материале преграды и в смывах с рук после выстрела, а также установить зависимость дистанции выстрела от содержания их в материале преграды.

Научная новизна:

1. Впервые для вольтамперометрического определения сурьмы предложен серебряный электрод, модифицированный тозилатными солями арилдиазония.

2. Предложен вольтамперометрический способ определения неорганических элементов для исследования продуктов выстрела: свинца, цинка, меди на графитовом электроде, модифицированном солями висмута; сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями арилдиазония тозилат с аминогруппой в качестве заместителя.

3. Впервые получены вольтамперные кривые дифениламина на стеклоуглеродном электроде в фоновом электролите 0,1 М раствора натрия кислого виннокислого и разработаны условия его количественного определения в диапазоне определяемых содержаний от $1-10^{-5}$ г/дм³ до $1-10^{-2}$ г/дм³.

4. Предложен способ устранения мешающего влияния органической матрицы и сопутствующих примесей при вольтамперометрическом определении компонентов-маркеров в объектах, содержащих продукты выстрела.

5. Разработан алгоритм многоэлементной вольтамперометрической методики одновременного определения маркирующих элементов и веществ в объектах криминалистического исследования (материал преграды с повреждениями (мишень, одежда и т.д.), поверхность одежды, смывы с поверхности рук).

Практическое значение:

Показана возможность определения компонентов-маркеров в продуктах выстрела методом инверсионной вольтамперометрии на безртутных электродах. Данная методика была апробирована на объектах криминалистики, а именно: смывы с рук, мишени, предметы одежды. Подобраны условия проведения отбора проб и пробоподготовки. Методика позволяет определить содержание сурьмы, свинца, меди, цинка и дифениламина в преграде, содержащей пулевое повреждение, и по результатам сделать вывод о том, что повреждение относится к огнестрельному; определить тип используемого оружия, боеприпаса, пороха, материала патрона, а также установить дистанцию «близкого выстрела»; по содержанию сурьмы, свинца, меди, цинка, дифениламина в смывах с рук и с одежды установить причастность к производству выстрела.

Автор выносит на защиту следующие положения:

1. Вольтамперометрический способ определения дифениламина на стеклоуглеродном электроде.

2. Вольтамперометрическое определение сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солью арилдиазоний тозилат с аминогруппой в качестве заместителя, и свинца, цинка, меди на графитовом электроде, модифицированном солью висмута.

3. Методики вольтамперометрического определения компонентов-маркеров в объектах, содержащие продукты выстрела (материал преграды с повреждениями (мишень, одежда и т.д.), поверхность одежды, смывы с поверхности рук).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА» (Екатеринбург, 2016г.); X научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016г.); на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016г.); на Международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2016г., 2017г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих российских рецензируемых журналах, 7 докладов и тезисов в сборниках всероссийских и международных конференций, оформлена 1 заявка на патент изобретения.

Личное участие автора состоит в систематизации литературных данных, в планировании и проведении экспериментальных исследований, разработке алгоритма пробоподготовки и анализе мишеней, смывов с рук, предметов одежды, обобщении и интерпретации полученных данных.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 123 страницах, иллюстрирована 42 рисунками и содержит 19 таблиц. Диссертация состоит из введения и пяти глав, включая литературный обзор. Список цитируемой литературы содержит 111 библиографических названий работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой обзор литературы по физико-химическим характеристикам продуктов выстрела и методам их определения в объектах криминалистики.

Во **второй главе** описаны используемая аппаратура, типы электродов, объекты исследования, условия модифицирования электродов и методики проведения экспериментов. В качестве индикаторных электродов применяли графитовый, серебряный и стеклоуглеродный электроды.

Третья глава посвящена выбору рабочих условий получения аналитических сигналов свинца, цинка, меди, сурьмы, дифениламина и оценке предела обнаружения. При выборе рабочих электродов исходили из требований к безопасности проводимых исследований и отказа использования металлической ртути в анализе.

Установление рабочих условий вольтамперометрического определения свинца, цинка, меди на графитовом электроде, модифицированном солью висмута

В качестве безртутного электрода был выбран электрод из углеродсодержащего материала с закрепленным на своей поверхности модификатором – висмутом. Висмут по отношению к свинцу, цинку и меди имеет более положительный равновесный потенциал и обладает способностью образовывать с ними соединения.

Нами проводились исследования по выбору условий модификации поверхности графитового электрода висмутом. На поверхность электрода электрохимически наносили модификатор из растворов солей Bi (III) различной концентрации (от 10 до 250 мг/дм³) при потенциалах от -1,2В до -0,5В в течение 10÷500 с. Экспериментально показано, что аналитические сигналы Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ с лучшими характеристиками (чувствительность, воспроизводимость) получены на графитовом электроде, модифицированном в следующих условиях: концентрация раствора соли Bi (III) 100 мг/дм³, время электролиза 150 секунд, потенциал электролиза -1,0В.

