

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Сорокин Игорь Андреевич

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

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Слепченко Галина Борисовна

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1 Общая характеристика продуктов выстрела.....	11
1.1 Продукты разложения инициирующего вещества капсюльных составов...	11
1.2 Вещества, полученные в результате горения порохового заряда и его негоревшие частицы.....	13
1.3 Вещества, образовавшиеся в результате действия высокой температуры на металлические части оружия и боеприпаса.....	14
2 Физико-химические свойства компонентов-маркеров, входящих в состав продуктов выстрела.....	16
3 Современное состояние инструментальных методов контроля продуктов выстрела.....	19
3.1 Оптическая микроскопия.....	19
3.2 Электронная микроскопия.....	19
3.3 Рентгенофлуоресцентный метод.....	21
3.4 Рентгенографический метод.....	22
3.5 Эмиссионный спектральный анализ.....	23
3.6 Атомно-абсорбционный анализ.....	23
3.7 Диффузно-контактный метод.....	25
3.8 Хроматомасс-спектрометрия.....	26
3.9 Электрохимические методы.....	28
4 Применяемые электроды и сенсоры для вольтамперометрического контроля сурьмы, цинка, свинца, меди.....	30
ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	41
2.1 Приборы, электроды, ячейки.....	41
2.2 Приготовление растворов, посуды.....	43

2.3 Методика проведения эксперимента.....	46
ГЛАВА 3 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ-МАРКЕРОВ ПРОДУКТОВ ВЫСТРЕЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ.....	49
3.1 Вольтамперометрическое определение свинца, цинка и меди на модифицированном электроде.....	50
3.2 Вольтамперометрическое определение сурьмы на органо-модифицированном электроде	56
3.3 Вольтамперометрическое определение дифениламина на стеклоуглеродном электроде.....	62
3.4 Оценка предела обнаружения определяемых компонентов-маркеров продуктов выстрела.....	67
ГЛАВА 4 ПРОБОПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	71
4.1 Подготовка проб для вольтамперометрического определения дифениламина.....	72
4.2 Подготовка проб для вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди и сурьмы.....	73
4.3 Алгоритм пробоподготовки объекта исследования для определения компонентов-маркеров в продуктах выстрела	76
ГЛАВА 5 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ-МАРКЕРОВ В ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	78
5.1 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в материале мишеней.....	78
5.2 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в смывах с рук.....	90
5.3 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в предметах одежды.....	94
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	101
ВЫВОДЫ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111

ОБОЗНАЧЕНИЯ

РЭМ –	растровый электронный микроскоп
РФА –	рентгенофлуоресцентный анализ
ОВРД –	отравляющие вещества раздражающего действия
ГХ –	газовая хроматография
ААС –	атомно-абсорбционная спектрофотометрия
ИВ –	инверсионная вольтамперометрия
ПАВ –	поверхностно-активные вещества
РПЭ –	ртутно-пленочный электрод
ВГЭ –	висмутовый графитовый электрод
ИВ –	инверсионная вольтамперометрия
ВА –	вольтамперометрия
КХА –	количественный химический анализ
ХСЭ –	хлорсеребряный электрод
СУЭ –	стеклоуглеродный электрод
ОМЭ –	органо-модифицированный электрод
ПО –	предел обнаружения
E_n –	потенциал накопления, В
E_p –	потенциал пика, В
τ_n –	время накопления, с
I –	значение тока, мкА
C –	концентрация, моль/дм ³ , мг/дм ³ , мг/кг
w –	скорость изменения потенциала, мВ/с

Остальные обозначения пояснены в тексте

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. 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 образуются продукты отлагающиеся на оружии, на преградах, объектах вещной обстановки на месте преступления, а также на руках и одежде стрелявшего человека. Выявление уникальных веществ, свойственных только продуктам выстрела – компонентов-маркеров, таких как свинец, цинк, медь, сурьма, дифениламин, дает возможность безошибочно установить факт производства выстрела, определить дистанцию выстрела, способно дать информацию о типе используемого оружия, боеприпаса, пороха и т.д.

В настоящее время для определения продуктов выстрела и установление обстоятельств дела применяют различные инструментальные методы анализа. Так использование растрового электронного микроскопа с разрешением 1 нм, оснащенного системой рентгеноспектрального анализа 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. Кроме того, для определения элементного состава продуктов выстрела широко применяется атомно-абсорбционный анализ, в котором атомизация пробы проходит в импульсном режиме при температуре выше 2000 °С, что приводит к потере легколетучих элементов, таких как сурьма и свинец. Методы рентгенофлуоресцентного анализа и спектральные методы обладают с достаточной чувствительностью выявлять неорганическую матрицу продуктов выстрела, что дает возможность дифференцировать используемые боеприпасы или установить дистанцию выстрела. Все вышеуказанные методы позволяют определять только неорганическую составляющую продуктов выстрела. Для определения

органической составляющей используют метод хроматомасс-спектрометрии, с помощью которого можно установить наличие дифениламина.

Применение вышеперечисленных методов предполагает использование оборудования с высокой стоимостью, в связи с чем, многие экспертные лаборатории не имеют соответствующую приборную базу, поэтому на практике чаще применяется диффузно-контактный метод, либо вопросы, связанные с определением продуктов выстрела не решаются.

Поэтому особый интерес представляют методы анализа, которые просты в аппаратном оформлении, доступны для лабораторий, достаточно информативны и обладают высокой чувствительностью. Такими методами являются электрохимические методы, в частности метод инверсионной вольтамперометрии, который широко используется при мониторинге объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы), при исследовании пищевых продуктов, косметики, фармацевтических препаратов, продуктов нефтехимии, а также сельскохозяйственных объектов. Однако большинство существующих методик вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди предполагает использование металлической ртути, что весьма ограничивает возможность метода из-за ее токсичности. В литературе для вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди встречаются твердые электроды с различными металлическими и органическими модификаторами, но методик КХА различных объектов, в том числе и продуктов выстрела с применением этих электродов нет. В зарубежной практике для определения органической составляющей продуктов выстрела существуют электрохимические методы, но методик для массового количественного определения дифениламина не достаточно.

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 тозилата 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 тозилата 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 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 тозилатом 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.

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи исследования. **Первая глава** представляет собой обзор литературы по физико-химическим характеристикам продуктов выстрела и методам их определения в объектах криминалистики. Во **второй главе** описана

используемая аппаратура, типы электродов, объекты исследования, условия модифицирования электродов и методики проведения экспериментов. **Третья глава** посвящена выбору рабочих условий получения аналитических сигналов свинца, цинка, меди, сурьмы, дифениламина и оценке предела обнаружения. В **четвертой главе** проведены исследования по разработке алгоритма пробоподготовки для извлечения дифениламина, сурьмы, свинца, цинка, меди, а также оценке мешающего влияния на аналитические сигналы свинца, цинка, меди, сурьмы, дифениламина возможных посторонних примесей. **Пятая глава** посвящена определению продуктов выстрела на реальных объектах. Анализ полученных экспериментальных данных приведен в разделе **обсуждения результатов**. В **заключении** сделаны выводы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1 Общая характеристика продуктов выстрела

В момент совершения выстрела из оружия в канале его ствола на внутренней поверхности, на патронах, на мишени, на предметах и вещах обстановки, а также на одежде и руках человека, совершившего выстрел и предметах, имеющих контакт с оружием, отлагаются продукты выстрела [1-5].

Продукты выстрела имеют многокомпонентный состав, представляющий собой сложную смесь органических и неорганических составляющих, в которой содержатся мелкие пороховые частицы и вещества, образующиеся в результате его горения, продукты разложения капсюля воспламенителя, вещества, образующиеся в результате соприкосновения снаряда и ствола оружия и т.д. [6]. По характеру происхождения продуктов выстрела можно выделить четыре основных вида [7]:

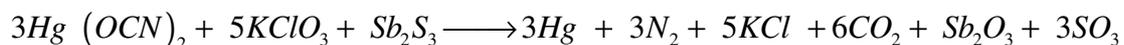
- 1) вещества, содержащиеся в инициирующем составе капсюля-воспламенителя;
- 2) вещества, полученные в результате горения порохового заряда и его несгоревшие частицы;
- 3) вещества, образовавшиеся в результате действия высокой температуры на металлические части оружия и боеприпаса (пуля, колпачок, гильза, кружок капсюля);
- 4) частицы металлов, образующиеся в результате механического трения снаряда и внутренних стенок канала ствола оружия.

1.1 Продукты разложения инициирующего вещества капсюльных составов

Иницирующий состав капсюлей-воспламенителей, используемых в патронах для огнестрельного оружия, может быть оржавляющим и неоржавляющим [8].

Оржавляющий состав состоит из 16-50% гремучей ртути – $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, 25-37 % бертолетовой соли – KClO_3 и 25-55% антимония – Sb_2S_3 . Вес заряда составляет около 0,02-0,03г.

Взрывчатое разложение оржавляющего состава происходит следующим образом [9]:



В результате реакции образуются твердая металлическая ртуть, а также оксид сурьмы и хлористый калий и газообразный азот, оксиды углерода и серы. Ртуть, являясь легколетучим элементом, практически полностью испаряется с поверхности объекта-носителя за несколько часов [10]. Продукты взрывчатого разложения оржавляющего инициирующего состава, представляющие смесь газообразных и твердых частиц, покидают канал ствола оружия вместе с порохowymi газами.

Таким образом, при использовании оржавляющего инициирующего состава, в продуктах выстрела могут быть идентифицированы сурьма, ртуть, калий, хлор, сера.

После выстрела в канале ствола остаются продукты выстрела, которые контактируя с влагой, образуют оксид железа (ржавчину) на внутренней поверхности канала ствола.

Для устранения коррозии ствола оружия, вызванной действием продуктов термического разложения оржавляющего инициирующего состава, в настоящее время предлагается использовать ударный инициирующий состав, получивший название неоржавляющий.

Неоржавляющий инициирующий капсюльный состав состоит из 25-30% тринитрорезорцината свинца, 3-5% тетразена, 38-43% азотнокислого бария, 4-6% двуокиси свинца, 0,08-0,10% шеллака, и 5-7% антимония с алюминиевой пудрой.

В неоржавляющих составах окислитель — бариевая селитра заменена на хлорат калия, смесь тетразена с тринитрорезорцинатом свинца на гремучую ртуть. Тринитрорезорцинат свинца имеет яркое пламя, но обладает

малой чувствительностью к удару. Тетразен дает не яркий луч пламени, но легко воспламеняется. Для получения состава, чувствительного к удару, обладающего ярким пламенем к тринитрорезорцинату свинца добавляют 9-12% тетразена.

Таким образом, при применении неоржавляющего иницирующего состава капсюля-воспламенителя в продуктах выстрела, будут обнаружены: оксиды бария, свинца, алюминия, сурьмы.

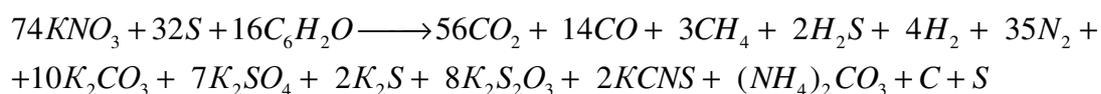
Патронные капсюли-воспламенители представляют собой металлический колпачок, содержащий внутри себя ударный состав, покрытый кружком фольги из свинца или олова, и поэтому при исследовании продуктов выстрела будут определены свинец или олово.

1.2 Вещества, полученные в результате горения порохового заряда и его несгоревшие частицы

Пороха применяются для снаряжения патронов к огнестрельному оружию, и относятся к метательным взрывчатым веществам, которые способны к взрывчатому разложению в виде горения без перехода в детонацию. Порох используется для сообщения движения пули в канале ствола нарезного, так и не нарезного оружия, однако при большом весе и герметичности оболочки, порох сгорает со взрывом. Существуют два вида пороха: дымные и бездымные.

Внешний вид дымного пороха представляет собой черные мелкие зерна с металлическим блеском. Дымный порох состоит из следующих компонентов [7]: 75% калиевой селитры (KNO_3), 15 % древесного угля, и 10% серы.

Дымный порох горит по схеме:



Из 0,5 кг дымного пороха в результате взрывчатого разложения образуются около 0,282 кг твердых и 0,218 кг газообразных продуктов [11].

Бездымные пороха, основу которых составляет нитроцеллюлоза, используют в боеприпасах к нарезному оружию. Наибольшее применение находят пироксилиновые пороха, в составе которых имеются небольшие количества добавок: пластификаторов (дибутилфталатов, динитротолуола), катализаторов горения (оксидов или солей металлов), стабилизатора химической стойкости пороха (дифениламина).

Во время горения бездымного пироксилинового пороха образуются в большей степени газообразные продукты: оксиды углерода, водород, азот, пары воды, редко – метан и оксиды азота. Твердые вещества образуются в малых количествах: количество зольного остатка составляет примерно 0,5 % от исходной массы пороха [9].

Зачастую порох в боеприпасах огнестрельного оружия сгорает не полностью и отлагается в виде зерен пороха на преградах. Это подтверждается наличием частиц несгоревшего пороха на преграде, при выстреле из нарезного оружия с близкой дистанции [12]. Продукты неполного термического разложения бездымных (пироксилиновых) порохов содержат дифениламин.

1.3 Вещества, образовавшиеся в результате действия высокой температуры на металлические части оружия и боеприпаса

При производстве выстрела, в результате трения пули о стенки ствола оружия, возникает температурное и механическое воздействие на металлические части патрона и ствола оружия, приводящее к тому, что металлические частицы патрона и ствола оружия выбрасываются вместе с потоком пороховых газов.

По типу оболочки пуль к стрелковому нарезному оружию различают безоболочечные пули, полуоболочечные и оболочечные пули. Оболочка пули может быть изготовлена из латуни, мельхиора, плакированной томпаком стали, томпака и других сплавов. Оболочечные пули имеют свинцовый сердечник либо стальной со свинцовой рубашкой. Безоболочечные пули изготавливают из свинцовых сплавов. В

полуоболочечных пулях головная часть не имеет оболочки, а ведущая покрыта оболочкой, т.е. полуоболочечные пули имеют признаки безоболочечных и оболочечных пуль [13].

Для гладкоствольного оружия используются снаряды различных видов – картечь, дробь и свинцовые пули.

Стволы огнестрельного оружия изготавливают из стали различных марок, основу которых составляет железо. Пуля, проходя по каналу ствола оружия, оставляет частицы своего поверхностного слоя, за счет разницы в твердости материалов ствола и пули, которые начинают свое движение и выбрасываются вместе с потоком пороховых газов.

В таблице 1.1 представлены источники происхождения элементов, присутствующих в продуктах выстрела [9]:

Таблица 1.1

Металлы, содержащиеся в продуктах выстрела

Источник происхождения	Элементы
Ствол	Железо
Гильза	Железо, медь, цинк
Капсюль	Железо, медь, цинк, олово, свинец
Пуля	
- Безоболочечная	Свинец
- Оболочечная:	
оболочка	Железо, медь, цинк, никель
сердечник	Железо, медь, цинк, вольфрам, алюминий, свинец

Таким образом, в продуктах выстрела встречаются в различных сочетаниях и количественных соотношениях следующие элементы Sb, Cu, Sn, Pb, Zn, Ba, Sr, Al, Mg и др. Однако, наиболее специфичными веществами – компонентами-маркерами, указывающие на происхождение от

огнестрельного оружия, по-нашему мнению, являются свинец, цинк, медь, сурьма и дифениламин.

2 Физико-химические свойства компонентов-маркеров, входящих в состав продуктов выстрела

Физико-химические свойства сурьмы

Сурьма имеет степень окисления -3 , 0 , $+3$, $+5$. Существуют органические соединения сурьмы. Стандартный электродный потенциал для реакции $\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$ равен $-0,675$ В. Трех- и пятивалентные соединения сурьмы плохо растворимы в воде, исключение составляют галогениды, антимониты, антимонаты, и тартраты. В нейтральной и слабокислой средах соединения сурьмы подвергаются гидролизу с образованием антимонила SbO^+ . Для предотвращения гидролиза растворы сурьмы хранят в 2 М хлороводородной кислоте. При работе с галогенами сурьмы необходимо учитывать ее летучесть, чтобы избежать потери во время пробоподготовки при нагревании ($T_{\text{кип}} \text{SbCl}_5 = 140^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} \text{SbCl}_3 = 223^\circ \text{C}$). При взаимодействии с концентрированной серной кислотой металлическая сурьма образуется $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. Под действием ультрафиолетового облучения раствора на растворы сурьмы (III) в хлороводородной кислоте происходит его фотоокисление с образованием сурьмы (IV) [14].

Физико-химические свойства свинца

Для соединений свинца характерны степени окисления $+2$ (наиболее характерна) и $+4$. Стандартный электродный потенциал для пары $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$ равен $-0,1265$ В. При контакте свинца с сухим воздухом он не окисляется, но окисляется во влажном, образуя на поверхности пленку из оксида свинца, которая под действием углекислого газа, превращается в основной карбонат. При взаимодействии с кислородом свинец образует оксиды. Свинец не взаимодействует с разбавленными минеральными кислотами, из-за образования на поверхности металла пленки труднорастворимых соединений, препятствующих растворению. Концентрированная серная и соляная кислоты при нагревании взаимодействуют со свинцом с образованием

растворимых соединений $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ и $\text{H}_4[\text{PbCl}_6]$. Свинец не растворяется в водном растворе аммиака, в щелочах, в фтористоводородной кислоте, во многих органических кислотах. Лучшие растворители свинца – разбавленные азотная и уксусная кислоты. Свинец также растворяется в лимонной, муравьиной и винной кислотах [15].

Физико-химические свойства меди

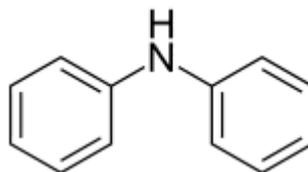
Для соединений меди характерна степень окисления +1, +2, +3, +4. Реакция восстановления меди $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$ характеризуется стандартным электродным потенциалом равным 0,339 В, для реакции $\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$ потенциал восстановления при стандартных условиях равен 0,515 В. Медь почти не окисляется при комнатной температуре в сухом воздухе. Медь взаимодействует с кислородом воздуха при температуре 200°C. Медь не вступает в реакцию с кремнием, азотом, водородом, углеродом. При пропускании аммиака над раскаленной медью образуется Cu_3N , при тех же условиях, контактируя с газообразной серой, селеном, сероводородом, оксидами азота на поверхности меди образуются соответствующие сульфиды, селениды, оксиды. Медь, взаимодействуя с серой при высокой температуре образует Cu_2S , с селеном и теллуром образует соответствующие CuSe и CuTe . Медь бурно взаимодействует с галогенами с образованием соответствующих солей. Медь реагирует с соляной, серной и уксусной кислотами с образованием соответствующих солей $\text{Cu}(\text{II})$ в присутствии окислителей. Азотная кислота растворяет металлическую медь, образуя нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и оксиды азота; с концентрированной серной кислотой при нагревании образуются сульфат меди (II) и оксид серы CuSO_4 и SO_2 . Соединения меди (I) бесцветны, плохо растворимы в воде, легко подвергаются окислению; $\text{Cu}(\text{I})$ склонна к реакции диспропорционирования: $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$. Соединения меди (II), наоборот, хорошо растворимы в воде, полностью диссоциируют в разбавленных растворах. Медь образует устойчивые комплексы с ионами аммония, цианид-, хлорид- ионами.