Для совместного вольтамперометрического определения Pb²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ на графитовом электроде, модифицированном солью висмута (III) проведены исследования на модельных растворах по выбору рабочих условий

(фоновый электролит, потенциал и время накопления). В качестве фоновых растворов были использованы: 0,1 М хлороводородная кислота, 0,4 М винная кислота и ацетатный буфер с pH 5.

Максимальный тангенс угла наклона градуировочных зависимостей для Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} получены с применением раствора ацетатного буфера (pH=5), который и использовали в качестве фонового раствора.

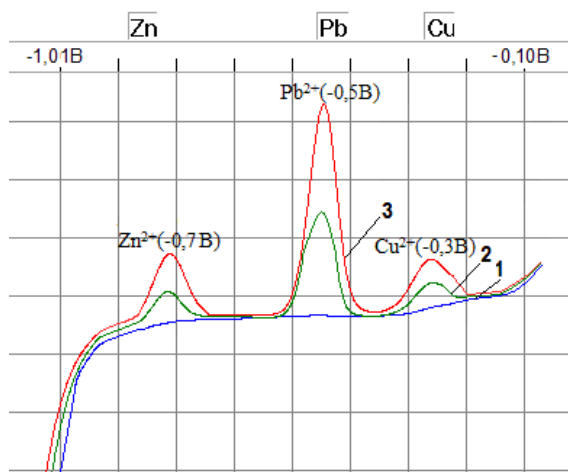


Рис.1. Вольтамперограмма Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}

висмутовом графитом электроде

1 – фон раствор ацетатного буфера с pH=5;

2 – $C_{(Zn^{2+})}=0,01$ мг/дм³, $C_{(Pb^{2+})}=0,02$ мг/дм³,

$C_{(Cu^{2+})}=0,01$ мг/дм³;

3 – $C_{(Zn^{2+})}=0,02$ мг/дм³, $C_{(Pb^{2+})}=0,04$ мг/дм³,

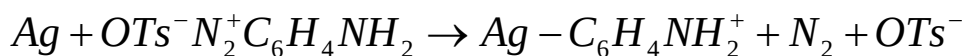
$C_{(Cu^{2+})}=0,02$ мг/дм³.

При потенциале накопления $E_n=-1,2$ В на висмутовом графитом электроде наблюдаются три хорошо выраженных аналитических сигнала при потенциалах $E_n=-(0,7\pm 0,03)$ В, $E_n=-(0,5\pm 0,03)$ В и $E_n=-(0,3\pm 0,03)$ В, которые соответствуют аналитическим сигналам Zn^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} (рис. 1) и показана возможность их количественной оценки.

Разработка способ модифицирования солями арилдиазония тозилат серебряного электрода и выбор рабочих условий вольтамперометрического определения сурьмы

В качестве индикаторного электрода для вольтамперометрического определения сурьмы применяли серебряный электрод, на поверхность которого наносили органический модификатор электрохимическим способом в различных условиях. В качестве модификатора использовали соли арилдиазония тозилат $ArN_2^+OTs^-$ с группами в качестве заместителей: карбокси-, амино- и нитро-. В процессе модификации между поверхностью

электрода и модификатором происходит образование ковалентных связей между функциональными группами:



Нами изучено ВА поведение сурьмы на серебряных электродах, модифицированных солями арилдиазоний тозилат $ArN_2^+OTs^-$ (где Ar : p - $NH_2C_6H_4$; p - $HOOCC_6H_4$; p - $NO_2C_6H_4$). Наиболее устойчивые и воспроизводимые аналитические сигналы сурьмы получены на серебряном электроде, модифицированном солями арилдиазония тозилат концентрацией 0,2 ммоль/дм³ при потенциале электролиза 0,0В в течение 10 секунд (рис.2).

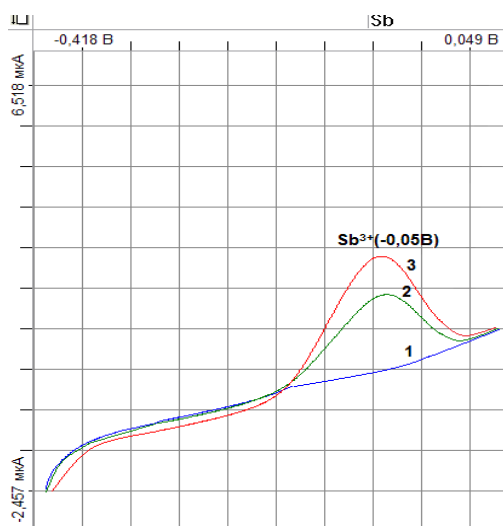


Рис.2. Вольтамперограмма Sb^{3+} на $MAgЭ-NH_2$. 1– фон 0,25М HCl;
2 – $C_{Sb^{3+}}=0,01$ мг/дм³;
3 – $C_{Sb^{3+}}=0,02$ мг/дм³.

Последующее повышение концентрации модификатора и увеличение времени электролиза вызывает снижение тока пика сурьмы. Данные явления можно объяснить формированием многослойных и менее проницаемых покрытий на поверхности серебряного электрода органическими фрагментами, которые блокируют эффективную рабочую поверхность электрода, распределяясь по всей площади подложки, что и вызывает уменьшение пика сурьмы на вольтамперограмме.

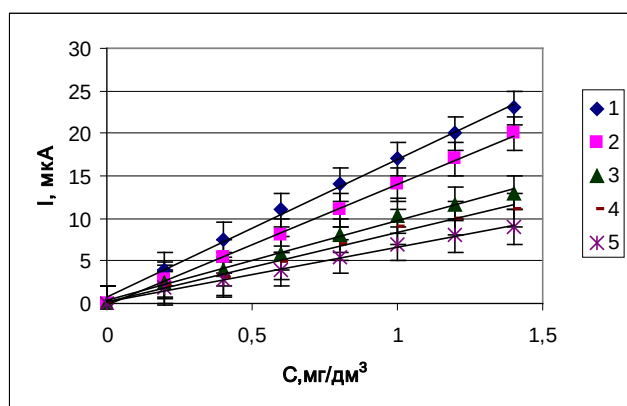


Рис.3 Зависимость тока пика Sb^{3+} от концентрации на различных типах электродов в фоновом электролите 0,25М HCl: 1 – $MAgЭ - NH_2$, 2 – РПЭ, 3 – $MAgЭ - NO_2$, 4 – $AgЭ$, 5 – $MAgЭ - COOH$.

При сравнении градуировочных зависимостей аналитических сигналов сурьмы (рис. 3), полученных на электродах, которые были модифицированы солями арилдиазоний тозилат со следующими группами заместителей: амино– (MAgЭ-NH_2), карбокси– (MAgЭ-COOH), и нитро– (MAgЭ-NO_2), нанесенных на серебряную подложку (MAgЭ), а также на РПЭ, видно, что наиболее высокой чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилат с аминогруппой в качестве заместителя; немаловажно, что данный электрод исключает применение токсичной металлической ртути. В дальнейшей работе для определения сурьмы нами использован этот электрод.

Для вольтамперометрического определения Sb^{3+} проведены эксперименты по выбору рабочих условий (фоновый электролит, скорость развертки, время и потенциал накопления) на модельных растворах.

Из литературных источников известно, что сурьма определяется в кислых фоновых растворах, поэтому были использованы электролиты с различным катионно-анионным составом и pH меньше 3. В литературе показано, что pH электролита существенно влияет не только на состав образующихся в объеме раствора комплексов, но и на электрохимически активную форму разряжающегося иона сурьмы, что оказывает влияние на стабильность его аналитического сигнала. При вольтамперометрическом определении сурьмы применяли фоновые электролиты: 0,25 М раствор хлороводородной кислоты, 0,1 М раствор щавелевой кислоты, 0,1 М раствор лимонной кислоты. Более высокая чувствительность градуировочной зависимости сурьмы получена на фоне 0,25М HCl.

На MAgЭ-NH_2 была изучена кинетика накопления сурьмы. Чтобы выделение сурьмы проходило максимально полно и без мешающего воздействия посторонних примесей, необходимо правильно выбрать потенциал накопления. Исследования показали, что диапазон предельного тока сурьмы на данном электроде находится в области потенциала накопления от -1,2 В до -1,0

В. В последующих экспериментах выбран потенциал накопления $E_n = -1,1$ В, находящийся в этой области.

Таким образом, впервые для вольтамперометрического определения сурьмы предложен серебряный электрод, модифицированный солью арилдиазония тозилат с аминогруппой в качестве заместителя при потенциале накопления $E_n = -1,1$ В в течение 50 с в фоновом растворе 0,25М HCl, в режиме ступенчатого изменения потенциалов от -0,45 до 0,07В.

Выбор рабочих условий вольтамперометрического определения дифениламина на стеклоуглеродном электроде

Наиболее часто стеклоуглеродный электрод (СУЭ) используют в роли индикаторного для определения органических соединений благодаря высокой электрохимической и химической устойчивостью. Для вольтамперометрического определения дифениламина на СУЭ проведены эксперименты по выбору рабочих условий (фоновый электролит, скорость развертки, время и потенциал накопления) на модельных растворах. В качестве фоновых электролитов использовали растворы 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4), 0,1 М натрия виннокислого кислого ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$).

Как показали исследования, наибольшие значения высот пиков дифениламина (ДФА) получены на фоне 0,1М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$.

На СУЭ изучена кинетика накопления определяемого вещества. Показано, что область предельного тока дифениламина лежит в области потенциалов $(-0,1 \div 0,1)$ В. При проведении дальнейших экспериментов выбран потенциал накопления $E_n = -0,1$ В и время накопления (τ_n) = 20 с.