Физико-химические свойства цинка

Соединения цинка имеют степень окисления +2. Стандартный электродный потенциал -0,76 В для Zn^0/Zn^{2+} . При контакте с воздухом металлический цинк тускнеет и на его поверхности образуется тонкий слой оксида цинка, влажный воздух, содержащий CO_2 , медленно разрушает цинк при нормальных условиях. При сильном нагревании на воздухе цинк сгорает с образованием оксида цинка. Пары воды при красном калении реагируют с цинком с выделением водорода. Цинк обычной чистоты активно реагирует с кислотами и щелочами, с образованием соответственно солей цинка и гидроцинкатов, растворяется в растворах аммиака и солей аммония, вытесняет медь, кадмий и другие более электроположительные металлы из растворов их солей. Цинк высокой чистоты почти не взаимодействует с кислотами и растворами сильных оснований. Цинк не реагирует с водородом, но незначительно растворяется при повышенных температурах.

Физико-химические свойства дифениламина

Дифениламин – органическое соединение с формулой $(C_6H_5)_2NH$, молярная масса которого 169,23. Структурная формула дифениламина:



Дифениламин растворяется в диэтиловом эфире, спирте, бензоле, ацетоне, CCl_4 . Дифениламин взаимодействует с концентрированными минеральными кислотами, образуя соли, которые гидролизуются в водных растворах. Атом Н, связанный с N, может быть замещен на атом щелочного металла. Легко нитрозируется при взаимодействии с HNO_2 до N-нитрозодифениламина, нитруется значительно легче бензола до тринитропроизводных, галогенируется до тетра- и гексагалогенопроизводных, легко алкилируется в присутствии кислых катализаторов в пара-положение.

3 Современное состояние инструментальных методов контроля продуктов выстрела

Задачи, связанные с применением огнестрельного оружия и установлением обстоятельств дела, решаются различными способами, как правило, с использованием диффузно-контактных методов, оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентного исследования. В последние годы при исследовании продуктов выстрела чаще используют инструментальные высокочувствительные методы анализа – атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентный метод, хроматомасс-спектрометрия, растровая электронная микроскопия с микроанализом и некоторые другие [16].

3.1 Оптическая микроскопия

Метод оптической микроскопии позволяет определить морфологические аспекты огнестрельных повреждений – выявить несгоревшие зерна пороха и частицы материала ствола и снаряда, следы температурного и механического влияния пороховых газов и пули на преграду [7]. Для решения таких вопросов используют микроскоп с увеличением $2-56^x$ типа МБС-10, при помощи которого рассматривают поверхность и край отверстия исследуемого объекта, разыскивая признаки характерные для частиц несгоревшего пороха, следы температурного влияния, наслоение вещества в зоне повреждения. При обнаружении в совокупности или по отдельности указанных признаков на участке, непосредственно примыкающем к повреждению, говорит о том, что повреждение совершено с дистанции близкого выстрела [9].

3.2 Электронная микроскопия

В настоящее время в экспертно-криминалистических подразделениях России и в научных лабораториях при исследовании продуктов выстрела широко применяют растровые электронные микроскопы. Метод электронной микроскопии позволяет эффективно определять химический состав продуктов выстрела, и также изучать топологию отложения несгоревших

пороховых частичек, частиц металла и других веществ, которые выбрасываются пороховой струей на окружающую обстановку и преграду [17-19].

Для изучения рук человека и его одежды с помощью метода электронной микроскопии используют токопроводящую пленку, которая покрыта специальной клеящей смесью [20].

Вещество, изъятые на токопроводящую пленку, исследуют по двум направлениям: изучают качественный состав продуктов выстрела и взрывчатого разложения инициирующего вещества капсюля; исследуют морфологию осажденных частичек. Исследования продуктов взрывчатого разложения инициирующего вещества, проведенные с помощью РЭМ фирмы TESCAN модель MIRA 2 LMU, с системой рентгеноспектрального энергодисперсного микроанализа INCA Energy 350 показали, что надежными признаками применения оржавляющего инициирующего вещества являются обнаружение в объектах исследования элементов – олова и калия, а неоржавляющего инициирующего вещества – бария и свинца. Исследования морфологических признаков наслоений продуктов выстрела показали, что крупные металлические частицы размером примерно 50 мкм, найденные на объекте исследования, характеризуются присутствием частиц с изрезанными рваными краями, а частицы металла размером 1-3 мкм и меньше обладают гладкой поверхностью и формой, напоминающую сферическую. Линейные размеры частиц продуктов выстрела могут варьироваться в диапазоне от десятков мкм до десятков нм, т.е. могут различаться друг от друга в 1000 раз. Обнаружение на преграде частиц металла поверхности снаряда приведенных размеров и с указанными морфологическими признаками является устойчивым доказательством огнестрельной природы их возникновения [21].

Главным преимуществом электронной микроскопии перед другими методами, является то, что результаты, полученные с помощью данного метода, считаются более надежными и доказательными, потому что продукты выстрела выявляются наглядно. Данный вид исследования

продуктов выстрела относится к неразрушающим методам контроля, т.к. для анализа с пораженного объекта отбирается малая часть микроколичеств частиц продуктов выстрела.

3.3 Рентгенофлуоресцентный метод

Рентгенофлуоресцентный метод обладает достаточной чувствительностью и способен выявлять неорганическую составляющую продуктов выстрела. При рентгенофлуоресцентном исследовании объект практически не подвергается изменению (неразрушающий метод контроля), это достоинство особо значимо в криминалистической практике и дает преимущество перед другими методами [22,23].

Метод РФА позволяет дифференцировать оржавляющий и неоржавляющий капсюльный состав продуктов выстрела. Рентгенофлуоресцентные спектры продуктов выстрела, полученные с применением оружия снаряженного боеприпасом с оржавляющим капсюльным составом, показали присутствие ртути, калия, сурьмы, хлора, и в незначительном количестве олова. Продукты выстрела от огнестрельного оружия с неоржавляющим капсюльным составом показали наличие свинца, сурьмы и бария. Видно что, продукты разложения оржавляющего и неоржавляющего капсюльных составов содержат сурьму [24]. Данные, полученные методом РФА, дают возможность четко дифференцировать инициирующий капсюльный состав по комплексу элементов, входящих в состав продуктов разложения. Содержание элементов в продуктах разложения капсюльных составов определяли по интенсивностям спектральных линий методом нормировки.

Также метод РФА применяется при решении вопроса о контакте оружия с тканью карманов одежды подозреваемых. Определение наличия продуктов выстрела проводится по элементам, входящим в инициирующий капсюльный состав. При контакте дульного среза ружья ИЖ-58МА с тканью (после одного выстрела) обнаруживаются свинец и барий. После производства пяти выстрелов выявляется также ртуть [25].

Набор определяемых элементов зависит от вида иницирующего состава капсуля-воспламенителя, который может изменяться как по качественному составу элементов, так и по их количественному содержанию. При исследовании объекты не подвергаются видоизменению или уничтожению, что является преимуществом по сравнению с другими методами. При обнаружении следов ОВРД (помимо продуктов выстрела) может быть сделан вывод о контакте ткани кармана с газовым оружием. К недостаткам метода РФА можно отнести, невозможность дифференциации газового и огнестрельного оружия в том случае, когда из газового оружия производятся выстрелы с использованием боеприпасов, не содержащих ОВРД (шумовых, дробовых). Метод не может быть применен в полном объеме при анализе продуктов выстрела, остающихся на предметах после выстрела из огнестрельного оружия, снаряженного боеприпасами с дымным порохом.

3.4 Рентгенографический метод

Рентгенографический метод анализа используют для обнаружения в зоне огнестрельного повреждения частиц тяжелых металлов (свинца, меди, железа и олова). Рентгенография может определять дополнительные факторы выстрела и высокоинформативные признаки, которые используют для дифференциации использованных боеприпасов [25-28]. Также рентгенографический метод используют при определении сурьмы на кожных покровах рук стрелявшего человека [29]. Частицы металлов выявляют, фотографируя в проходящем мягком рентгеновском излучении область пулевого повреждения на материале или других тонких объектах [30]. Частицы тяжелых металлов, внедрившиеся в материал и расположенные около пулевого повреждения в пояске обтирания, указывают на дистанцию «близкого выстрела». Рентгенограммы, содержащие частицы тяжелых металлов, отображаются в виде точек вокруг пулевого отверстия или в виде сплошного кольца в зоне, примыкающей к пулевому отверстию. По наличию таких точек вокруг отверстия говорит о близком выстреле (для

короткоствольного огнестрельного оружия до двух метров, для длинноствольного огнестрельного оружия до трех метров) [7].

3.5 Эмиссионный спектральный анализ

При исследовании продуктов выстрела с помощью метода атомной эмиссионной спектроскопии, возможно выявить такие металлы как: олово, медь, барий, свинец, калий, никель, цинк, железо и сурьму [31-33]. Данный метод является разрушающим и используется в последнюю очередь, когда применение других методов не привело к решению поставленных задач, однако, является универсальным и чувствительным методом при определении металлов. Пробоподготовка проводится следующим образом: фрагмент объекта исследования с повреждением вырезают определенным способом, после чего проводят озоление и размещают в блоке ионизации. Затем, определяют содержание металла по спектрам испускания [34].

Определив присутствие комплекса металлов, характерного для продуктов выстрела, можно будет говорить, что повреждение является огнестрельным. Наличие определяемых металлов, непосредственно в месте повреждения, указывает на совершение близкого выстрела. Показано, что концентрация металлов, отложившихся на единицу площади поверхности объекта исследования, находится в прямой зависимости от дистанции произведенного выстрела. Дистанцию выстрела устанавливают по экспериментальной зависимости концентрации определяемого металла от расстояния, с которого был произведен выстрел. Также можно обнаружить признаки совершения близкого выстрела из короткоствольного оружия с дальности до 1 м [35]. Дистанцию выстрела чаще определяют по концентрации бария или сурьмы, и свинца.

3.6 Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия широко используется для количественного определения неорганической составляющей, которые скапливаются из раскаленной газо-пороховой струи и оседают на руках человека, на поверхностях одежды и т.д. в виде мелких частичек [36].

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии отличается от эмиссионного спектрального анализа высокой чувствительностью и точностью метода, а также простотой пробоподготовки, что позволяет определять дистанцию выстрела более двух метров [37-40].

Методом ААС проведены исследования состава бездымных порохов четырнадцати образцов различных марок на спектрометре МПП-915 с непламенной атомизацией пробы и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения производства РПО АП «Люмэкс» г. Санкт-Петербург [41]. Содержание металлов в пробах проводили методом градуировочного графика. Порох из патронов извлекали выпрессовыванием пули без применения металлических инструментов так, чтобы микрочастицы материала пули или гильзы не попали в пороховой заряд. Показано, что все исследованные образцы пороха содержат медь (в диапазоне $1 \div 39$ мкг/г) и свинец (в диапазоне $0,5 \div 15$ мкг/г). Сурьма в порохах, в основном, отсутствует.

Кроме того, исследована возможность применения метода ААС при определении составляющих продуктов выстрела на поверхности рук человека [42]. В данной работе авторы для извлечения Pb, Cu, Sb отложившихся на поверхности объекта исследования сравнили эффективность различных реагентов, таких как: дистиллированная вода, этанол, 3%-ный раствор азотной кислоты, смесь 5%-ного раствора ЭДТА и 5%-ного раствора азотной кислоты в 50%-ном растворе этанола, 10%-ный раствор азотной кислоты. Установлено, что использование ЭДТА увеличивает способность извлечения элементов, присущим для продуктов выстрела. Дана количественная оценка содержания Pb, Cu, Sb, Ba на руках до и после совершения выстрела. После совершения выстрела количество Sb на поверхности ладони возрастает более чем в 6 раз по сравнению с содержанием до выстрела, количество Pb в 5 раз и Ba в 3 раза по сравнению с содержанием до выстрела. При выстреле количество Sb на тыльной стороне кисти увеличивается более чем в 10 раз, Pb и Ba в 3 раза.

Содержание Си на поверхности ладони и тыльной стороне кисти после выстрела увеличивается, но не много. Отсюда следует, что с помощью метода ААС возможно определение комплекса металлов, характерного для продуктов выстрела [43].

3.7 Диффузно-контактный метод

Применяя диффузно-контактный метод, возможно, обнаружить медь, свинец, железо и сурьму [44, 45], а также выявить топографию, т.е. выявить характер распределения элементов на поверхности объекта. Достоинством метода является простота выполнения анализа, доступность большинству лабораторий, не требующей дорогостоящего оборудования, экспрессность процедуры анализа. Результаты проведенного анализа представляются в виде контактограмм, что является наглядным подтверждением вывода, сделанного экспертом [46].

Для обнаружения следов сгорания бездымного пороха на пораженной объекте предлагается в качестве реактива-проявителя использовать смесь 0,3%-ных растворов сульфаниламида и N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида в 5%-ном растворе ортофосфорной кислоты [47].

Метод «цветных» отпечатков зерен пороха, которые отлагаются на пораженном объекте в области повреждения снарядом [48] заключается в том, что отфиксированную фотобумагу, обработанную сульфаниловой кислотой и нафтиламином, накладывали на исследуемый объект, затем сначала накрывали сухим тонким материалом, пропитанным 10%-ным раствором уксусной кислоты, и сверху – сухим материалом. Затем нагревали утюгом, раскаленным до 150°C в течение 15 минут. В результате проделанной процедуры фрагменты фотобумаги, соприкасающиеся с частицами пороха, окрашивались в красный цвет. Данная методика достаточно трудоемкая и плохо воспроизводимая, в связи с чем в экспертной практике не применяется.

Для изучения возможности обнаружения на пораженном объекте следов горения бездымного пороха, а также изучения характера их

отложения [49] на исследуемую поверхность мишени, накладывают бумагу «SERILUX» клейкой стороной и выдерживают под прессом около 5 секунд. Затем обрабатывают клейкую сторону 2%-ным раствором КОН в 96%-ном этиловом спирте, и проводят нагревание в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 20 минут. Отфиксированную фотобумагу обрабатывают реактивом-проявителем, помещая ее в стакан с реактивом с на несколько секунд, а затем выдерживают под прессом при температуре 70°C. В результате исследования на светлом фоне на поверхности фотобумаги появляются мелкие и крупные включения фиолетово-красного цвета.

Диффузно-копировальный метод относится к частично разрушающим методам, но является самым доступным химическим методом. С помощью данного метода, возможно, определить топографию отложения металлов.

3.8 Хроматомасс-спектрометрия

Метод хроматомасс-спектрометрии используется при анализе органических соединений [50]. В основе хроматомасс-спектрометрии лежит газовая хроматография и масс-спектрометрия. С помощью газовой хроматографии проводится разделение пробы на отдельные составляющие смеси, а с помощью масс-спектрометрии происходит идентификация разделенных компонентов [51].

Исследуя поверхность объекта исследования с наслоением пороха и продуктов температурного разложения, применяя метод хроматомасс-спектрометрии, можно определить наличие дифениламина. Дифениламин применяется как стабилизатор химической стойкости почти всех видов бездымных порохов, применяемых в боеприпасах к огнестрельному оружию [52].

Метод хроматомасс-спектрометрии при исследовании продуктов выстрела может быть применен для определения дифениламина на кожных покровах рук и предметах одежды человека, совершившего выстрел, либо носившего (державшего) оружие. Для извлечения дифениламина

используется ацетон, хлороформ, метанол. Пробы с поверхности одежды отбираются с мест возможного наслоения дифениламина: верхние полочки, манжеты, карманы и т.д. Далее полученные экстракты упариваются и анализируются на хроматомасс-спектрометре [6].

Необходимо отметить, что дифениламин в объектах исследования содержится в малых количествах – практически, на пределе чувствительности используемого оборудования. Поэтому каждый раз для контроля хроматографической системы необходимо хроматографировать разбавленный раствор дифениламина.

На практике, данная методика не позволяет проводить количественное определение дифениламина в объектах исследования, а можно только определить его на качественном уровне.

Необходимо помнить, что дифениламин предрасположен к возгонке, и его содержание в объектах исследования будет зависеть от условий хранения и качества упаковки вещественных доказательств и т.д. Таким образом, не обнаружив на объекте исследования дифениламин, нельзя категорически говорить об отсутствии продуктов выстрела, и следует проводить исследования на обнаружение других продуктов выстрела.

При исследовании и выявлении продуктов выстрела применяют разнообразные комбинации выше перечисленных методов.

Чтобы обнаружить комплекс признаков, характерных для продуктов выстрела, и в последующем доказательстве использования огнестрельного оружия, желательно использовать комбинацию аналитических методов. Как правило, указанные выше методы дают только качественную характеристику, или вообще связаны с необратимым видоизменением представленного объекта исследования. В практике экспертных подразделений наиболее желательная комбинация методов это рентгенофлуоресцентный анализ и хроматомасс-спектрометрия, так как эти методы позволяют в неизменном виде сохранить предоставленные для

исследования материалы и весьма сократить время, затраченное на решение поставленных вопросов.

3.9 Электрохимические методы

За последние несколько лет возрос интерес к электрохимическим методам анализа для контроля продуктов выстрела в криминалистике, в частности метод инверсионной вольтамперометрии [53-61]. Такой интерес вызван высокой чувствительностью, обеспечивающей определение следов неорганических и органических примесей на требуемом уровне. Метод отличается дешевизной и экспрессностью анализа, компьютеризацией и автоматизацией проведения анализа.

Метод ИВ позволяет определять с высокой точностью многие токсичные металлы (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg), что нашло применение в токсикологии в биологических объектах [62, 63], а также при исследовании пищевых продуктов и биологически активных добавок [64, 65]. Также, ИВ достаточно часто используется при исследовании разнообразных объектов анализа при определении свинца [66], а количественная оценка свинца в объектах с повреждением из огнестрельного оружия представляет значительный интерес для баллистической экспертизы, для чего чаще применяются спектральные методы анализа [1, 4].