Сущность определения дифениламина методом ИВ заключается в накоплении его на СУЭ при потенциале накопления $E_n = -0,1$ В относительно электрода сравнения ХСЭ в течение 20 с в растворе фонового электролита – 0,1М раствора натрия кислого виннокислого $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, с пропуском инертного газа азота через фоновый электролит для удаления кислорода, и дальнейшей регистрацией пика дифениламина в режиме дифференциальной

ступенчатой развертки потенциала в диапазоне от 0,0 В до 1,1 В, полученная вольтамперограмма дифениламина представлена на рис. 4.

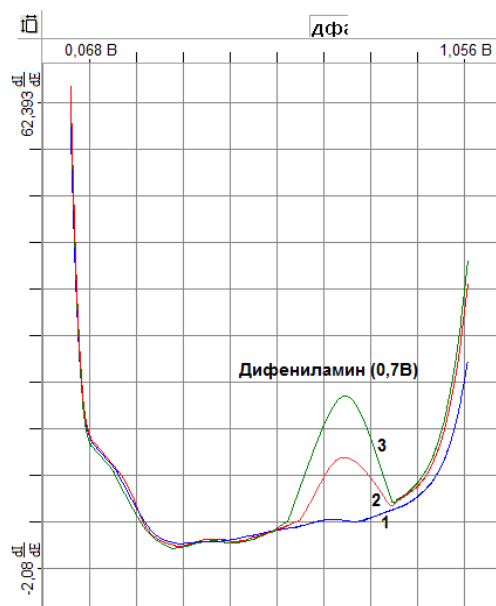


Рис.4. Вольтамперограмма ДФА на СУЭ. 1–фон 0,1М NaC₄H₅O₆;

2– С ДФА =0,01мг/дм³;

3– С ДФА = 0,02мг/дм³.

Таким образом, на модельных растворах была показана возможность определения элементов: свинца, цинка, меди и сурьмы на безртутных электродах и впервые получен аналитический сигнал дифениламина методом ИВ в фоновом электролите 0,1 М раствора натрия виннокислого на стеклоуглеродном электроде. Нижние границы определяемых содержаний составили: для цинка–0,01мг/дм³; свинца–0,002 мг/дм³; меди–0,02 мг/дм³; сурьмы–0,0002 мг/дм³; дифениламина–0,001 мг/дм³ с погрешностью менее 15%.

В четвертой главе проведены исследования по разработке алгоритма пробоподготовки для извлечения из объектов исследования дифениламина, сурьмы, свинца, цинка, меди, а также оценке мешающего влияния на аналитические сигналы свинца, цинка, меди, сурьмы, дифениламина возможных посторонних примесей.

Определению компонентов-маркеров в продуктах выстрела, предшествует этап пробоподготовки, который занимает около 60 % от времени анализа и вносит более 60 % в общую погрешность. На сегодняшний день для анализа продуктов выстрела в различных объектах не существует универсального способа пробоподготовки. В качестве объектов, предоставленных на экспертизу, могут выступать материалы, содержащие пулевое повреждение, или марлевые (ватные) тампоны со смывами, содержащие продукты выстрела.

Учитывая, что продукты выстрела содержат органические и неорганические составляющие, находящиеся в различных химических формах, одним из важных этапов пробоподготовки будет экстракция, заключающаяся в переводе компонентов-маркеров с объекта-носителя в анализируемый раствор.

Изучено влияние природы растворителя на экстракцию компонентов-маркеров с объекта-носителя. В качестве растворителей для экстракции дифениламина использовали: 7%-ный раствор азотной кислоты, дистиллированную воду, ацетон, этанол. Для экстракции цинка, свинца, меди и сурьмы использовали азотную кислоту различной концентрации: 3, 5, 7, 10%-ные растворы. Эффективность экстракции оценивали путем определения содержания извлекаемых компонентов-маркеров через 5, 15, 24, 36 часов после экстрагирования. Полученные результаты для дифениламина и сурьмы представлены на рис.5.