Метод инверсионной вольтамперометрии применяется главным образом для определения микроколичеств тяжелых металлов в разнообразных объектах: вода, почва, воздух, пищевые продукты, корма, косметика, детские игрушки, посуда и хозяйственные товары, бензин, биологически активные добавки. Предел обнаружения большинства элементов составляет $10^{-6} - 10^{-6}$ мг/дм³.

Существенным недостатком метода ИВ является использование токсичной ртути для электродов, что существенно ограничивает возможности этого метода при исследовании прочих объектов, в том числе и объектов криминалистики.

В поисках новых электродов и сенсоров разработаны экспресс – методы вольтамперометрического определения огнестрельных остатков с использованием углеродного, золотого, стеклоуглеродного электродов. Так, предложен рабочий печатный электрод с углеродным покрытием, служащий для предварительного испытания на месте преступления, а также для фиксации и удержания образца [53,55]. Метод позволяет определять продукты огнестрельного выстрела на руках подозреваемого. Полученные значения содержания металлов предлагается сравнивать с фоновым содержанием металлов на руках человека, не имеющего контакта с огнестрельным оружием. Данный метод предлагается использовать в качестве первоначального скрининга в двухуровневой системе обнаружения присутствия огнестрельного остатка на руках человека.

Для определения огнестрельных остатков от выстрела из различных орудий и различных типов боеприпасов разработаны методы циклической вольтамперометрии с использованием рабочего микроэлектрода из золота для установления типа используемого оружия. Для этого отбирали продукты выстрела с рук подозреваемых лиц. Обработку данных производили по главным компонентам, присущих продуктам выстрела, в частности по свинцу [56].

В работе [57] показана возможность одновременного электрохимического определения тяжелых металлов и органических веществ, относящихся к огнестрельным остаткам. Показано, что циклическая вольтамперометрия и циклическая волновая вольтамперометрия обнаруживают нитроглицерин (NG) и динитротолуол (DNT), а также сурьму (Sb), свинец (Pb), цинк (Zn) и барий (Ba). Также исследовано вольтамперометрическое детектирование стабилизатора дифениламина (DPA) вместе с неорганическими компонентами. Полученные электрохимические сигнатуры объединяются в одной вольтамперограмме – реакции для различных металлов и органических веществ на основе восстановительных и окислительных пиков составляющих. Циклическая

вольтамперометрия на стеклянном углеродном электроде, включающая прерывистое накопление при потенциалах $-0,95$ В (для Sb, Pb, DNT и NG) и $-1,3$ В (для Sb, Pb, Zn и DPA). Одновременные вольтамперометрические измерения бария и DNT на ртутно-пленочном электроде также демонстрируются в связи с прерывистым накоплением при потенциале $-2,4$ В. Органические электрохимические отпечатки пальцев имеют большое значение для идентификации людей на месте, которые стреляют оружием, по желанию, для проведения различных судебных исследований.

В работе [58] представлен метод измерения Pb в остатках огнестрельного оружия для мониторинга на общественном стрельбище на ртутно-пленочном электроде помощью линейной анодной вольтамперометрией.

Описан метод [59] анализа нитритного иона и металлов в одном образце остатков огнестрельного оружия с использованием электрохимических методов обнаружения. В этом методе ион нитрита, присутствующий в образце, химически превращается в ион диазония, который затем детектируется дифференциальной импульсной вольтамперометрией. Пиковый ток для восстановления иона диазония пропорционален концентрации нитрита до 400 ppb нитрита ($r = 0,9995$) с абсолютным пределом обнаружения $0,01$ мкг нитрита. Ион свинца, присутствующий в образце остатков огнестрельного оружия, обнаруживается в одном и том же вольтамперометрическом сканировании, а сурьма затем детектируется с помощью анодной вспучивающей вольтамперометрии. Этот метод был успешно применен к ряду образцов, полученных в тестовых экспериментах.

4 Применяемые электроды и сенсоры для вольтамперометрического контроля сурьмы, цинка, свинца, меди

Электрохимически активной формой в водных растворах является сурьма в степени окисления (+3); сурьма (+5) подвергается электролизу в растворе 9 М HCl (в форме аниона $SbCl_6$). Сурьма практически не

растворяется в ртути. На ртутно-пленочном электроде сурьма восстанавливается ступенчато до SbH_3 , и затем удаляется с поверхности РПЭ. В связи с этим, используется рабочий диапазон электронакопления Sb на ртутно-пленочном электроде.

Измерение массовой концентрации сурьмы методом инверсионной вольтамерометрии проводят на фоне 0,25 М соляной кислоты, используя в роли рабочего электрода РПЭ, потенциал накопления 0,050 В, время накопления 180 с, скорость развертки 20 мВ/с. В данных условиях пик сурьмы обнаруживается при -0,14 мВ. Массовую концентрацию сурьмы в пробе определяют методом добавок, применяя аттестованную смесь с установленным содержанием определяемого элемента. Методика выполнения измерения массовой концентрации сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии гарантирует получение результатов анализа в диапазоне от 0,0001 до 0,01 мг/дм³ с $\delta_r=14\%$, $\delta_R=18\%$, $\delta=40\%$; в диапазоне свыше 0,01 до 0,20 мг/дм³ с $\delta_r=11\%$, $\delta_R=14\%$, $\delta=30\%$ [67].

В связи с токсичностью ртутно-пленочного электрода, возникает потребность в разработке новых селективных электродов, не содержащих ртути. В литературе имеются данные о возможности применения безртутных электродов на основе углеситалла, углеродного растрового, угольного электрода модифицированного различными реагентами, микропроволочного золотого [68-72].

Использование безртутных индикаторных электродов при
определении сурьмы (III) в различных типах вод

Индикаторный электрод	Условия определения	Метрологические характеристики	Литература
1. Дискковый электрод из углеситалла, стеклоуглерода и графита, модифицированный ад-атомами ртути и деполяризаторами	Фоновый электролит: 4 М HCl. Фоновый электролит: хлорид аммония, с добавлением аскорбиновой кислоты	Предел обнаружения компонентов Cu(2+), Bi(3+), Sb(3+) на уровне $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$ М., погрешность $\leq 15\%$	[68] [69]
2. Углеродный растровый электрод, содержащий 25% парафинового масла и 75% высокочистого графитового порошка	Фоновый электролит: 0,10 М HCl р-ра, содержащего 40 мкМ бромпирогаллолового красного; 0,20 М HCl. Время накопления 150 сек; потенциал восстановления -0,50 В, время 60 сек; развертка потенциала от -0,50 до 0,20 В	Градуировочный график линеен в области от 1,0 нМ до 0,50 мкМ	[70]
3. Угольный трафаретный электрод, модифицированный наночастицами золота. Наночастицы золота наносят прямым электрохимическим методом	Фоновый электролит: 0,25 М HCl	Предел обнаружения Sb(3+) равен $9,44 \cdot 10^{-10}$ М. Относительное стандартное отклонение 0,0269 (n=10)	[71]
4. Вибрирующий золотой микропроволочный электрод. При диаметре проволоки 5 мкм диффузионный слой имеет размер 0,7 мкм	Фоновый электролит: 0,01 М HCl	Пределы обнаружения трехвалентных форм ниже 0,1 нМ при временах накопления 2 и 10 мин для мышьяка и сурьмы соответственно	[72]

Использование безртутных электродов как показывают исследования [68-72], позволяют определять сурьму с чувствительностью 10^{-10} М, при этом погрешность составляет менее 15%. На сегодняшний день отсутствуют исследования по определению сурьмы в объектах криминалистики методом инверсионной вольтамперометрии, хотя высокая чувствительность данного метода позволяет использовать его для решения экспертных задач.

Вольтамперометрическое поведение цинка, свинца и меди исследуют совместно, потому что, как правило, эти элементы, возможно определить на одной вольтамперной кривой. Для цинка, свинца, меди характерна степень окисления (+2). Ионы этих металлов легко образуют комплексные соединения при взаимодействии с карбоновыми и оксикислотами, слабо гидролизуются. В природе цинк, свинец и медь существуют в различных химических формах – в виде неорганических и органических растворимых комплексов, в коллоидной форме. Электрохимически эти природные формы зачастую не активны, поэтому для определения их методом ИВ требуется соответствующая пробоподготовка. Соли этих металлов труднолетучи, кроме хлоридов. Комплексы цинка, свинца и меди с органическими соединениями разрушаются при фотолизе. Таким образом, пробоподготовка к ВА-определению заключается в минерализации: сухим, либо мокрым озолением, а также облучением жидких сред фотохимически.

Все эти элементы способны накапливаться на РПЭ, с образованием амальгам, либо адсорбироваться на поверхности электрода в виде комплексов.

В качестве индикаторного (рабочего) электрода применяют электроды в виде пленки ртути на графитовых, серебряных, стеклоуглеродных подложках, либо электроды в виде стационарной капли ртути.

В качестве фоновых растворов используют различные электролиты: растворы неорганических и органических кислот [73].

Измерение массовых концентраций цинка, свинца и меди выполняют, методом инверсионной вольтамперометрии в растворе фонового электролита

(10 мл бидистиллированной воды и 0,2 мл концентрированной муравьиной кислоты) после внесения в него аликвоты подготовленной пробы. Одновременное определение массовых концентраций цинка, свинца и меди проводят путем электролиза их ионов на РПЭ при отрицательном потенциале, равном минус 1,4 В в течение определенного промежутка времени. Процесс электрорастворения цинка, свинца и меди с поверхности РПЭ и фиксирование аналитических сигналов цинка, свинца и меди на вольтамперограмме проводят при линейном изменении потенциала от минус 1,20 В до 0,17 В относительно ХСЭ. Зафиксированные максимальные анодные пики цинка, свинца и меди линейно зависят от концентрации определяемого элемента.

Мешающее влияние на одновременное определение цинка, свинца и меди оказывают растворенный кислород, поверхностно-активные вещества (ПАВ). Мешающее влияние кислорода, можно устранить пропусканием инертного газа, либо фотохимически. Для устранения поверхностно-активных веществ, проводят сухую, либо мокрую минерализацию или используют в присутствии H_2O_2 фотолиз. Иногда ИВ-определение возможно без применения пробоподготовки, в случаях когда в качестве объектов исследования выступают спиртовые растворы или инертные соли.

Потенциалы максимумов регистрируемых пиков (аналитических сигналов) для цинка, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны: (минус $0,9 \pm 0,1$) В; (минус $0,4 \pm 0,1$) В; (минус $0,05 \pm 0,10$) В. Массовые содержания цинка, свинца и меди в растворе определяют с помощью метода добавок аттестованных смесей (АС) [74].

Методика выполнения измерения массовой концентрации цинка, свинца и меди методом ИВ обеспечивает получение результатов измерений в диапазоне $(0,01 \div 10,0) \text{ мг/дм}^3$, $(0,0001 \div 1,0) \text{ мг/дм}^3$, $(0,001 \div 10,0) \text{ мг/дм}^3$, соответственно, с погрешностью $\delta=25\%$.

В литературе имеются данные о возможности применения безртутных электродов на основе угольно-пастового электрода, модифицированного

различными реагентами, висмутового электрода, золотого электрода, а также электродов из стеклоглерида [75-100].

Таблица 4.2

Использование безртутных индикаторных электродов при определении цинка, свинца, меди.

Индикаторный электрод	Условия определения	Объекты	Метрологические характеристики	Литература
1	2	3	4	5
1. Стеклоуглеродный электрод: 1.1. Немодифицированный	Электролиз в течение 300 с в среде 0,1 М HCl	Определение Pb ²⁺ и Cd ²⁺ в минеральных водах	Градуировочный график линейен в интервале 4,0-200 мкг/л и 2,0-100 мкг/л для Pb и Cd соотв. Мера правильности составляет 95-107%	[75]
1.2. Покрытый гелем из дитизона, ионной жидкости гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия	Ионы Pb ²⁺ накапливают при потенциале -1,2В относительно насыщенного каломельного электрода в течение 5 мин на фоне буферного раствора ацетат натрия - уксусная кислота с pH 4,4. В методе дифференциальной импульсной анодной инверсионной вольтамперометрии свинец накапливается при потенциале - 0,58В	Озерные воды	Пик анодного тока пропорционален содержанию свинца в диапазоне от 1,0 мкМ до 500 фМ, предел обнаружения 100 фМ	[76]
1.3. Модифицированный сложной пленкой Nafion-графен	Фоновый электролит - соляно-кислый буферный раствор	Водные растворы	Градуировочный график линейен от 0.5 до 50 мкг/л для Pb(2+) и 1.5 - 30 мкг/л для Cd(2+). Пределы обнаружения равны 0.02 мкг/л	[77]
1.4 Модифицированный наночастицами золота	Фоновый электролит - муравьиная кислота	Питьевые воды	Градуировочные графики для Pb и Cu линейны в интервалах 10-250 и 5-200 мкг/л соответственно, пределы обнаружения составляют 0,3 и 0,1 нг/мл соответственно	[78]

1	2	3	4	5
1.5. Модифицированный Вi-наночастицами	Фоновый электролит - муравьиная кислота	Определение следовых количеств Pb ²⁺ и Cd ²⁺	Пределы обнаружения для Pb и Cd составляют 0,41 и 0,49 мкг/л соответственно	[79]
1.6. Комбинированный электрод «3 в 1»	Время накопления 300 секунд, регистрация вольтамперограммы в диапазоне ΔE от -1,0 В до +0,2 В	Контроль содержания Pb ²⁺ и Cd ²⁺ в пищевых добавках	Пределы обнаружения Pb и Cd соответственно 1·10 ⁻¹⁰ м/л и 1·10 ⁻¹⁰ м/л	[80]
1.7. Модифицированный висмут-полианилин	Фоновый электролит - ацетатный буферный раствор	Определение следов Pb ²⁺ и Cd ²⁺ в растворах, содержащих ПАВ	Пределы обнаружения составляют 0,4 и 0,2 нг/мл соответственно	[81]
2. Угольно-пастовый электрод:				
2.1. Немодифицированный	Фоновый электролит - соляная кислота	Определение Pb ²⁺ в водопроводной и природной воде, в моче человека	Сигнал линеен Pb ²⁺ в диапазоне от 2×10 ⁻⁸ до 1×10 ⁻⁷ М, предел обнаружения 5×10 ⁻⁹ М	[82]
2.2. Модифицированный гидроксипатитом	Фоновый электролит - 1,0 М раствора HClO ₄ , интервал потенциала между -0,3 и -0,8 В	Природные воды	Предел обнаружения Pb ²⁺ составляет 7,68·10 ⁻¹⁰ моль/л	[83], [84]
2.3. Модифицированный катионнообменной смолой	Определение из кислых и нейтральных растворов	Природные воды	Предел обнаружения концентраций Cu ²⁺ , Pb ²⁺ и Zn ²⁺ 5·10 ⁻³ - 5·10 ⁻⁸ моль/л	[85]
2.4. Модифицированный 5-меркапто-1-метилтетразолом, на отпечатанном гексагональном мезопористом диоксиде кремния	Оптимальное время накопления 5 мин при рН 6,5 и электролиз в течение 120 с в среде 0,2 М HCl	Природные воды	При времени накопления от 1 до 10 мин вольтамперный сигнал пропорционален концентрации Pb ²⁺ в диапазоне от 1 до 100 мкг/л	[86]
3. Висмутовый электрод:				
3.1. Немодифицированный	Потенциал накопления - 1,4 В, время накопления - 180 с. Определяют методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии с -1,4 до -0,35 В	Речная вода	Градуировочные графики пропорциональны содержанию в диапазоне 10-100 мкг/л, пределы обнаружения 93, 54 и 396 нг/л для Pb ²⁺ , Cd ²⁺ и Zn ²⁺ соответственно	[87]
	Фоновый электролит - буф. р-р HAc-NaAc, осаждение в течении 3 мин	Определение Pb ²⁺ в карандаше	Градуировочный график линеен в интервале конц-ий Pb ²⁺ 0,1-9×10 ⁻³ г/л. Предел определения равен 9,0×10 ⁻⁸ г/л. Открытие 98,1%-101%	[88]

1	2	3	4	5
3.2. Покрытый нафионом	Последовательные инъекции в поток и детектирование методом анодной инверсионной вольтамперометрии	Для одновременного определения Cd^{2+} и Pb^{2+} в консервированных пищевых продуктах	Градуировочные графики для Cd и Pb линейны в интервале 5-150 мкг/л. Пределы обнаружения для Cd и Pb составляет 0,27 и 0,35 мкг/л соответственно, относительное стандартное отклонение 0,058 и 0,037 соответственно (n=5)	[89]
	Фоновый электролит – ацетатный буферный раствор	Определение Cd^{2+} и Pb^{2+} в шахтных водах при добыче цинковой руды	Градуировочные графики для Cd^{2+} и Pb^{2+} линейны в интервале 10-100 мкг/л, пределы обнаружения равны 1,4 и 6,9 мкг/л соответственно. При определении по 25 мкг/л Cd^{2+} и Pb^{2+} относительное стандартное отклонение составляет 0,027 и 0,031 соответственно (n=11)	[90]
	Фоновый электролит - соляно-кислый буферный раствор	Определение микроколичеств Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в овощах	Пределы определения составляют 0,30 мкг/л для Zn^{2+} и 0,17 мкг/л для Cd^{2+} и Pb^{2+} . При определении по 15 мкг/л относительное стандартное отклонение составляет 0,020-0,034	[91]
	Фоновый электролит - соляно-кислый буферный раствор	Природные воды	Градуировочный график линейен в диапазоне содержаний Pb 0,05-0,6 мкМ, относительное стандартное отклонение 0,0112 при содержании Pb^{2+} 0,2 мкМ (n=10), предел обнаружения 0,02 мкг/л при концентрировании в течение 10 мин. Определению 0,4 мкМ Pb^{2+} не мешают 100-кратные избытки Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}	[92]