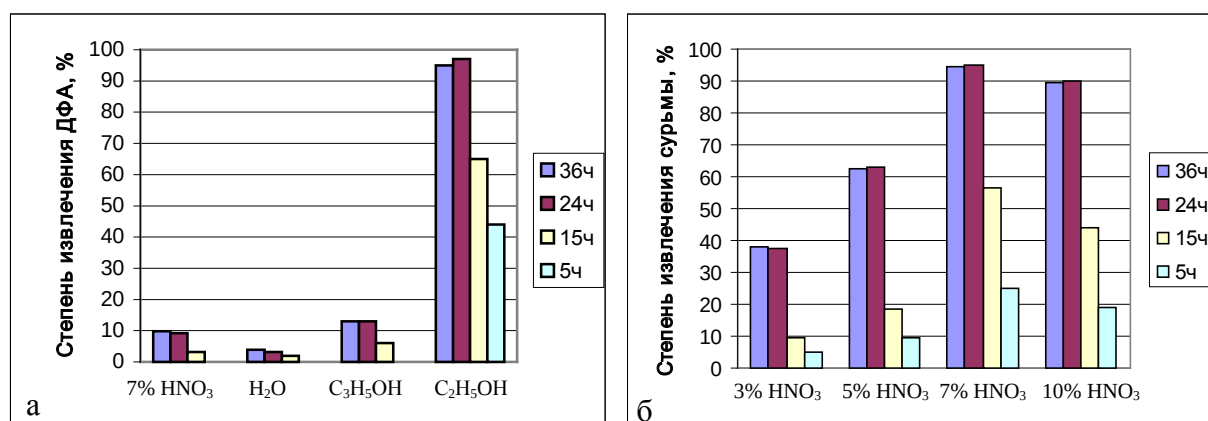


Рис.5. Гистограммы влияния природы растворителей и времени экстракции (ч) на степень извлечения дифениламина (а) и сурьмы (б).

На рис. 5а показано, что обработка объекта исследования этиловым спиртом в течение 24 часов позволяет извлечь максимальное количество дифениламина (извлекается 97%). В тоже время использование 7%-ного раствора азотной кислоты, дистиллированной воды и ацетона вовсе нецелесообразно.

Из рис. 5б видно, что 7%-ная азотная кислота позволяет достаточно эффективно извлекать сурьму из материала мишеней. Аналогичную

зависимость наблюдали и для извлечения свинца, цинка, меди. После экстрагирования данных веществ в течение 24 часов извлекается максимально возможное их количество (извлекается до 95%). В то же время использование 5%-ного раствора азотной кислоты менее эффективно 60-70% компонентов-маркеров.

Алгоритм пробоподготовки объекта исследования для определения компонентов-маркеров в продуктах выстрела

В ходе проведенных исследований показано, что дифениламин, сурьма, цинк, свинец и медь не могут быть определены в одном экстракте, так как для лучшего извлечения дифениламина подходит этиловый спирт, а для сурьмы, цинка, свинца и меди 7%-ный раствор азотной кислоты. Таким образом, нами предложен алгоритм пробоподготовки объекта исследования (рис. 6), включающий в себя поэтапную экстракцию дифениламина с последующим его вольтамперометрическим определением. После чего, объект исследования готовят к определению сурьмы, цинка, свинца и меди.

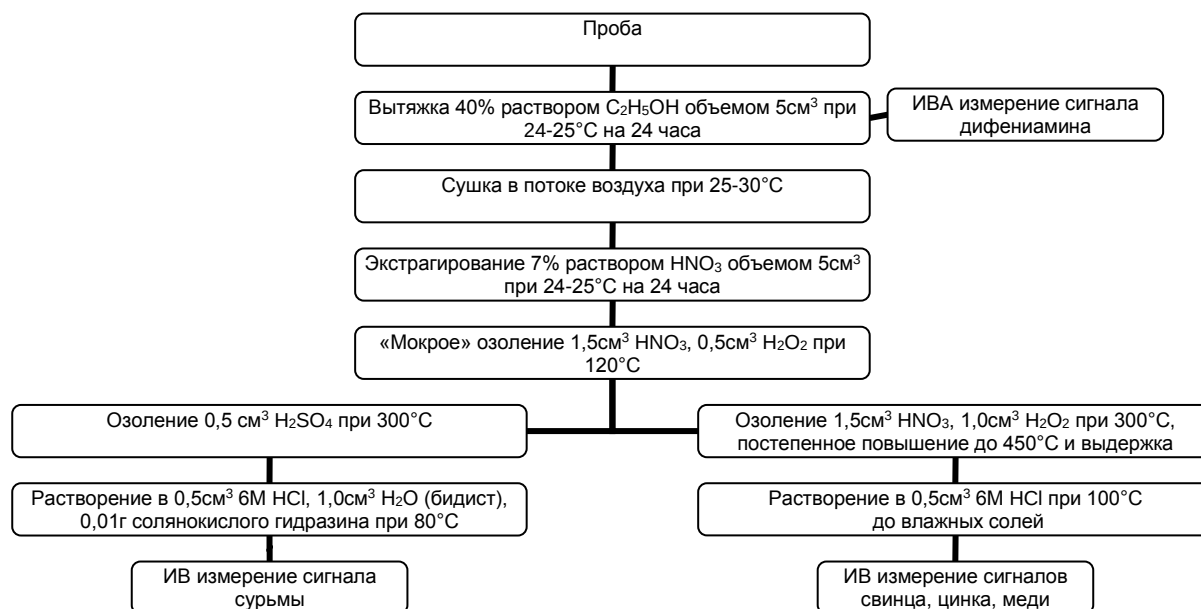


Рис.6. Алгоритм пробоподготовки объекта исследования.