1	2	3	4	5
3.3. Модифицированный п-аминобензо-сульфоновой кислотой	Фоновый электролит - соляно-кислый буферный раствор	Одновременное определение Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в образцах речной воды	Линейный отклик для Cd^{2+} и Zn^{2+} в диапазоне от 1,00 до 110,00 мкг/л и для Pb^{2+} в интервале от 1,00 до 130,00 мкг/мл. Пределы обнаружения Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} составили 0,80; 0,63 и 0,62 мкг/л соответственно	[93]
4. Многостеночные углеродные нанотрубки, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	Фоновый электролит - оксалатный буферный раствор (рН 3), время накопления 150 с, потенциал -0,9 В. затем Pb^{2+} определяют дифференциальной импульсной анодной инверсионной вольтамперометрией при потенциале от -0,9, до -0,35 В.	Природные воды и сплавы	Градуировочная зависимость линейна в области (0,7- 220,2) мкг/л, предел обнаружения 0,1 мкг/л, при определении 50,0 мкг/л Pb^{2+} . $S_r = 0,018$ (n=5)	[94]
5. Напечатанные электроды, модифицированные пленкой золота	Фоновый электролит - соляная кислота	Водные растворы	Пределы обнаружения для Hg и Pb 0,08 мкг/л и 0,02 мкг/л соответственно	[95]
6. Золотой электрод, модифицированный 2-меркаптобензимидазол-5-сульфонатом	Потенциал накопления - 600 мВ	Природные воды	Минимальный предел обнаружения Pb^{2+} 0,4 мкг/л	[96]
7. Платиновый электрод, модифицированный каолином	Квадратно-волновая вольтамперометрия. Фоновый электролит - ацетатный буферный раствор	Определение Pb^{2+} в чистой воде, апельсинах и яблоках	Достигнутые пределы обнаружения и определения составляют $3,6 \times 10^{-9}$ и $1,2 \times 10^{-8}$ М соответственно. $S_r = 0,0235$ (n=5)	[97]
8. Электрод на основе серебра: 8.1 Круглый электрод	Фоновый электролит - соляная кислота	Определение следов Pb^{2+} в природных водах	Градуировочный график линеен в области концентраций Pb^{2+} от $1 \cdot 10^{-9}$ М до $1 \cdot 10^{-7}$ М с ПРО $0,2 \times 10^{-9}$ М	[98]
8.2. Модифицированный дитизином	Фоновый электролит - буферный раствор ацетат натрия - уксусная кислота	Определение следовых количеств Pb^{2+} в водных пробах	Градуировочный график линеен в интервале 0,02-1,2 мл/л Pb^{2+} . Предел обнаружения равен 10 мкг/л Pb^{2+} . При определении 0,6 мг/л Pb^{2+} $S_r = 0,041$ (n=11)	[99]
9. Легированный бором алмазный электрод, модифицированный Sb-наночастицами	Ацетатный буферный раствор	Одновременное определение Pb^{2+} и Cd^{2+}	Градуировочные графики для линейны в интервале 50-500 мкг/л	[100]

На сегодняшний момент существует множество исследований посвященных определению свинца и кадмия на различных электродах и в

различных объектах. Определение же меди и цинка на данных электродах не рассматривается или рассматривается редко. Не везде указано мешающее влияние на определение свинца. Тем не менее, это важно при рассмотрении возможности использования данных электродов в криминалистике, в частности, для анализа продуктов выстрела, т.к. они имеют сложный состав, где одновременно могут находиться свинец, медь, цинк. Данные электроды обладают низким пределом обнаружения и маленькую погрешность, однако являются сложными и дорогостоящими в изготовлении. Так, например, особо чувствительными электродами являются: стеклоуглеродный электрод, модифицированный сложной пленкой Nafion-графен, висмутовый электрод, покрытый нафием, напечатанные электроды модифицированные пленкой золота с пределом определения – 0,02 мкг/л для Pb^{2+} ; круглый серебряный электрод с пределом определения – 0,04 мкг/л для Pb^{2+} ; висмутовый электрод с пределом определения – 0,1 мкг/л для Pb^{2+} .

Как показал анализ литературных данных, проведены многочисленные исследования продуктов выстрела, из которых видно, что продукты выстрела являются сложной многокомпонентной системой. Для решения задач криминалистики наиболее важными являются дифениламин, свинец, цинк, сурьма, медь – эти вещества условно можно отнести к компонентам-маркерам, которые определяются инструментальными методами анализа – атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентный метод, хроматомасс-спектрометрия, растровая электронная микроскопия с микроанализом. Также проведены электрохимические исследования определения данных элементов и веществ в продуктах выстрела на различных электродах, однако данный вопрос изучен не в достаточной степени, поэтому нами поставлены следующие задачи:

1. Разработать способ модифицирования солями арилдиазония тозилата 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.

ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Приборы, электроды, ячейки

Вольтамперометрические измерения связаны с применением чувствительного электронного оборудования, измеряющего силу тока, который протекает в электролитической ячейке, связанный с приложенным поляризующим напряжением.

При проведении работы применяли аналитический вольтамперометрический комплекс СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), включающий в себя три электрохимические ячейки. Комплекс подключен к персональному компьютеру с программным обеспечением «СТА». Для выбора оптимальных рабочих условий аналитических сигналов определяемых веществ, в анализаторе СТА существуют разнообразные режимы регистрации ВА-кривых: накопительный, ступенчатый, постоянно-токовый, квадратно-волновой, дифференциально-импульсный.

В работе применяли двухэлектродную электрохимическую ячейку со сменными кварцевыми стаканчиками.

В роли электрода сравнения для определения цинка, свинца, меди, сурьмы и дифениламина использовали хлорсеребряные электроды, которые заполняли 1,0 М раствором хлорида калия. После заполнения проводили выдержку ХСЭ не меньше двух часов. Хранили электроды в 1,0 М растворе хлорида калия.

В качестве индикаторных электродов применяли графитовый, серебряный и стеклоуглеродный электроды.

Графитовый электрод представляет собой торцевой электрод, пропитанный парафином с полиэтиленом. Рабочая поверхность электрода около 0,4 см³. На поверхность графитового электрода, предварительно механически обработанную на бумажном фильтре, наносили путем

электролиза соли V_i (III) в различных условиях. Приготовленный электрод, применяли для определения цинка, свинца, меди.

Серебряный электрод состоит из серебряного фторопластового стержня с запрессованной проволокой из серебряного материала диаметром около 1,9 мм и длиной около 10 мм. Площадь рабочей поверхности электрода около 14,0 мм². Перед нанесением модификатора поверхность электрода шлифовали фильтровальной бумагой, затем электрод ополаскивали бидистиллированной водой. После чего, на поверхность электрода наносили модификатор путем электролиза в различных условиях. Далее модифицированный электрод промывали, также ополаскивали бидистиллированной водой. Приготовленный данным способом электрод применяли при определении сурьмы. Модифицирование электрода проводили перед экспериментом.

Стеклоуглеродный электрод состоит из стеклоуглеродного стержня диаметром около 2,0 мм. Стеклоуглеродный стержень запрессован в корпус из фторопластового материала диаметром около 7 мм, так, чтобы выступающая часть стержня стеклоуглерода составляла 7-11 мм. Перед работой электрод обрабатывали этанолом и ополаскивали бидистиллированной водой. Стеклоуглеродные электроды хранили в бидистиллированной воде. Контакт электродов с анализатором совершали с помощью металлического токоотвода и стандартного разъема.

Перемешивание раствора и удаление кислорода осуществляли продувкой газообразного азота с массовой долей кислорода менее 0,001%.

Определение pH раствора осуществляли с помощью pH-метра с погрешностью не более $\pm 0,1$ %.

Минерализацию проб проводили в программируемом комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» ТЭ-1 с интервалом рабочих температур (25-650)°C с погрешностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

2.2 Приготовление растворов, посуды

Метод вольтамперометрии требует особую частоту применяемых реактивов, посуды, поверхности электродов, очистку воды.

Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72, перегнанную в присутствии серной кислоты ($0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты на $1,0 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды) и перманганата калия ($3,0 \text{ см}^3$ 3%-ного раствора на $1,0 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды).

Основными растворами цинка (2+), свинца (2+), меди (2+) и сурьмы (+3) являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов цинка (2+), свинца (2+), меди (2+) и сурьмы (+3) с аттестованными значениями массовой концентрации $1000,0 \text{ мг/дм}^3$.

Стандартный раствор дифениламина с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ был приготовлен путем растворения навески субстанции массой $0,020 \text{ г}$ в водно-этанольной смеси (4:1) объемом 100 см^3 .

Рабочие растворы получали последовательным разбавлением основного раствора соответствующими растворителями непосредственно перед экспериментом.

Фоновые растворы готовили из реактивов марки ХЧ и ОСЧ.

В качестве фоновых электролитов для определения цинка, свинца, меди использовали растворы – $0,1 \text{ М}$ раствор соляной кислоты, $0,4 \text{ М}$ винной кислоты и ацетатный буферный раствор pH 5.

В качестве фоновых электролитов для определения сурьмы использовали растворы – $0,25 \text{ М}$ раствор соляной кислоты, $0,1 \text{ М}$ раствор щавелевой кислоты, $0,1 \text{ М}$ раствор лимонной кислоты.

В качестве фоновых электролитов для определения дифениламина использовали растворы – $0,2 \text{ М}$ натрия фосфорнокислого двузамещенного, $0,1 \text{ М}$ натрия виннокислого кислого.

Раствор $0,1 \text{ М}$ соляной кислоты – фоновый электролит при определении цинка, свинца, меди готовили следующим способом: в мерную

колбу вместимостью 100,0 см³ вносили 1,4 см³ перегнанной соляной кислоты концентрации 7,0 моль/дм³ и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор 0,4 М винной кислоты – фоновый электролит при определении цинка, свинца, меди готовили следующим способом: навеску (6,00±0,01) г винной кислоты, переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, растворяли в 30,0 см³ бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Ацетатный буферный раствор рН 5 – фоновый электролит при определении цинка, свинца, меди готовили следующим способом: к 120,0 см³ 6,0 г/л раствора уксусной кислоты ледяной прибавляли 100,0 см³ 0,1 М раствора калия гидроксида и 250,0 см³ воды, перемешивали.

Раствор 0,25 М соляной кислоты – фоновый электролит при определении сурьмы готовили следующим способом: в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ вносили 3,6 см³ перегнанной соляной кислоты концентрации 7,0 моль/дм³ и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор 0,1 М раствор щавелевой кислоты – фоновый электролит при определении сурьмы готовили следующим способом: навеску (3,15±0,01) г щавелевой кислоты, переносили в мерную колбу вместимостью 250,0 см³, растворяли в 50,0 см³ бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор 0,1 М раствор лимонной кислоты – фоновый электролит при определении сурьмы готовили следующим способом: навеску (5,25±0,01) г лимонной кислоты, переносили в мерную колбу вместимостью 250,0 см³, растворяли в 50,0 см³ бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного – фоновый электролит при определении дифениламина готовили следующим способом: навеску (2,840±0,001)г натрия фосфорнокислого двузамещенного,

переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, растворяли в 30,0 см³ бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор 0,1 М натрия кислого виннокислого – фоновый электролит при определении дифениламина готовили следующим способом: навеску (1,72±0,01)г натрия кислого виннокислого, переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, растворяли в 30,0 см³ бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Для приготовления растворов использовали лабораторную мерную стеклянную посуду второго класса точности по [101]: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см³; цилиндры вместимостью 10,0; 25,0 см³. Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³ по [101]; дозаторы пипеточные различного объема типа ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПФ-1-200 или П1.

Рабочие растворы модификаторов готовили растворением навески сухого порошка соответствующей соли тозилата арилдиазония в бидистиллированной воде. Соли тозилатов арилдиазония получены сотрудниками кафедры биотехнологии и органической химии ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и являются «Know-how» разработчиков.

Новую и загрязненную лабораторную посуду из стекла промывали раствором 0,1 моль/дм³ соляной кислоты, затем раствором 0,1 моль/дм³ серной кислоты и многократно бидистиллированной водой.

Новые кварцевые стаканчики, и стаканчики после проведения анализа, промывали водопроводной водой, протирали сухой пищевой содой с использованием фильтровальной бумаги, многократно ополаскивали водопроводной водой, затем бидистиллированной водой. В каждый стаканчик добавляли по 0,1 см³ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещали в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (крышка комплекса была открыта) при температуре около 320°C. После

полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков, их прокаливали при температуре 450°C в течение 10 минут в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (крышка комплекса была закрыта).

Сменные кварцевые стаканчики хранили в эксикаторе.

2.3 Методика проведения эксперимента

Для изучения возможностей инверсионной вольтамперометрии при определении компонентов-маркеров в объектах криминалистики выполняли серию экспериментальных отстрелов из пистолета Макарова калибра 9 мм патронами с пулей со свинцовым сердечником, а также из винтовки Т03-78-01 калибра 5,6 мм, снаряженными свинцовой пулей, с различных дистанций по мишеням из бязи. Для каждой дистанции под углом наклона траектории полета пули к плоскости мишени 90° производили выстрелы по трем мишеням.

Масса фрагмента материала мишени (бязи) площадью 1 см² составила 0,01461г. Для изучения характера распределения продуктов выстрела на поверхности мишеней после выстрела каждую мишень, из белой бязи прямоугольной формы с огнестрельным повреждением, размещали на поверхности фильтровальной бумаги и находили дефект материи (пулевое повреждение), которое принимали за центр мишени. Мишень размечали относительно ее центра (пулевого повреждения) при помощи циркуля с графитовым стержнем на участки в виде окружностей диаметром 1, 2,5, 5, 10 и 15 см, вписанных друг в друга (рис. 2.1).

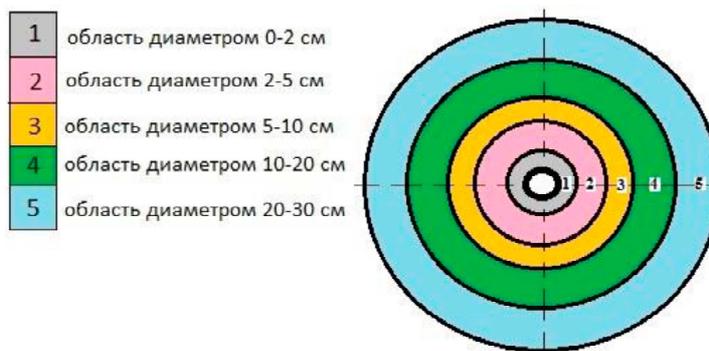


Рис. 2.1 Схема разметки мишени

Размеченную таким образом окружность делили по вертикали и горизонтали на четыре части. После этого при помощи ножа с керамическим клинком вырезали одну произвольно взятую часть (1/4), которую разрезали по намеченным дугообразным линиям на пять фрагментов. Полученные фрагменты мишени взвешивали на аналитических весах (каждый фрагмент отдельно), помещали в отдельные стаканчики и проводили пробоподготовку.

Смывы с рук отбирали с кожных покровов рук до и после четырех выстрелов из пистолета Макарова у трех лиц. Пробы отбирали путем обтирания ладоней и тыльных поверхностей кистей правой и левой руки марлевым тампоном, смоченным этиловым спиртом (4:1). Марлевые тампоны с пробой с кожных покровов рук взвешивали на аналитических весах (каждый марлевый тампон отдельно), помещали в отдельные стаканчики и проводили пробоподготовку.

После пробоподготовки фрагментов мишени и смывов с рук в проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита вносили аликвоту раствора пробы (0,1 - 1,5 мл). Далее при помощи анализатора «СТА» (Томск), а также штатной программы управления анализатором снимали по три вольтамперограммы, проводили их обработку и усреднение. Затем в стаканчик с пробой вносили добавки аттестованной смеси свинца, цинка, меди, сурьмы и дифениламина и получали еще по три вольтамперограммы, проводили их обработку и усреднение. Концентрацию свинца, цинка, меди, сурьмы и дифениламина в материале мишени и в материале марлевого тампона вычисляли по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{мин} \cdot P}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ат} \cdot m}, \quad (2.1)$$

где X – содержание определяемого компонента в 1 см² материала мишени (марлевого тампона), нг/см²;

C_{AC} – концентрация стандартного раствора, нг/см³;

V_{AC} – объем добавки стандартного раствора, см³;

I_1 – величина максимального анодного тока определяемого компонента в анализируемой пробе, А;

I_2 – величина максимального анодного тока определяемого компонента в пробе с добавкой стандартного раствора, А;

m – масса, анализируемого фрагмента мишени (марлевого тампона), г;

$V_{мин}$ – объем минерализата, см³;

$V_{ал}$ – объем аликвоты минерализата, взятой для измерения, см³;

ρ – масса фрагмента материала мишени (марлевого тампона) площадью 1 см², г/см².

ГЛАВА 3 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ-МАРКЕРОВ ПРОДУКТОВ ВЫСТРЕЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

Продукты выстрела – многокомпонентная смесь, в которой могут присутствовать неорганические и органические составляющие: Zn, Pb, Cu, Ba, Fe, Ni, Sn, Al, Sb и дифениламин. Наиболее важными компонентами-маркерами в продуктах выстрела, при проведении криминалистической экспертизы, по-нашему мнению являются Pb, Cu, Zn, Sb и дифениламин, т.к. по их содержанию можно определить вид капсульного состава (оржавляющий, неоржавляющий), определить вид пороха (дымный, бездымный), а также тип пули (оболочечная, свинцовая). Дифениламин, Pb, Cu, Zn, Sb традиционно определяют хроматографическими и спектральными методами. В последние годы наиболее востребованным и популярным методом химического анализа является метод инверсионной вольтамперометрии, который позволяет проводить определение токсичных металлов в пищевых и биологических объектах, биологически активных добавках, косметике, водных объектах, а также в атмосфере воздуха промышленных зон и населенных пунктов. В тоже время, метод ИВ в экспертно-криминалистических подразделениях не применяется при исследовании продуктов выстрела, хотя принципиальных ограничений нет. Для изучения возможности использования метода ИВ при определении Pb, Cu, Zn, Sb и дифениламина провели исследования с целью выбора рабочих условий.

Исходя, из требований к безопасности проводимых исследований и отказа использования металлической ртути в ИВ анализе применяли безртутные электроды: графитовый электрод модифицированный солью висмута, серебряный электрод модифицированный солями арилдиазоний тозилатами и стеклоуглеродный электрод.

3.1 Вольтамперометрическое определение свинца, цинка, меди на модифицированном электроде

Вольтамперометрический метод основан на восприимчивости свинца, цинка, меди, осаждаются на индикаторном графитовом электроде, модифицированном солью висмута, при определенном потенциале относительно ХСЭ, характерным для каждого элемента с последующим электрохимическим растворением. Максимальный анодный пик цинка, свинца, меди, прямо пропорционально зависит от концентрации данных элементов.

Индикаторный электрод для вольтамперометрического определения свинца, цинка, меди готовили путем нанесения на графитовую подложку соли Вi (III) различной концентрации (10 – 250 мг/дм³) в результате электролиза при потенциале от -1,2В до -0,5В в течение 10 – 500 секунд. Полученный индикаторный электрод ополаскивали бидистиллированной водой, погружали в фоновый раствор и проводили вольтамперометрическое измерение свинца, цинка, меди. Наиболее устойчивые и воспроизводимые аналитические сигналы цинка, свинца, меди получены на графитовом электроде, покрытом солью Вi (III) концентрации 100 мг/дм³ при времени электролиза 150 секунд и потенциале электролиза -1,0В (рис. №3.1-3.3).

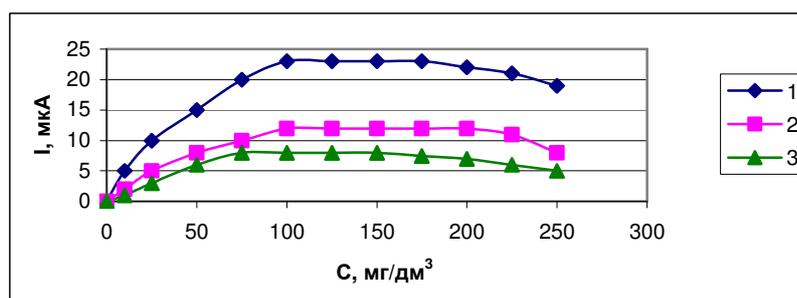


Рис. 3.1 Влияние концентрации Вi (III) на величину аналитических сигналов Zn²⁺ (1), Pb²⁺ (2), Cu²⁺ (3).

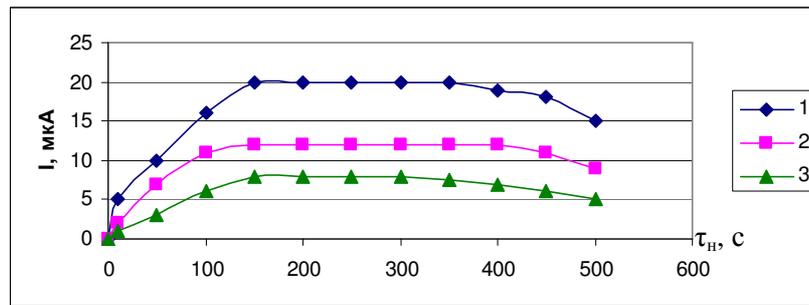


Рис. 3.2 Влияние времени электролиза при нанесении Bi (III) на величину аналитических сигналов Zn^{2+} (1), Pb^{2+} (2), Cu^{2+} (3).

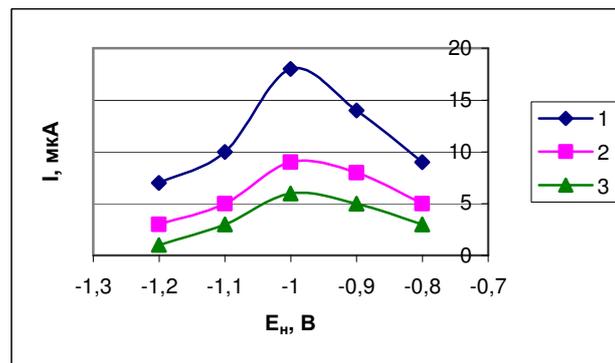


Рис. 3.3 Влияние потенциала электролиза при нанесении Bi (III) на величину аналитических сигналов Zn^{2+} (1), Pb^{2+} (2), Cu^{2+} (3).

Для совместного вольтамперометрического определения Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} проведены исследования на модельных растворах по выбору рабочих условий (фоновый электролит, потенциал и время накопления). В качестве фоновых растворов были использованы: 0,1 М соляная кислота, 0,4 М винная кислота и ацетатный буфер с рН 5. Указанные фоновые электролиты и концентрации были подобраны по литературным данным.

Градуировочные зависимости силы тока (I , мкА) от концентрации (C , мг/дм³) для Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} представлены на рис. №3.4-3.6. Из рисунков видно, что линейные диапазоны концентраций и максимальные аналитические сигналы получены с применением раствора ацетатного буфера с рН 5. В последующей работе в качестве фонового раствора применяли раствор ацетатного буфера с рН 5.

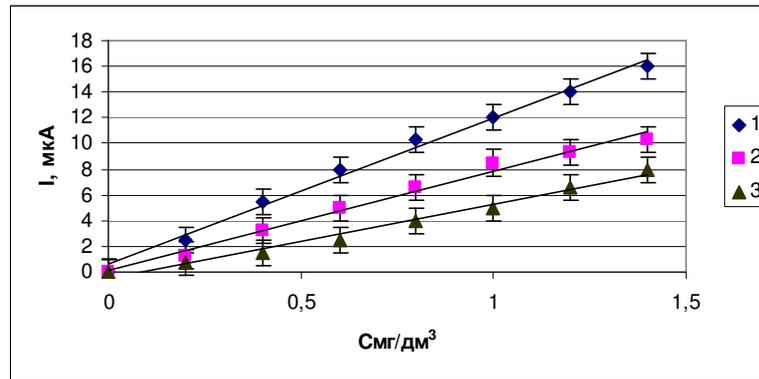


Рис.3.4 Влияние природы электролита на градуировочную зависимость Pb^{2+} : 1– ацетатный буфер с pH 5; 2– 0,4 М винная кислота; 3 – 0,1 М соляная кислота.

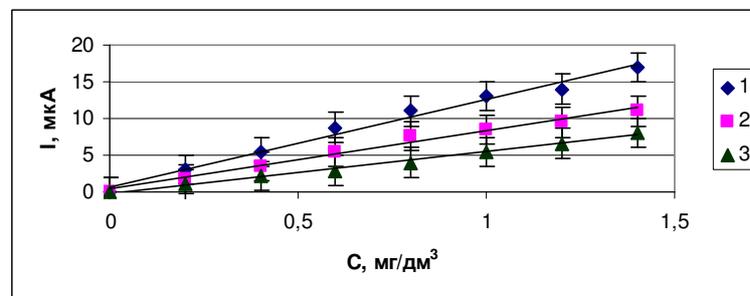


Рис.3.5 Влияние природы электролита на градуировочную зависимость Cu^{2+} на различных фоновых электролитах: 1 – ацетатный буфер с pH 5; 2 – 0,4 М винная кислота; 3 – 0,1 М соляная кислота.

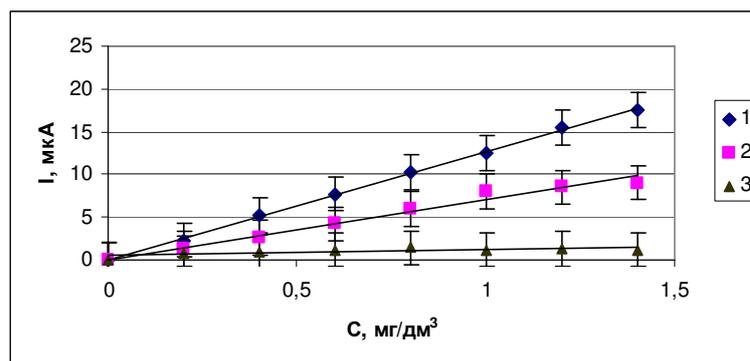


Рис. 3.6 Влияние природы электролита на градуировочную зависимость Zn^{2+} на различных фоновых электролитах: 1 – ацетатный буфер с pH 5; 2 – 0,4 М винная кислота; 3 – 0,1 М соляная кислота.

Также исследовали влияние потенциала накопления (E_n , В) и времени накопления ионов (τ_n , с) на величину аналитического сигнала (I , мкА) Pb^{2+} ,

Cu^{2+} , Zn^{2+} на висмутовом графитом электроде, которые представлены на рис. 3.7 и 3.8. Потенциал и время накопления варьировали в диапазонах -1,8 В до -0,6 В, и от 0 с до 250 с, соответственно.

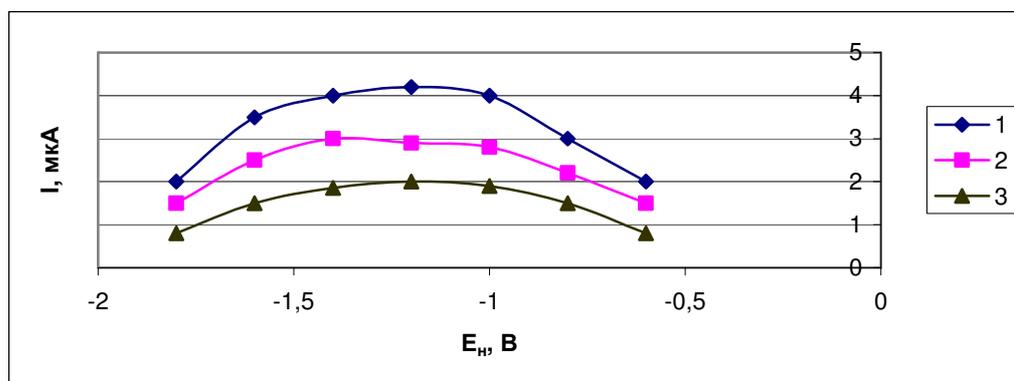


Рис. 3.7 Влияние потенциала накопления (E_n , В) на величину аналитических сигналов Zn^{2+} (1), Pb^{2+} (2), Cu^{2+} (3) на висмутовом графитом электроде.

Фон – раствор ацетатного буфера с $\text{pH} = 5$, $\tau_n = 150$ с,

$C(\text{Pb}^{2+}) = 0,02$ мг/дм³, $C(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$ мг/дм³, $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,01$ мг/дм³.

Из рисунка 3.7 видно, что при потенциале накопления в интервале от -1,0 В до -1,4 В, наблюдаются прямолинейные участки, в которых аналитические сигналы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} наивысшие и эти диапазоны совпадают, что показывает возможность Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} определять совместно. Исходя из полученных зависимостей, для последующих экспериментов был подобран потенциал накопления $E_n = -1,2$ В.

Увеличение времени накопления более 150 с не эффективно (рисунок 3.8), т.к. вольтамперные кривые тока пика Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} от времени накопления выходят на предел.

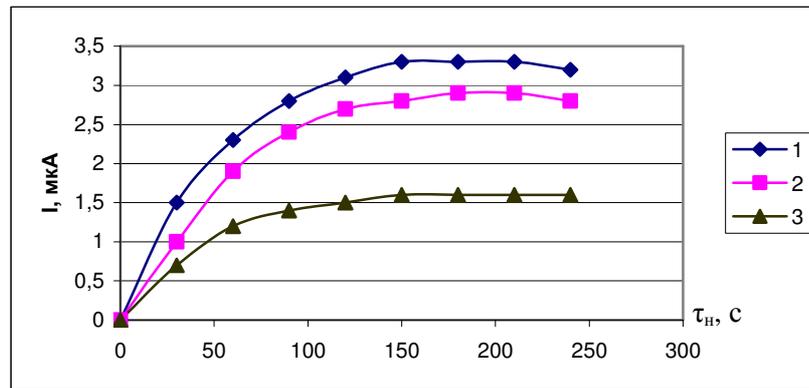


Рис. 3.8 Влияние времени накопления на величину аналитических сигналов Zn^{2+} (1), Pb^{2+} (2), Cu^{2+} (3) на висмутовом графитом электроде.

Фон – раствор ацетатного буфера с $pH = 5$, $\tau_n = 150$ с, $C(Pb^{2+})=0,02$ мг/дм³, $C(Zn^{2+})=0,01$ мг/дм³, $C(Cu^{2+})=0,01$ мг/дм³.

В подобранных рабочих условиях была получена вольтамперограмма Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} на висмутовом графитом электроде, представленная на рис. 3.9.

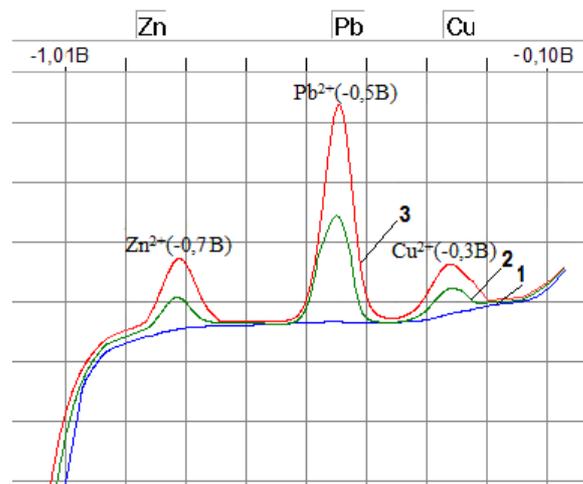


Рис. 3.9 – Вольтамперограмма Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} на висмутовом графитом электроде. 1 – фон раствор ацетатного буфера с $pH = 5$.
 2 – $C(Zn^{2+})=0,01$ мг/дм³, $C(Pb^{2+})=0,02$ мг/дм³, $C(Cu^{2+})=0,01$ мг/дм³.
 3 – $C(Zn^{2+})=0,02$ мг/дм³, $C(Pb^{2+})=0,04$ мг/дм³, $C(Cu^{2+})=0,02$ мг/дм³.

Из рис. 3.9, график 2 видно, что на вольтамперограмме наблюдаются три хорошо выраженных аналитических сигнала. Пики тока при потенциалах $E_{п}=-0,7$ В, $E_{п}=-0,5$ В и $E_{п}=-0,3$ В соответствуют аналитическим сигналам Zn^{2+} ,

Pb^{2+} и Cu^{2+} , соответственно. При введении добавки АС цинка, меди, свинца токи пиков элементов возрастают пропорционально введенным концентрациям (рис. 3.9, график 3), что подтверждает возможность количественной оценки цинка, меди и свинца.

В соответствии с полученными результатами нами выбраны рабочие условия совместного вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди на висмутовом электроде (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Рабочие условия ВА-определения цинка, свинца, меди

Параметры измерения	Значения параметров		
	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Используемая система	2-х электродная		
Электрод - индикаторный	ВГЭ		
Электрод - сравнения	ХСЭ		
Фоновый электролит	раствор ацетатного буфера рН 5		
Удаление кислорода	продувка N_2		
Потенциал накопления (E_n), В	-1,2		
Диапазон развертки потенциалов (E_p), В	-1,01 до -0,10		
Скорость развертки (w), мВ/с	40		
Вид развертки	Ступенчатая		
Потенциал пика (E_p), В	(-0,7±0,1)	(-0,5 ±0,1)	(-0,3 ±0,1)

Методика вольтамперометрического определения цинка, свинца, меди на графитовом электроде, покрытым солью $Bi(III)$, заключается в совместном накоплении Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} при потенциале $E_n = -1,2V$ относительно хлорсеребряного электрода в течение 150 с, в фоновом растворе ацетатного буферного раствора с рН 5 и удалением кислорода из фона продувкой азотом, с дальнейшим фиксированием анодных пиков по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала от -1,01 В до -0,10 В.

Определение концентраций цинка, свинца, меди проводят по высоте сигналов в диапазоне потенциалов для цинка $(-0,7 \pm 0,1)\text{В}$, для свинца $(-0,5 \pm 0,1)\text{В}$ и для меди $(-0,3 \pm 0,1)\text{В}$ с помощью метода добавок аттестованных смесей.

3.2 Вольтамперометрическое определение сурьмы на органо-модифицированном электроде

Вольтамперометрическое определение сурьмы основано на способности сурьмы электрохимически осаждаться из анализируемого раствора на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока, с последующим растворением в процессе анодной развертки при потенциале, характерным для сурьмы. Фиксируемый на вольтамперограмме пик сурьмы пропорционален его концентрации.

Нами предложен в качестве индикаторного электрода для вольтамперометрического определения сурьмы серебряный электрод, на поверхность которого наносили модификатор $(0,1-1,0\text{ммоль/дм}^3)$ в результате электролиза при потенциале от $-0,1\text{В}$ от $0,1\text{В}$ в течение 3 – 60 секунд. Полученный индикаторный электрод ополаскивали бидистиллированной водой, погружали в фоновый раствор и проводили вольтамперометрическое определение сурьмы. В качестве модификатора использовали соли арилдиазония тозилата $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$ с группами в качестве заместителей: карбокси - $(\text{MAgЭ} - \text{COOH})$, amino - $(\text{MAgЭ} - \text{NH}_2)$ и нитро - $(\text{MAgЭ} - \text{NO}_2)$. Наиболее устойчивые и воспроизводимые аналитические сигналы сурьмы получены на серебряном электроде, модифицированном солями арилдиазония тозилатов концентрацией $0,2\text{ ммоль/дм}^3$ при времени электролиза 10 секунд и потенциале электролиза $0,0\text{В}$ (рис. №3.10-3.12). 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.

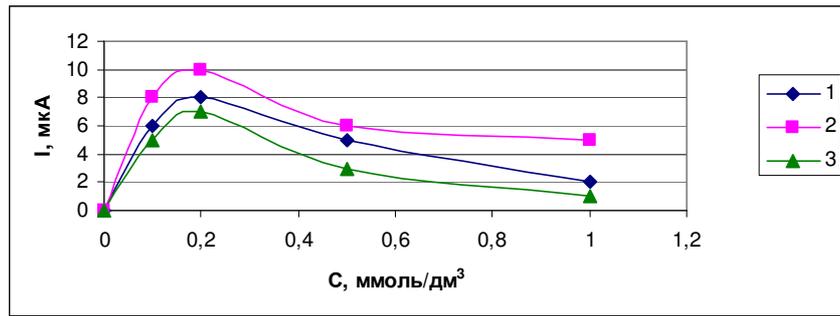


Рис. 3.10 Влияние концентрации соли арилдиазония тозилата на величину аналитического сигнала Sb^{3+} в фоновом электролите 0,25М HCl: МАgЭ – COOH (1), МАgЭ-NH₂ (2), МАgЭ-NO₂ (3).

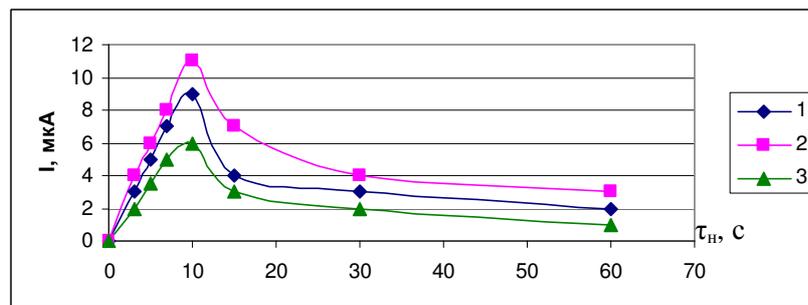


Рис. 3.11 Влияние времени электролиза при модифицировании солью арилдиазония тозилата на величину аналитического сигнала Sb^{3+} в фоновом электролите 0,25М HCl: МАgЭ – COOH (1), МАgЭ-NH₂ (2), МАgЭ-NO₂ (3).