Используя предложенный алгоритм пробоподготовки объекта исследования, проведена проверка правильности методом «введено-найдено» (таблица 1).

Таблица 1

Результаты проверки правильности ВА-определения компонентов-маркеров методом «введено-найдено» ($P=0,95$, $n=3$)

Объект	Содержание дифениламина, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Мишень с повреждением, полученная в результате выстрела с дистанции 30 см	0,11±0,01	0,10	0,20±0,03
Смывы с рук после выстрела	0,28±0,04	0,20	0,49±0,05
Объект	Содержание сурьмы, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Мишень с повреждением, полученная в результате выстрела с дистанции 30 см	11,9±1,4	10,00	20,9±2,7
Смывы с рук после выстрела	1,07 ±0,14	1,00	2,09±0,15
Объект	Содержание свинца, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Мишень с повреждением, полученная в результате выстрела с дистанции 30 см	24,5±3,6	20,00	42,6±5,6
Смывы с рук после выстрела	0,41±0,05	0,40	0,79±0,06
Объект	Содержание цинка, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Мишень с повреждением, полученная в результате выстрела с дистанции 30 см	5,72±0,81	5,00	10,2±1,4
Смывы с рук после выстрела	2,08±0,21	2,00	3,99±0,27
Объект	Содержание меди, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Мишень с повреждением, полученная в результате выстрела с дистанции 30 см	0,19±0,02	0,20	0,39±0,05
Смывы с рук после выстрела	1,53±0,09	1,00	2,47±0,13

Пятая глава посвящена определению продуктов выстрела на реальных объектах.

Предложенная методика вольтамперометрического определения свинца, цинка, меди, сурьмы, дифениламина и алгоритм пробоподготовки были апробированы на реальных объектах. В качестве объектов анализа, содержащих продукты выстрела, были исследованы: мишени, смывы с рук, предметы одежды.

Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в материале мишеней

Наиболее часто продукты выстрела приходится определять в тканевых материалах, содержащих пулевое повреждение. Для изучения характера

наслоения продуктов выстрела исследовали бязевые мишени, имеющие огнестрельное повреждение, полученные в результате отстрела мишеней с различных дистанций из пистолета Макарова калибра 9 мм патронами с безоболочечной пулей со свинцовым сердечником. Для исследования распределения компонентов-маркеров по поверхности бязевой мишени в зависимости от дистанции выстрела, строили логарифмические кривые содержания компонентов-маркеров от дистанции выстрела (рис. 7).

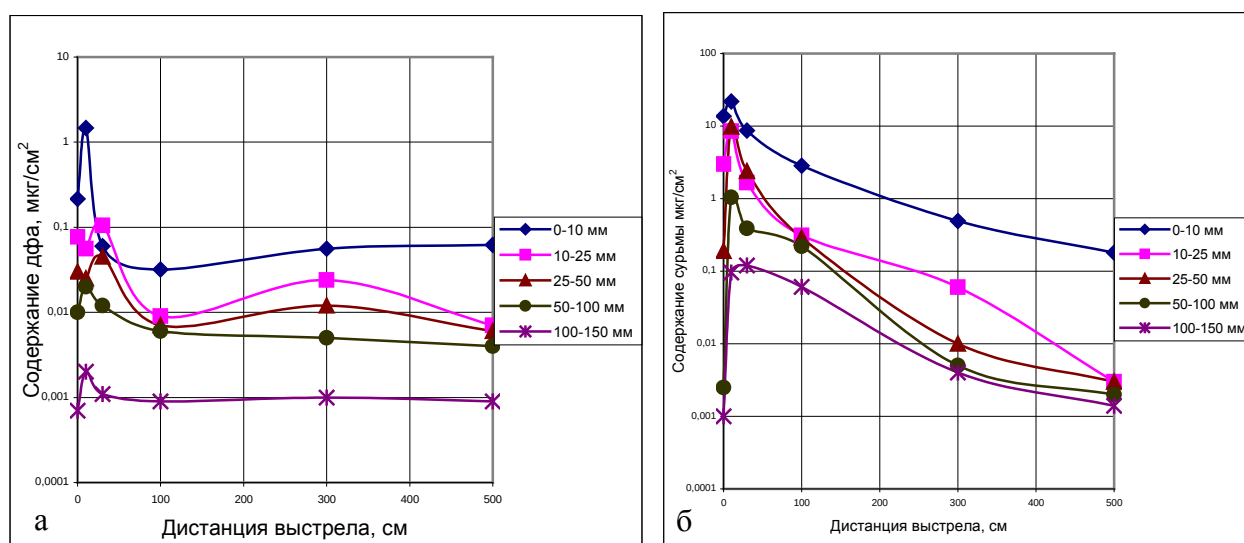


Рис.7. Логарифмические кривые содержания дифениламина (а) и сурьмы (б) на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