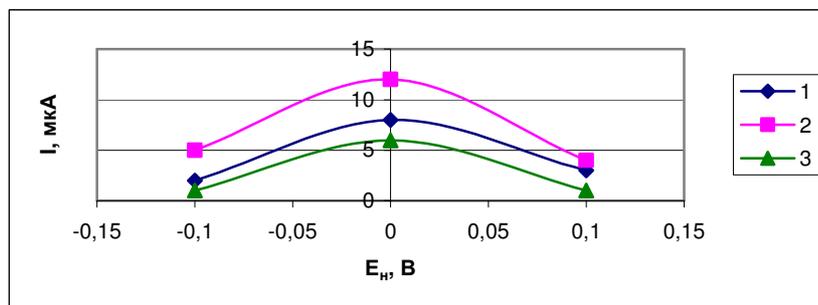


Рис. 3.12 Влияние потенциала электролиза при модифицировании солью арилдиазония тозилата на величину аналитического сигнала Sb^{3+} в фоновом электролите 0,25М HCl: МАgЭ – COOH (1), МАgЭ-NH₂ (2), МАgЭ-NO₂ (3).

Электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя, сохраняет свою неизменность в работе в течение 3 суток и стабилен при выдерживании в бидистиллированной воде. По окончании срока службы электрода возможна повторная модификация, сняв слой модификатора, зачистив поверхность электрода фильтровальной бумагой.

Нами было изучено ВА-поведение сурьмы на серебряных электродах модифицированных арилдиазоний тозилатами $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$ (где Ar: p- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; p- $\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4$; p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$). На рис.3.13 показаны зависимости тока пика (I_p , мкА) от концентрации Sb^{3+} (C , мг/дм³) на различных типах электродов.

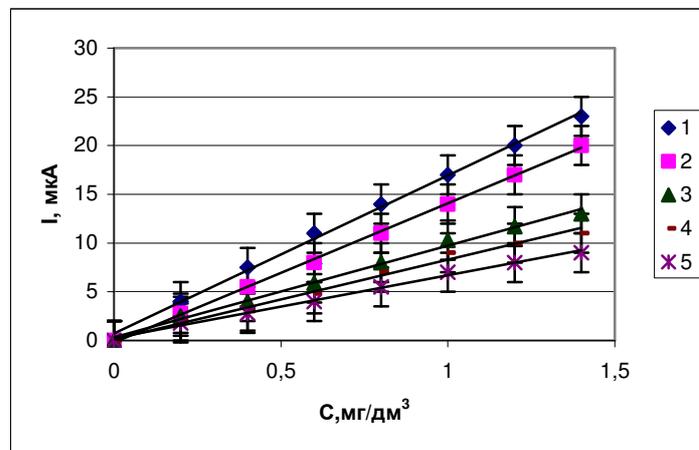


Рис.3.13 Зависимость величины аналитического сигнала Sb^{3+} от концентрации на различных типах электродов в фоновом электролите 0,25M HCl: 1 – МАгЭ – NH_2 , 2 – РПЭ, 3 – МАгЭ – NO_2 , 4 – АгЭ, 5 – МАгЭ – COOH .

При сравнении градуировочной зависимости аналитических сигналов сурьмы, полученных на электродах, которые были модифицированы солями арилдиазоний тозилата со следующими группами заместителей: амино – NH_2 , карбокси – COOH , и нитро – NO_2 , нанесенных на серебряную подложку (МАгЭ), а также на РПЭ, видно, что наиболее высокой чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с

аминогруппой в качестве заместителя, немаловажно, что данный электрод исключает применение токсичной металлической ртути.

В дальнейшей работе, для определения сурьмы, нами использован электрод, модифицированный солью арилдиазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, закрепленный на серебряном электроде ($\text{MAg}\ominus\text{-NH}_2$).

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

Из литературных источников известно, что сурьма определяется в кислых фоновых растворах, поэтому были использованы электролиты с различным катионно-анионным составом и рН. При вольтамперометрическом определении сурьмы применяли фоновые электролиты: 0,25 М раствор соляной кислоты, 0,1 М раствор щавелевой кислоты, 0,1 М раствор лимонной кислоты.

Градуировочная зависимость тока пика (I , мкА) от концентрации (C , мг/дм³) сурьмы на различных фоновых электролитах представлена на рис.3.14.

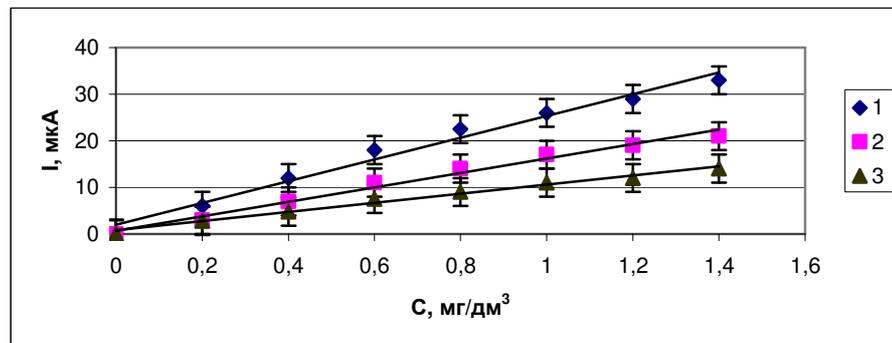


Рис.3.14 Влияние природы фонового электролита на градуировочную зависимость сурьмы: 1 – 0,25М HCl, 2 – 0,1М C₂H₂O₄, 3 – 0,1М C₆H₈O₇.

Из рис.3.14 видно, лучшая чувствительность аналитического сигнала сурьмы получена на фоне 0,25М HCl, меньшая – на фонах 0,1М C₂H₂O₄ и 0,1М C₆H₈O₇. Поэтому последующие исследования проводились с использованием 0,25М HCl.

На МАgЭ – NH₂ была изучена кинетика накопления сурьмы на ОМЭ. На рис.3.15 и рис.3.16 показаны зависимости тока пика сурьмы от потенциала накопления (E_n , В) и времени накопления (τ_n , с). Чтобы выделение сурьмы проходило максимально полно и без мешающего воздействия посторонних примесей, необходимо правильно выбрать потенциал накопления. Потенциал накопления изменяли в области от -1,4 В до -0,8 В. Время накопления изменяли от 0 с до 80 с.

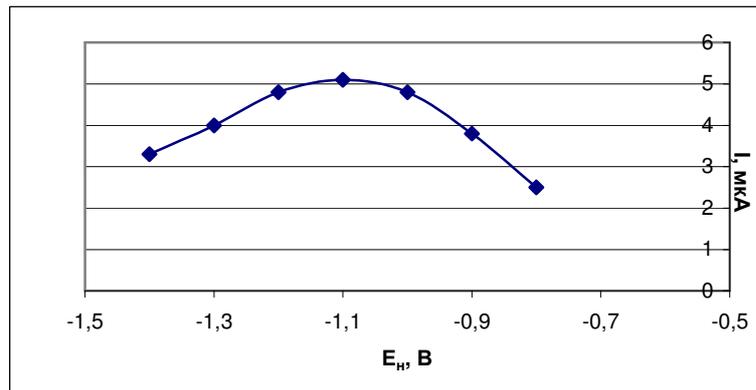


Рис. 3.15 Зависимость величины аналитического сигнала Sb^{3+} от потенциала накопления на ОМЭ. Условия: 0,25М НСl, $\tau_n = 50$ с, $C(Sb^{3+}) = 0,01$ мг/дм³.

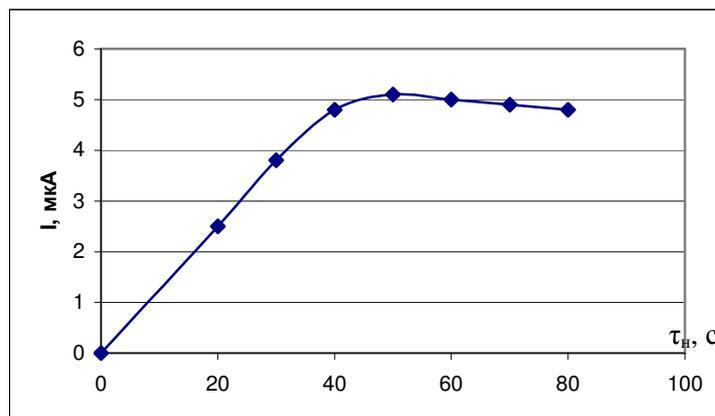


Рис. 3.16 Зависимость величины аналитического сигнала Sb^{3+} от времени накопления на ОМЭ. Условия: 0,25М НСl, $E_n = -1,1$ В, $C(Sb^{3+}) = 0,01$ мг/дм³.

Из рис 3.15 видно, что диапазон предельного тока сурьмы находится в области потенциала накопления от -1,2 В до -1,0 В. В последующих

экспериментах был выбран потенциал накопления $E_H = -1,1$ В, находящийся в этой области.

Время накопления (τ_H) зависит от концентрации сурьмы в растворе: чем меньше концентрация, тем больше понадобится τ_H для получения хорошо измеряемого аналитического сигнала сурьмы. Из рис 3.16 видно, что зависимость $I = f(\tau_H)$ является прямолинейной при времени накопления до 50 с, а при времени накопления τ_H больше 50 с высота аналитического сигнала не увеличивается, возможно, это сопряжено с гидролизом и другими осложнениями, либо с истощением раствора. Таким образом, было выбрано время накопления (τ_H) равное 50 с.

При регистрации аналитического сигнала сурьмы рабочей скоростью изменения потенциала является 30 – 40 мВ/с, позволяющая регистрировать хорошо воспроизводимый пик восстановления с высокой разрешающей способностью.

В подобранных рабочих условиях получена вольтамперограмма сурьмы на МАгЭ- NH₂.



Рис. 3.17 Вольтамперограмма Sb^{3+} на МАгЭ- NH₂

1 – фоновый электролит 0,25М HCl; 2 – $Sb^{3+} = 0,01$ мг/дм³; 3 – $Sb^{3+} = 0,02$ мг/дм³

На основании полученных результатов нами выбраны рабочие условия ВА-определения сурьмы на ОМЭ (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Рабочие условия ВА-определения сурьмы

Параметры измерения	Значения параметров
	Sb^{3+}
Используемая система	2-х электродная
Электрод - индикаторный	ОМЭ
Электрод -сравнения	ХСЭ
Фоновый электролит	0,25М HCl
Удаление кислорода	продувка N_2
Потенциал накопления (E_n), В	-1,1
Диапазон развертки потенциалов (E_p), В	-0,45 до 0,07
Скорость развертки (w), мВ/с	30-40
Вид развертки	Ступенчатая
Потенциал пика (E_p), В	(-0,05±0,05)

Методика вольтамперометрического определения сурьмы на МАгЭ- NH_2 основана на накоплении Sb^{3+} при потенциале $E_n=-1,1$ В относительно ХСЭ в течение 50 с в фоновом растворе 0,25М HCl, с удалением кислорода из фона продувкой азотом, с дальнейшим фиксированием анодного пика по потенциалу в режиме ступенчатого изменения потенциалов (-0,45÷0,07) В. Определяли концентрацию сурьмы по высоте сигнала в диапазоне потенциала пика (-0,05±0,05)В, применяя метод добавок аттестованной смеси.

3.3 Вольтамперометрическое определение дифениламина на стеклоуглеродном электроде

Вольтамперометрическое определение дифениламина построено на проведении электродного процесса адсорбционного накопления дифениламина на поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода

с последующим электрохимическим растворением (окислением) и фиксированием пика дифениламина при специфичном потенциале, характерным для дифениламина.

Стеклоуглеродный электрод (СУЭ) использовали в роли индикаторного электрода. Использование такого электрода объясняется его высокой электрохимической и химической устойчивостью, большой областью рабочих потенциалов, и несложным обновлением поверхности. В последние годы лучшим электродным материалом в электрохимии является стеклоуглерод. Бывают несколько видов стеклоуглерода, которые выпускаются в разных странах. К преимуществам стеклоуглеродного электрода можно отнести: безпористость, высокую твердость, повышенную химическую устойчивость в агрессивных средах. Стеклоуглеродные электроды бывают из различных марок, отличающиеся электрохимическими свойствами: по диапазону рабочих потенциалов, значениям остаточного тока.

Наиболее лучшие характеристиками с данными параметрами имеет стеклоуглерод. Положительной стороной стеклоуглеродного электрода является то, что такие электроды изготавливаются в промышленных масштабах, что не будет требовать собственных усилий по изготовлению электродов от исследователей [102].

Для вольтамперометрического определения дифениламина проведены эксперименты по выбору рабочих условий на модельных растворах (фоновый электролит, скорость развертки, время и потенциал накопления). В качестве фоновых электролитов использовали растворы 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4), 0,1 М натрий виннокислый ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$). Указанные фоновые электролиты и концентрации были подобраны по литературным данным.

Градуировочная зависимость тока пика (I , мкА) от концентрации (C , мг/дм³) дифениламина представлена на рис.3.18, на фоновых электролитах 0,1М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ и 0,1М Na_2HPO_4 .

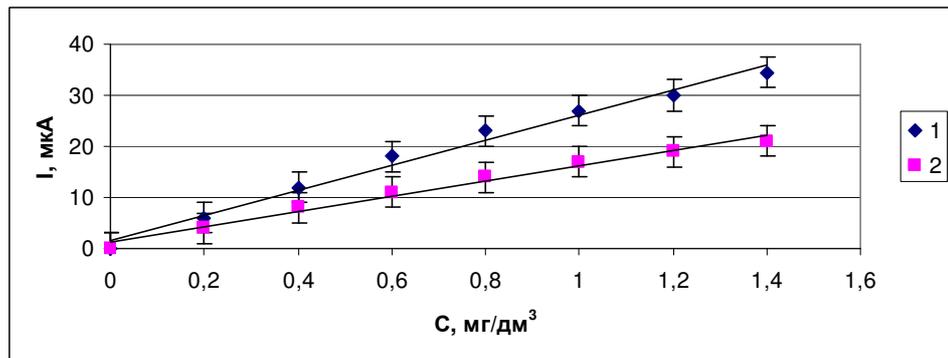


Рис.3.18 Градуировочная зависимость дифениламина на СУЭ. Условия:

$E_n = -0,1$ В; $\tau_n = 20$ с; 1- $0,1$ М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, 2- $0,1$ М Na_2HPO_4 .

Как видно из рис.3.18 наибольшие значения пика дифениламина получены на фоне $0,1$ М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, поэтому последующие эксперименты проводились с использованием $0,1$ М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$.

На стеклоуглеродном электроде была изучена кинетика накопления определяемого вещества. На рис.3.19 и рис.3.20 представлены зависимости тока пика дифениламина (I , мкА) от потенциала накопления (E_n , В) и времени накопления (τ_n , с). Потенциал накопления меняли в области ($-0,3 \div 0,3$)В, а время накопления меняли ($0 \div 70$)с.

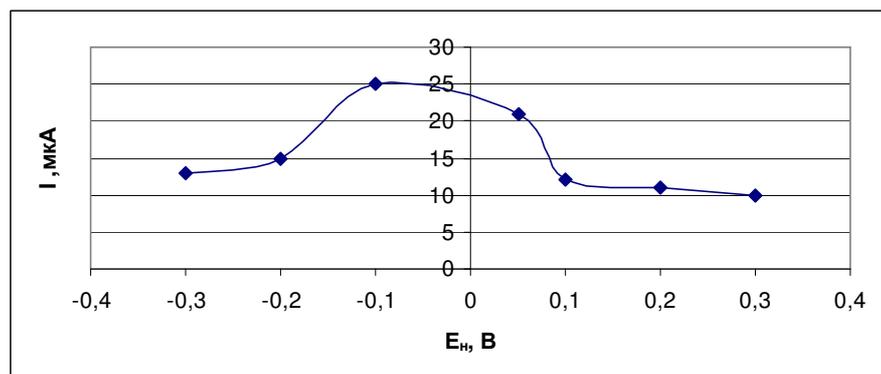


Рис. 3.19 Зависимость величины аналитического сигнала дифениламина от

потенциала накопления. Условия: $0,1$ М $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, $\tau_n = 20$ с,

$C(\text{дифениламина}) = 0,01$ мг/дм³.

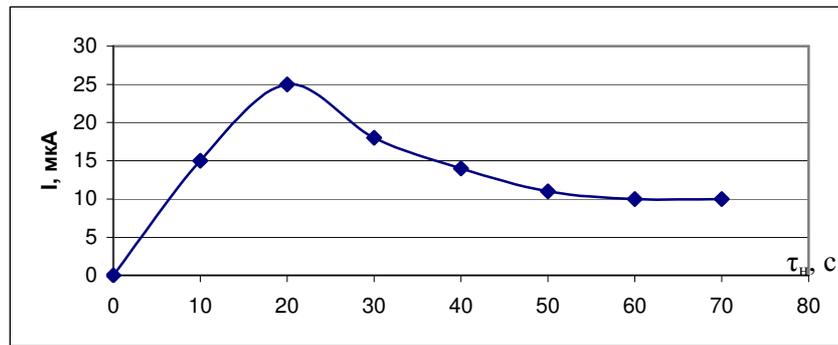


Рис. 3.20 Зависимость величины аналитического сигнала дифениламина от времени накопления. Условия: $0,1\text{M NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, $E_n = -0,1\text{В}$, $C(\text{дифениламина}) = 0,01 \text{ мг/дм}^3$.

На рис. 3.19 показано, что область предельного тока дифениламина лежит в области потенциалов $(-0,1 \text{ В} \div 0,1)\text{В}$. При проведении дальнейших экспериментов был выбран потенциал накопления $E_n = -0,1 \text{ В}$, который лежит в этом интервале.

Подбор времени накопления (τ_n) зависит от содержания дифениламина в растворе – чем слабее концентрация, тем требуется больше времени накопления (τ_n) для получения четкого пика дифениламина. На рис. 3.20 видно, что максимальный аналитический сигнал получен при времени накопления (τ_n) 20 с.

Выбранная скорость развертки потенциалов равна 20 мВ/с. При более высокой скорости развертки потенциалов чувствительность определения увеличивается минимально, и форма пика дифениламина искажается. Выбранные значения потенциала накопления (E_n) и времени накопления (τ_n) допускают фиксировать хорошо воспроизводимые аналитические сигналы дифениламина с четко выраженным максимумом.

В выбранных рабочих условиях, позволяющие получить максимальный аналитический сигнал дифениламина, получена вольтамперограмма рис. 3.21.

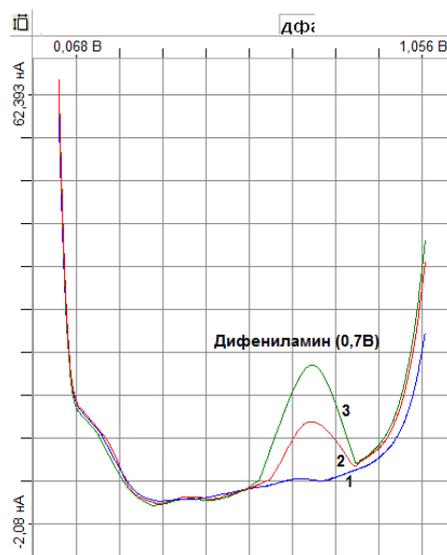


Рис. 3.21 Вольтамперограмма дифениламина на СУЭ
 Условия: $E_n = -0,1\text{В}$, $\tau_n = 20\text{ с}$. 1–фон $0,1\text{М NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$;
 2–дифениламин $=0,01\text{мг/дм}^3$; 3– дифениламин $= 0,02\text{мг/дм}^3$.

На основании полученных результатов нами выбраны рабочие условия ВА-определения дифениламина на СУЭ (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Рабочие условия ВА-определения дифениламина

Параметры измерения	Значения параметров
	Дифениламин
Используемая система	2-х электродная
Электрод - индикаторный	СУЭ
Электрод - сравнения	ХСЭ
Фон	$0,1\text{М NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
Удаление кислорода	Продувка N_2
Потенциал накопления (E_n), В	-0,1
Диапазон развертки потенциалов (E_p), В	0,0 до 1,1
Скорость развертки (w), мВ/с	20
Вид развертки	Ступенчатая
Потенциал пика (E_p), В	$(0,7 \pm 0,05)$

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 – 0,1 М раствора натрия кислого виннокислого $NaC_4H_5O_6$, с пропусканьем 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. Концентрацию дифениламина определяли методом стандартной добавки, измеряя высоты пиков дифениламина в пробе и в пробе с добавкой при потенциале $(0,7 \pm 0,05)$ В.

Таким образом, на модельных растворах была показана возможность определения металлов: свинца, цинка, меди и сурьмы на безртутных электродах и впервые получен аналитический сигнал дифениламина методом ИВ.

3.4 Оценка предела обнаружения определяемых компонентов-маркеров продуктов выстрела

Для оценки возможности применения аналитического метода при определении микроколичеств вещества необходимо знать: предел обнаружения (C_{min}) – минимальное содержание вещества, которое может быть обнаружено данной методикой с заданной доверительной вероятностью, а также нижнюю границу содержания определяемого компонента (C_n) – наименьшее содержание определяемого компонента, которое может быть определено по данной методике с СКО меньше 0,33 и ограничивает диапазон определяемых содержаний [103, 104]. Предел обнаружения характеризуется численной величиной коэффициента чувствительности (K_s), представляющий собой производную силы тока, определяемого компонента концентрации. В случае, когда градуировочная зависимость функции $y=kx+b$ линейна, коэффициенты чувствительности определяются тангенсом угла наклона линейной функции градуировочной прямой. Чем больше значение коэффициента чувствительности, тем меньшие

количества вещества соответствуют одному и тому же значению аналитического сигнала и тем больше, при одинаковых условиях, чувствительность методики в целом.

Предел обнаружения (C_{\min}) находят по формуле (3.1):

$$C_{\min} = \frac{3S_0}{K_s}, \quad (3.1)$$

где, S_0 – уровень шума или стандартное отклонение фонового сигнала;
 K_s – коэффициент чувствительности.

Как видно из формулы (3.1), предел обнаружения будет определяться не только коэффициентом чувствительности, но и величиной стандартного отклонения фонового сигнала, т.е. зависит от точности получения пиков определяемых веществ.

Нижняя граница определяемых содержаний определяется следующим образом: вычисляют $Sr(C)$ при различных концентрациях, по данным значениям строят экспериментальную зависимость относительно стандартного отклонения $Sr(C)$ от концентрации (C) (имеющую вид кривой, рис. 3.22-3.26), и находят концентрацию при которой величины $Sr(C)$ становятся меньше, чем 0,33 (заданное предельное значение относительного стандартного отклонения).

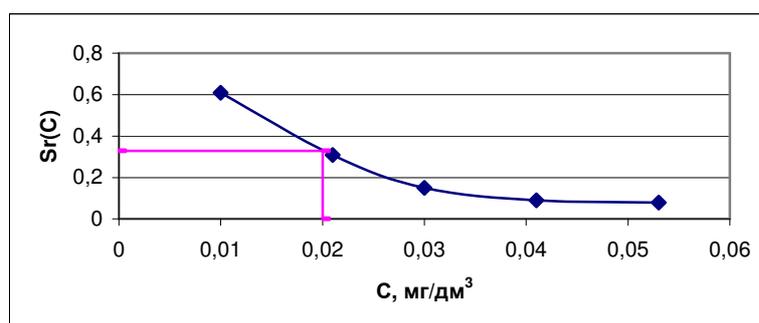


Рис. 3.22 Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания цинка. Фон – ацетатный буферный раствор pH 5; $E_H = -1,2V$, $w = 40$ мВ/с, висмутовый электрод.

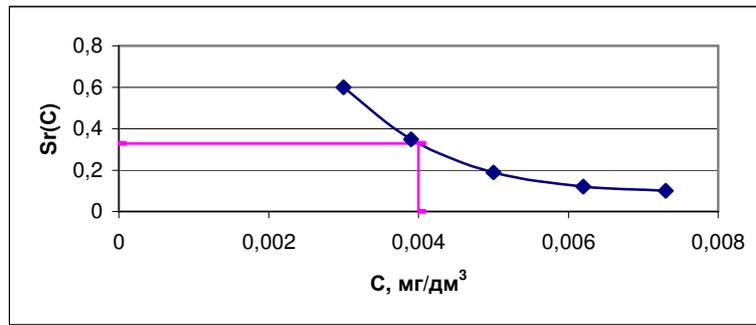


Рис. 3.23 Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания свинца. Фон – ацетатный буферный раствор pH 5; $E_H = -1,2V$, $w = 40$ мВ/с, висмутовый электрод.

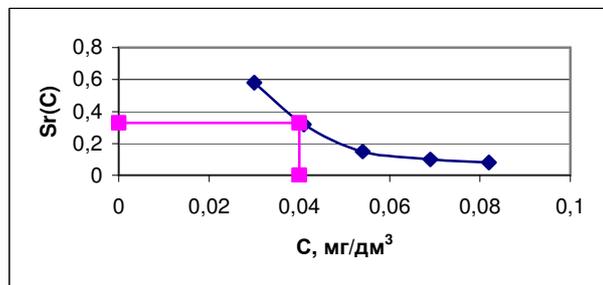


Рис. 3.24 Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания меди. Фон – ацетатный буферный раствор pH 5; $E_H = -1,2V$, $w = 40$ мВ/с, висмутовый электрод.

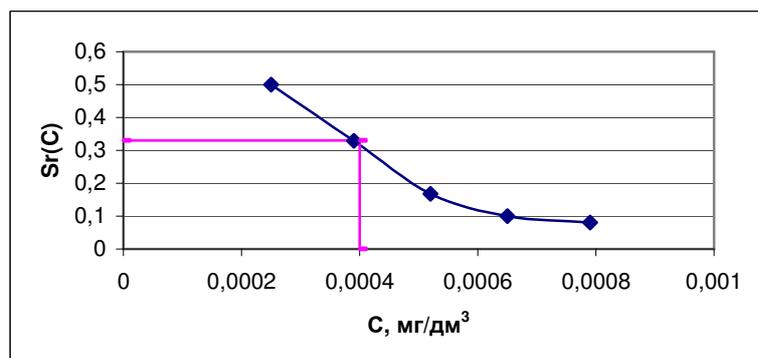


Рис. 3.25 Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания сурьмы на фоне 0,25М HCl; $E_H = -1,1$ В, $w = 40$ мВ/с (ОМЭ).

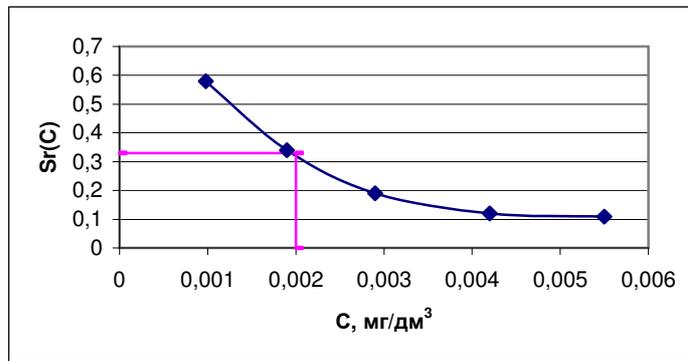


Рис. 3.26 Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания дифениламина на фоне $0,1\text{M NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$; $E_{\text{H}}=-0,1\text{В}$, $w=20\text{ мВ/с}$ (СУЭ).

Таблица 3.4

Нижние границы определяемых содержаний и пределы обнаружения цинка, свинца, меди, сурьмы, дифениламина ($n=5$, $p=0,95$)

Определяемый компонент	C_{H} , мг/дм ³ ($Sr = 0,33$)	C_{min} , мг/дм ³
Цинк	0,02	0,01
Свинец	0,004	0,002
Медь	0,04	0,02
Сурьма	0,0004	0,0002
Дифениламин	0,002	0,001

ГЛАВА 4 ПРОБОПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

При производстве выстрела из огнестрельного оружия вместе с пулей выходит пороховая струя газа, содержащая вещества, полученные в результате горения порохового заряда, капсюльного состава и металлы, полученные в результате контакта поверхности снаряда и ствола оружия, а также частицы несгоревшего пороха, которые отлагаются на различных объектах: на преграде, на руках и одежде стрелявшего человека, на предметах вещной обстановки и т.д. В зависимости от вопросов, поставленных перед экспертом, на анализ могут быть предоставлены: смывы с рук или с предметов окружающей обстановки, а также одежда стрелявшего человека, либо предметы (материалы), содержащие пулевое повреждение. Таким образом, на экспертизу поступают материалы, содержащие пулевое повреждение, или марлевые (ватные) тампоны со смывами, содержащие продукты выстрела. Определению компонентов-маркеров в продуктах выстрела, предшествует этап пробоподготовки, который занимает около 60 % от времени анализа и вносит более 60 % общей погрешности. Улучшение методов пробоподготовки – одна из задач в аналитической химии. На сегодняшний день для анализа продуктов выстрела в различных объектах не существует универсального способа пробоподготовки.

Пробоподготовка – многоступенчатая процедура, целью, которой является перевод определяемого компонента в химическую и физическую форму, подходящую для фиксации аналитического пика с нужными метрологическими характеристиками, при условии, исключения загрязнения пробы, а также исключения потерь.

Одним из важных этапов пробоподготовки является экстракция, заключающаяся в переводе продуктов выстрела с объекта-носителя в раствор. От правильных и точных действий зависит полнота извлечения продуктов выстрела. В свою очередь, на полноту экстракции оказывают влияние: природа растворителя и его чистота, свойства определяемых

элементов, время экстракции, наличие методов физического воздействия – ультразвук, ультрафиолет, изменение температуры и т.д. Растворитель выбирают, обычно, руководствуясь правилом «подобное растворяется в подобном». Учитывая, что продукты выстрела содержат органические и неорганические составляющие, находящиеся в различных химических формах необходима стадия разделения.

4.1 Подготовка проб для вольтамперометрического определения дифениламина

Экстракция дифениламина основана на выделении его из объекта-носителя путем обработки органическим растворителем. На основании физико-химических свойств дифениламина в качестве растворителей использовали следующие реагенты: азотную кислоту 7 %-ный раствор, дистиллированную воду, ацетон, этанол. Для измерения степени извлекающей способности данных растворителей готовили четыре равных по площади плоских объектов с приблизительно одинаковым содержанием на поверхности продуктов выстрела. Эффективность экстракции оценивали путем измерения аналитического сигнала дифениламина. Для подготовки объектов с одинаковым содержанием продуктов выстрела использовали четыре мишени из бязи. В каждую из них под прямым углом совершали по одному выстрелу из пистолета ПМ на расстоянии 10 см. Полученные мишени с зонами отложения продуктов выстрела размечали и вырезали фрагменты как указано в главе 2. Подготовленные фрагменты мишеней оставляли для извлечения дифениламина в указанных выше растворителях. В полученных растворах методом «введено-найдено» определяли содержание дифениламина через 5, 15, 24, 36 часов после экстракции. Полученные результаты представлены на рис. 4.1.

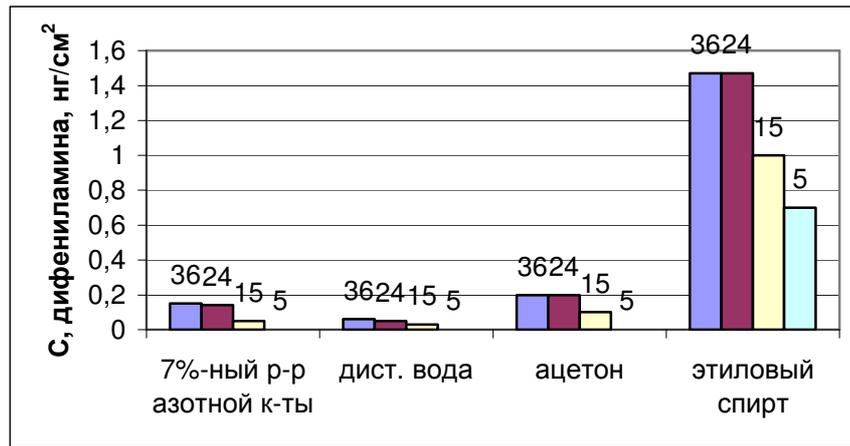


Рис. 4.1 Гистограмма влияние природы растворителя и времени экстракции (ч) на содержание дифениламина (нг/см²).

Как видно из рис. 4.1, этиловый спирт позволяет достаточно эффективно извлекать дифениламин из материала мишени, содержащей продукты выстрела. После экстрагирования дифениламина этиловым спиртом в течение 24 часов извлекается максимальное его количество (извлекается 97%). В тоже время использование 7%-ного раствора азотной кислоты, дистиллированной воды и ацетона вовсе нецелесообразно.

4.2 Подготовка проб для вольтамперометрического определения цинка, свинка, меди и сурьмы

Экстракция цинка, свинка, меди и сурьмы основана на выделении их с объекта-носителя путем обработки неорганическим растворителем. Исходя из литературных данных [2,4,9], в качестве растворителей использовали азотную кислоту различной концентрации: 3, 5, 7, 10%-ные. Для оценки степени извлекающей способности готовили четыре равных по площади плоских объектов с приблизительно одинаковым содержанием на поверхности продуктов выстрела. Эффективность экстракции оценивали путем измерения аналитических сигналов сурьмы, цинка, меди, свинца. Для подготовки объектов с одинаковым содержанием продуктов выстрела использовали четыре мишени из бязи. В каждую из них под прямым углом совершали по одному выстрелу из пистолета ПМ на расстоянии 10 см.

Полученные мишени с зонами отложения продуктов выстрела размечали и вырезали фрагменты как указано в главе 2. Подготовленные фрагменты мишеней оставляли для извлечения сурьмы, цинка, меди, свинца в 3, 5, 7, 10%-ных растворах азотной кислоты. В полученных растворах методом «введено-найдено» определяли содержание сурьмы, цинка, меди, свинца через 5, 15, 24, 36 часов после экстракции. Полученные результаты представлены на рис. 4.2-4.5.

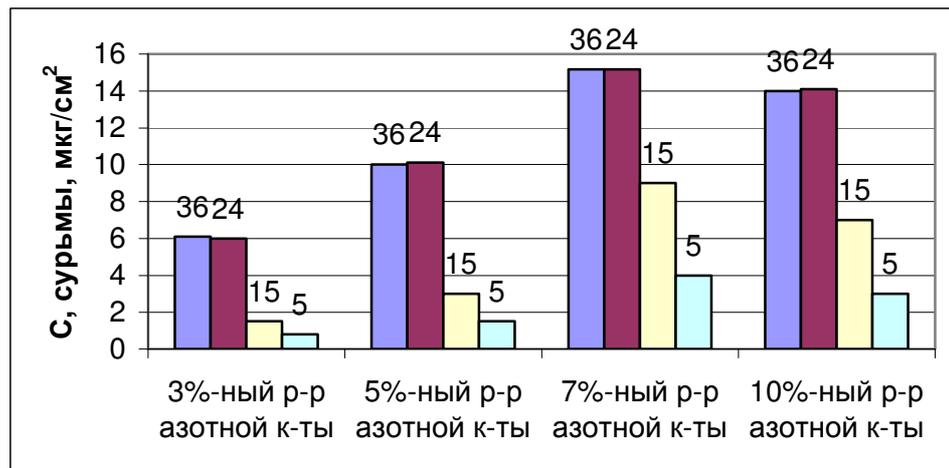


Рис. 4.2 Гистограмма влияние концентрации растворителя и времени экстракции (ч) на содержание сурьмы (мкг/см²).

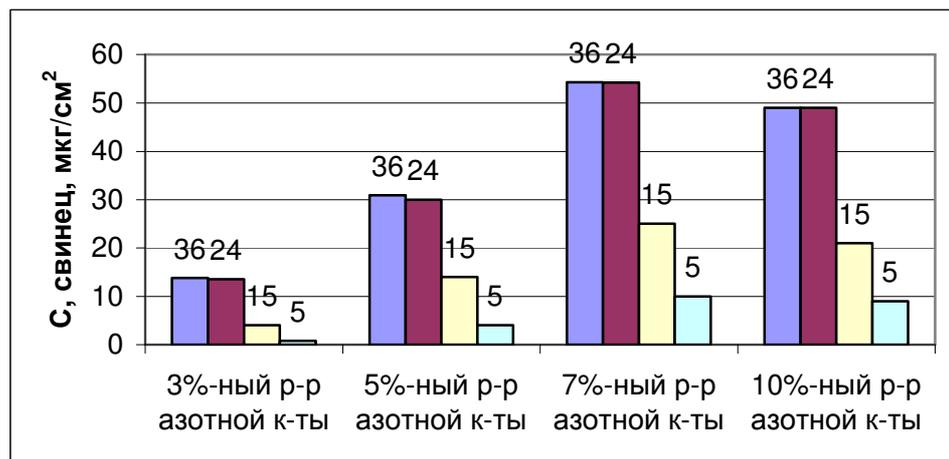


Рис. 4.3 Гистограмма влияние концентрации растворителя и времени экстракции (ч) на содержание свинца (мкг/см²).