Анализ экспериментальных данных, полученных с помощью метода инверсионной вольтамперометрии, показал, что на поверхности объекта, пораженного пулей – вокруг огнестрельного отверстия, откладываются дифениламин, сурьма, а также свинец, цинк и медь в разной степени, т.е. образуются участки с большим содержанием данных компонентов-маркеров, что можно использовать в экспертной практике при расследовании преступлений с применением оружия. Все фрагменты бязевых мишеней, находящиеся в непосредственной близости к пулевому отверстию (на расстоянии 0-10 мм от центра мишени), содержат наибольшее количество дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди. Это объясняется тем, что при

прохождении пули через материал мишени (преграды) образуется кольцо по краям повреждения, как следствие от контакта поверхности пули – «поясок обтирания», на что указывают высокие содержания дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди, полученные в результате выстрела с близкой дистанции, и в результате выстрела с дальней дистанции 300 см, на которой пуля обладает повреждающим действием, воздействуя на преграду механически, не вовлекая пороховые газы.

Анализ формы полученных кривых позволяет прийти к выводу, что для установления факта совершения выстрела с близкой дистанции по содержанию дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди наиболее подходящим является фрагмент мишени, который находится на расстоянии 10-25мм от центра повреждения. Участки мишени находящиеся на расстоянии больше 25 мм от центра повреждения не подвергаются значительному воздействию газообразных продуктов выстрела. При выстреле «в упор» продукты выстрела отлагаются специфически, отличаются от выстрелов с других дистанций, и имеют особые признаки, характерные только для дистанции «в упор».

Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии может быть использован в экспертной практике для установления выстрела, совершенного с близкого расстояния, по количеству сурьмы, цинка, свинца, меди, дифениламина во фрагментах находящихся на расстоянии 10-25мм от центра повреждения.

Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в смывах с рук

Для изучения вопроса о возможности выявления продуктов выстрела на руках, а также исследования динамики изменения содержания сурьмы, свинца, цинка, меди и дифениламина, отбирали смывы с рук путем обтирания с кожных покровов рук до и после четырех выстрелов из пистолета Макарова у четырех лиц. Пробы отбирали обтиранием тыльных поверхностей кистей и ладоней левой и правой руки марлевым тампоном, пропитанным этиловым спиртом.

Марлевые тампоны с пробой с кожных покровов рук (каждый тампон отдельно) взвешивали на аналитических весах и переносили в химические стаканы и проводили пробоподготовку.

В ходе измерения концентраций дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди в полученных смывах с рук, рассчитывали средние значения определяемых величин, а также их доверительные интервалы, полученные результаты проиллюстрированы гистограммами на рис. 8.

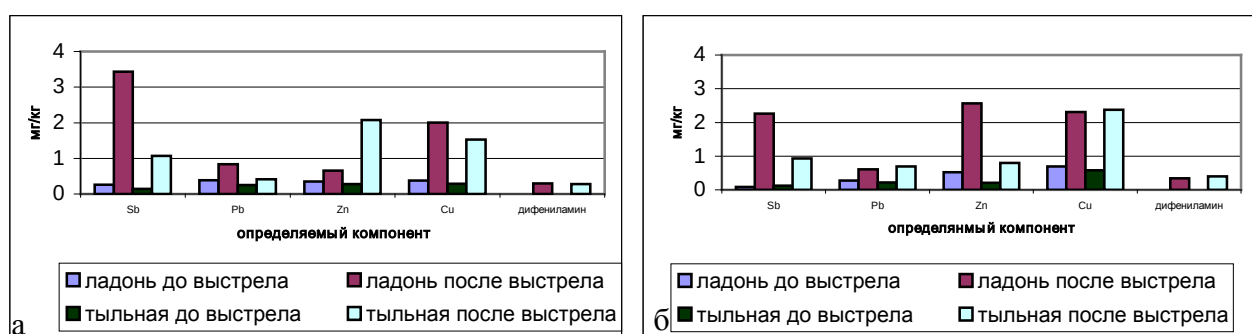


Рис.8. Содержание компонентов-маркеров на левой (а) и правой руке (б) до и после выстрела из пистолета Макарова.

Проведен анализ смывов с рук до и после совершения выстрела из пистолета Макарова. Показано, что после производства выстрела на руках обнаружены дифениламин, сурьма, свинец, цинк, медь, в количестве, превышающем содержание данных компонентов-маркеров до выстрела. Данный факт можно использовать для решения ряда криминалистических задач, например при рассмотрении вопроса, о производстве выстрела конкретным лицом.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность определения наиболее специфичных элементов и органических веществ, свойственных только продуктам выстрела компонентов-маркеров, таких как свинец, цинк, медь, сурьма, дифениламин методом ИВ на безртутных электродах, подобраны рабочие условия, позволяющие с доверительной вероятностью $P=0,95$ определять минимальные количества $C_{\min}(\text{Pb}^{2+})=0,002 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{Cu}^{2+})=0,02 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{Zn}^{2+})=0,01$

мг/дм³, $C_{\min}(\text{Sb}^{3+})=0,0002$ мг/дм³, $C_{\min}(\text{ДФА})=0,001$ мг/дм³ с погрешностью, не превышающей 15%.

2. Получен аналитический сигнал дифениламина в фоновом электролите на стеклоуглеродном электроде и условиях электролиза: $E_n=-0,1\text{В}$, $\tau_n=20\text{с}$, $w=20\text{мВ/с}$, что позволило проводить количественное определение дифениламина в продуктах выстрела.

3. Впервые предложены условия вольтамперометрического определения дифениламина в сложной органической матрице. Показано, что присутствие сопутствующих металлов: никеля, железа, кобальта и других, стократные избытки этих ионов не влияют на аналитические сигналы определяемых компонентов.

4. Изучено влияние факторов отбора проб и пробоподготовки на аналитический сигнал. Показано, что для определения компонентов-маркеров в преграде, содержащей пулевое повреждение, подходит участок, находящийся на расстоянии 10-25 мм от центра повреждения. Разработана схема пробоподготовки объектов исследования (материал преграды, смывы с рук) для совместного определения компонентов-маркеров методом инверсионной вольтамперометрии.

5. Установлено, что при производстве выстрела на преграде, руках и одежде стрелявшего человека отлагаются компоненты-маркеры в различных соотношениях, что зависит от типа используемого оружия и боеприпаса, дистанции выстрела.

6. Показано, что содержание компонентов-маркеров в материале преграды зависит от дистанции выстрела, максимальное содержание их в области до 1 метра, при дальнейшем увеличении дистанции происходит уменьшение их содержания. Таким образом, по содержанию компонентов - маркеров можно установить дистанцию «близкого выстрела».

Основное содержание работы диссертации опубликовано в работах:

1. Сорокин, И.А. Изучение возможностей инверсионной вольтамперометрии при определении дистанции выстрела из огнестрельного оружия по характеру распределения свинца на материале мишени / И.А. Сорокин, С.В. Нехорошев, Г.Б. Слепченко, А.В. Нехорошева, Н.А. Квашенникова // Судебная экспертиза. – 2015. – №4 (44). – С. 67-75.
2. Сорокин, И.А. Вольтамперометрическое определение дифениламина на углеродсодержащем электроде / И.А. Сорокин, С.В. Нехорошев // Материалы X всероссийской научной конференции с международным участием «АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА», Барнаул, 2016 – С. 88.
3. Сорокин, И.А. Контроль компонентов продуктов огнестрельного выстрела методом инверсионной вольтамперометрии / И.А. Сорокин, Г.Б. Слепченко, С.В. Нехорошев // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 4(6). – С. 31-38.
4. Сорокин, И.А. Особенности вольтамперометрического определения дифениламина на углеродсодержащих электродах и методика его определения в продуктах выстрела / И.А. Сорокин, Г.Б. Слепченко, С.В. Нехорошев // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 5. – С. 24-28.
5. Сорокин, И.А. Новый вольтамперометрический способ определения органических и неорганических микрокомпонентов на модифицированных арендиазониевыми солями углеродсодержащих электродах / Г.Б. Слепченко, И.О. Максимчук, О.Л. Мезенцева, И.А. Сорокин, В.И. Дерябина // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 322.
6. Sorokin, I. Antimony voltammetric characteristics on organo-modified electrodes and its determination after fire shot / I. Sorokin, S. Nekhoroshev, G. Slepchenko, A. Gazaliyev, S. Kabiyeve, Z. Rakhimberlinova, A. Takibayeva // International journal of applied chemistry – 2015. – Vol. 11. – P. 579-586.

7. Сорокин, И.А. Использование органо-модифицированного электрода для определения сурьмы в продуктах выстрела методом инверсионной вольтамперометрии / И.А. Сорокин, Н.А. Квашенникова // IX Всероссийская конференция «ЭМА», Екатеринбург, 2016. С. 148-149.

8. Сорокин, И.А. Вольтамперометрическое определение сурьмы, свинца, цинка, меди, дифениламина в смывах с рук после производства выстрела // И.А. Сорокин, Н.А. Квашенникова// Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 2016 в 2 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2016. Т. 1 – С. 259-260.

9. Слепченко, Г.Б. Электрохимические методы в криминалистике / Г.Б. Слепченко, И.А. Сорокин, С.В. Нехорошев, Т.М. Гиндуллина // IX Всероссийская конференция «ЭМА», Екатеринбург, 2016. С. 33.

10. Сорокин, И.А. Вольтамперометрическое определение стабилизатора бездымных порохов в продуктах выстрела / И.А. Сорокин // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 2017 / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2017. – С. 228-229.