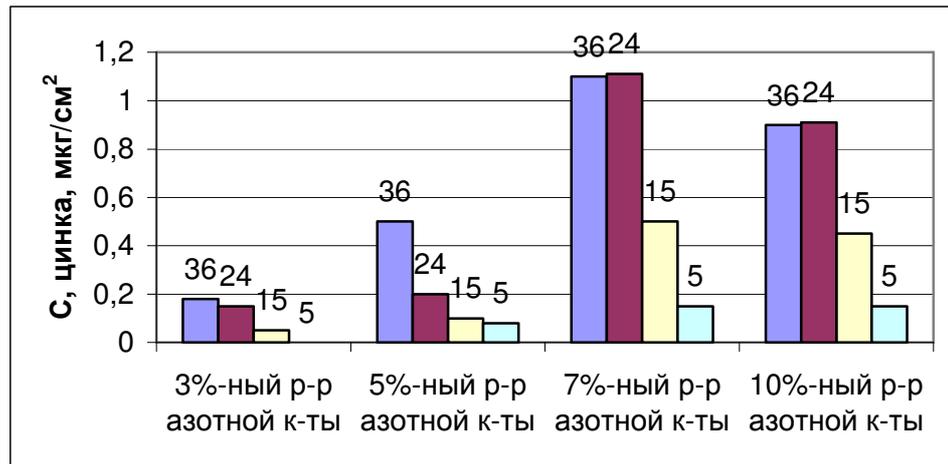


Рис. 4.4 Гистограмма влияние концентрации растворителя и времени экстракции (ч) на содержание цинка (мкг/см²).

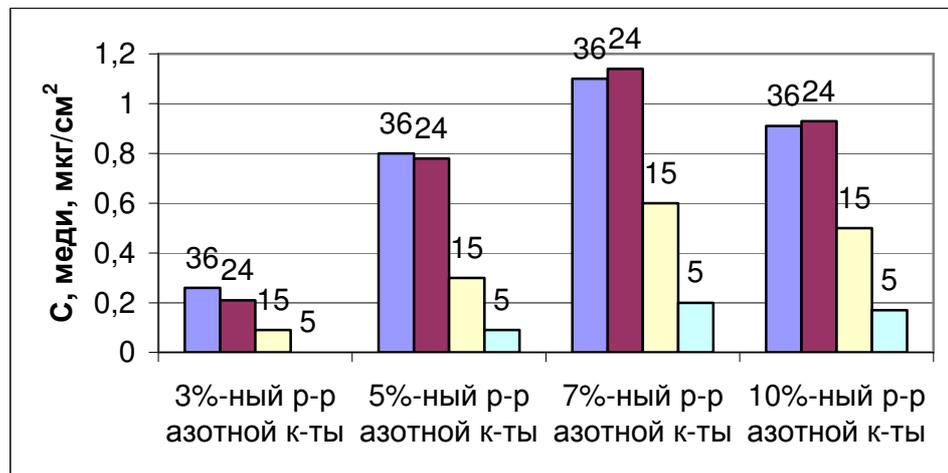


Рис. 4.5 Гистограмма влияние концентрации растворителя и времени экстракции (ч) на содержание меди (мкг/см²).

Из рис. 4.2-4.5 видно, что 7%-ная азотная кислота позволяет достаточно эффективно извлекать сурьму, свинец, цинк, медь из материала мишеней с продуктами выстрела. После экстрагирования данных веществ в течение 24 часов извлекается максимально возможное их количество (извлекается 95%). В тоже время использование 10%-ного и 5%-ного растворов азотной кислоты менее эффективно, извлекается 80-93%, и 60-70% элементов соответственно. Применение 3%-ного раствора азотной кислоты вовсе нецелесообразно извлекается до 30% элементов, кроме того

после 5 ч экстракции аналитические сигналы цинка и меди не были получены.

4.3 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, включающий в себя поэтапную экстракцию дифениламина с последующим его вольтамперометрическим определением, после чего объект исследования готовят к определению сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, объект исследования вместе со спиртосодержащим раствором высушивают в токе теплого воздуха. Далее высушенный объект исследования экстрагируют 7%-ным раствором азотной кислоты, так чтобы раствор скрывал объект исследования, и оставляют для экстрагирования на 24 часа при нормальных условиях. Затем полученный экстракт декантируют и помещают его в чистый кварцевый стаканчик. Полученный экстракт обрабатывают 1,5 мл азотной кислоты и 0,5 мл пероксида водорода и нагревают при температуре 120°C.

Затем получившийся раствор делят на две равные части. Первую часть обрабатывают 0,5 мл серной кислоты и нагревают при температуре 300°C до полного удаления паров серной кислоты, постепенно повышая температуру до 450°C, выдерживая 10 минут. К полученному осадку добавляют 0,5 мл соляной кислоты, 1 мл бидистиллированной воды, 0,01 грамма солянокислого гидразина и нагревают при температуре 80°C в течение 40 минут. Далее добавляют 10 мл бидистиллированной воды. Из полученного раствора отбирают аликвоту для вольтамперометрического измерения сигнала сурьмы на фоне 0,25М HCl, используя серебряный электрод, модифицированный солями диазония тозилата с аминогруппой в

качестве заместителя, при времени накопления 50 с и потенциале накопления -1,1 В.

Вторую часть раствора повторно обрабатывают 1,5 мл азотной кислоты и 1,0 мл пероксида водорода, нагревают до 300°C, постепенно повышая температуру до 450°C и выдерживают 30 минут. Растворяют осадок в 0,5 мл 6 М соляной кислоты и упаривают при температуре 90°C до влажных солей. Далее добавляют 10 мл бидистиллированной воды. Из полученного раствора отбирают аликвоту для вольтамперометрического измерения сигналов свинца, цинка, меди в растворе фонового электролита ацетатного буферного раствора с рН 5, на висмутовом графитовом электроде при времени накопления 90 с и потенциале -1,2В.

Нами показано, что в одних и тех же пробах можно последовательно определять дифениламин, а затем сурьму, цинк, свинец и медь, что очень важно для комплексного исследования вещественных доказательств. Алгоритм пробоподготовки представлен на рис. 4.6.

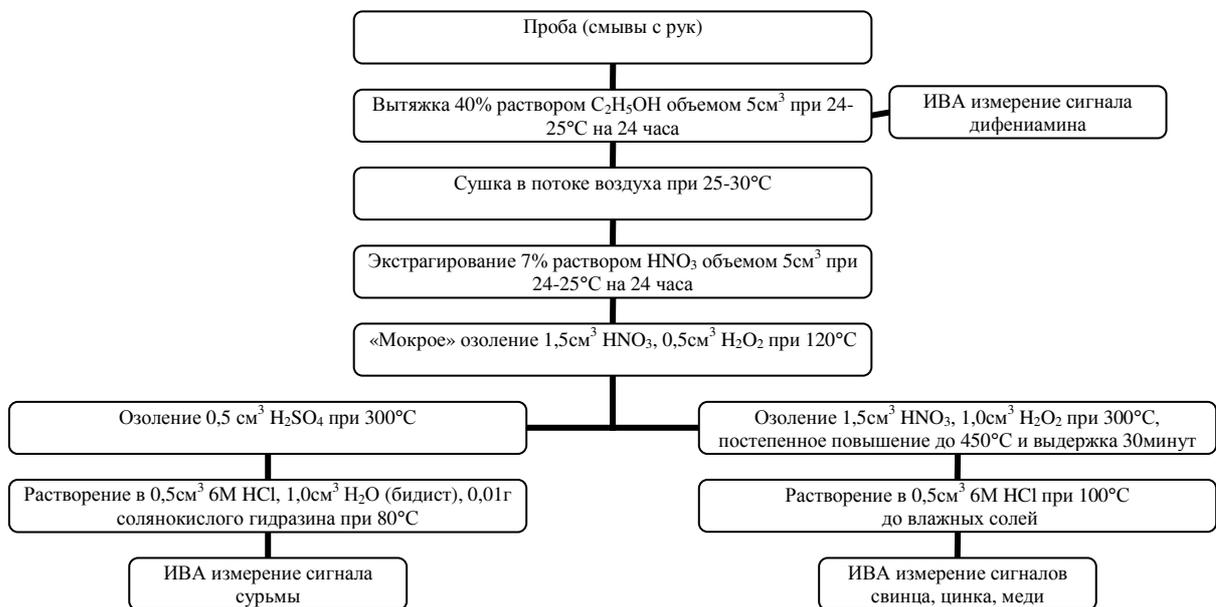


Рис. 4.6 Алгоритм пробоподготовки объекта исследования.

ГЛАВА 5 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ-МАРКЕРОВ В ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

Количественный химический анализ объектов исследования на наличие в них продуктов выстрела включает в себя определение массовых концентраций свинца, цинка, меди, сурьмы и дифениламина, и заключается в переводе данных веществ и элементов в раствор путем экстракции с дальнейшей пробоподготовкой, позволяющей перевести органические и неорганические компоненты в электрохимически активные формы, и последующее определение методом ИВ [105].

5.1 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в материале мишеней

Наиболее часто продукты выстрела приходится определять в тканевых материалах, содержащих пулевое повреждение. Для изучения направления 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. Каждый прямоугольный фрагмент бязевой мишени, имеющей огнестрельное повреждение, раскладывали на белом листе фильтровальной бумаги, и затем определяли центр дефекта материи (пулевого повреждения). С помощью циркуля размечали мишень относительно пулевого повреждения, как указано в главе 2. Каждый отдельный размеченный фрагмент мишени взвешивали на аналитических весах и переносили в химические стаканы, добавляли этиловый спирт и оставляли для извлечения дифениламина на 24

часа при нормальных условиях. От полученного этанольного раствора отбирали аликвоту для вольтамперометрического определения дифениламина на индикаторном СУЭ при времени накопления в течение 20 с, потенциале накопления $E_n = -0,1$ В относительно электрода сравнения ХСЭ в 0,1 М растворе $NaC_4H_5O_6$ фонового электролита, с удалением кислорода из раствора путем пропускания инертного газа азота, с дальнейшей регистрацией пика дифениламина в режиме дифференциального ступенчатого изменения потенциала в диапазоне от 0,0 В до 1,1 В.

В ходе измерения концентраций дифениламина на мишенях, отстрелянных с различных дистанций, вычисляли средние значения определяемых величин и их доверительные интервалы [106-110], результаты вычислений представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Содержание дифениламина в материале мишеней (мг/кг), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова ($n=3$, $P=0,95$).

Дистанция выстрела, см	Концентрация дифениламина (мг/кг) / ΔX				
	1 фрагмент	2 фрагмент	3 фрагмент	4 фрагмент	5 фрагмент
0	<u>16,345</u> 6,686	<u>5,944</u> 0,743	<u>2,303</u> 0,297	<u>0,743</u> 0,074	<u>0,052</u> 0,007
10	<u>109,212</u> 15,602	<u>4,235</u> 0,594	<u>1,857</u> 0,223	<u>1,560</u> 0,223	<u>0,163</u> 0,022
30	<u>5,201</u> 0,743	<u>8,395</u> 0,892	<u>3,343</u> 0,446	<u>1,040</u> 0,149	<u>0,104</u> 0,015
100	<u>2,377</u> 0,297	<u>0,669</u> 0,074	<u>0,520</u> 0,074	<u>0,520</u> 0,074	<u>0,067</u> 0,007
300	<u>4,160</u> 0,520	<u>1,783</u> 0,223	<u>1,114</u> 0,149	<u>0,379</u> 0,052	<u>0,074</u> 0,007
500	<u>4,606</u> 0,669	<u>0,520</u> 0,074	<u>0,446</u> 0,074	<u>0,319</u> 0,045	<u>0,067</u> 0,007

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Учитывая, что 1 см² фрагмента бязевой мишени весит 0,01346 г, определили концентрацию дифениламина в материале бязевой мишени площадью 1 см².

Таблица 5.2

Содержание дифениламина в материале мишеней ($\text{мкг}/\text{см}^2$), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова ($n=3, P=0,95$).

Дистанция выстрела, см	Концентрация дифениламина ($\text{мкг}/\text{см}^2$) / ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	<u>0,22</u> 0,09	<u>0,08</u> 0,01	<u>0,031</u> 0,004	<u>0,010</u> 0,001	<u>0,0007</u> 0,0001
10	<u>1,47</u> 0,21	<u>0,057</u> 0,008	<u>0,025</u> 0,003	<u>0,021</u> 0,003	<u>0,0022</u> 0,0003
30	<u>0,07</u> 0,01	<u>0,113</u> 0,012	<u>0,045</u> 0,006	<u>0,014</u> 0,002	<u>0,0014</u> 0,0002
100	<u>0,032</u> 0,004	<u>0,009</u> 0,001	<u>0,007</u> 0,001	<u>0,007</u> 0,001	<u>0,0009</u> 0,0001
300	<u>0,056</u> 0,007	<u>0,024</u> 0,003	<u>0,015</u> 0,002	<u>0,0051</u> 0,0007	<u>0,0010</u> 0,0001
500	<u>0,062</u> 0,009	<u>0,007</u> 0,001	<u>0,006</u> 0,001	<u>0,0043</u> 0,0006	<u>0,0009</u> 0,0001

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Для исследования распределения дифениламина по поверхности бязевой мишени, в зависимости от дистанции выстрела, строили логарифмические кривые содержания дифениламина от дистанции выстрела из пистолета Макарова 9 мм патронами с пулей со свинцовым сердечником (рис. 5.1).

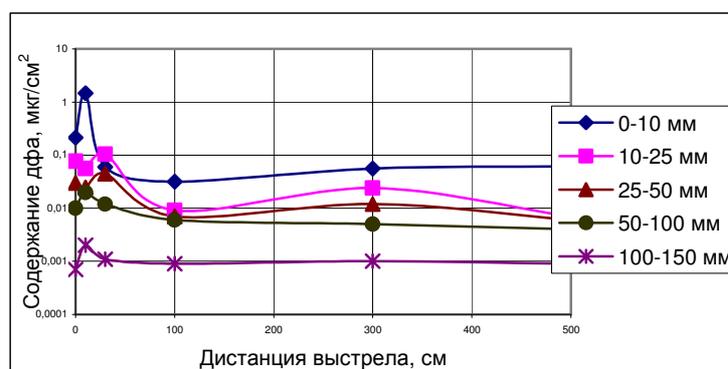


Рис. 5.1 Логарифмические кривые содержания дифениламина на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

После вольтамперометрического определения дифениламина объект исследования готовили к определению сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, объект исследования вместе со спиртосодержащим раствором высушивали в токе теплого воздуха. Далее, высушенный объект заливали 7%-ным раствором азотной кислоты, и экстрагировали в течение 24 часов при нормальных условиях. Затем, полученный экстракт декантировали и помещали его в чистый кварцевый стаканчик. К полученному экстракту добавляли 1,5 мл азотной кислоты и 0,5 мл пероксида водорода и проводили нагревание при температуре 120°C. После чего, получившийся раствор делили на две части и продолжали проводить пробоподготовку как указано в граве 4.

В первой части подготовленного раствора проводили ВА-определение сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями диазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, при времени накопления 50 с, потенциале накопления $E_n = -1,1\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ в 0,25М растворе HCl фонового электролита, с удалением кислорода из раствора продувкой инертного газа азота, с последующей регистрацией анодного пика сурьмы в режиме ступенчатого изменения потенциала в интервале от -0,45 В до 0,07 В.

В ходе измерения концентраций сурьмы на мишенях, отстрелянных с различных дистанций, вычисляли средние значение определяемых величин и их доверительные интервалы, результаты вычислений представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Содержание сурьмы в материале мишеней (мг/кг), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова (n=3, P=0,95).

Дистанция выстрела, см	Концентрация сурьмы (мг/кг) /ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	<u>1025,26</u> 141,16	<u>230,31</u> 22,29	<u>14,12</u> 1,49	<u>0,19</u> 0,02	<u>0,11</u> 0,01
10	<u>1627,04</u> 215,45	<u>631,50</u> 89,15	<u>728,08</u> 104,01	<u>81,72</u> 7,43	<u>6,69</u> 0,74
30	<u>646,36</u> 89,15	<u>126,30</u> 14,86	<u>178,31</u> 22,29	<u>28,97</u> 3,71	<u>11,89</u> 1,49
100	<u>215,45</u> 29,72	<u>24,52</u> 2,97	<u>23,03</u> 2,23	<u>16,34</u> 2,23	<u>5,20</u> 0,74
300	<u>36,40</u> 11,14	<u>5,20</u> 0,74	<u>0,89</u> 0,07	<u>0,43</u> 0,05	<u>0,36</u> 0,05
500	<u>13,37</u> 3,71	<u>0,29</u> 0,04	<u>0,26</u> 0,04	<u>0,20</u> 0,02	<u>0,13</u> 0,01

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Учитывая, что 1 см² фрагмента бязевой мишени весит 0,01346 г, определили концентрацию сурьмы в материале бязевой мишени площадью 1 см².

Таблица 5.4

Содержание сурьмы в материале мишеней (мкг/см²), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова (n=3, P=0,95).

Дистанция выстрела, см	Концентрация сурьмы (мкг/см ²) /ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	<u>13,8</u> 1,9	<u>3,1</u> 0,3	<u>0,19</u> 0,02	<u>0,0025</u> 0,0003	<u>0,0015</u> 0,0002
10	<u>21,9</u> 2,9	<u>8,5</u> 1,2	<u>9,8</u> 1,4	<u>1,1</u> 0,1	<u>0,09</u> 0,01
30	<u>8,7</u> 1,2	<u>1,7</u> 0,2	<u>2,4</u> 0,3	<u>0,39</u> 0,05	<u>0,16</u> 0,02

Дистанция выстрела, см	Концентрация сурьмы ($\text{мкг}/\text{см}^2$) / ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
100	<u>2,9</u> 0,4	<u>0,33</u> 0,04	<u>0,31</u> 0,03	<u>0,22</u> 0,03	<u>0,07</u> 0,01
300	<u>0,490</u> 0,150	<u>0,07</u> 0,01	<u>0,012</u> 0,001	<u>0,0058</u> 0,0007	<u>0,0048</u> 0,0007
500	<u>0,180</u> 0,050	<u>0,0039</u> 0,0005	<u>0,0035</u> 0,0005	<u>0,0027</u> 0,0003	<u>0,0018</u> 0,0002

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Для исследования распределения сурьмы по поверхности бязевой мишени, в зависимости от дистанции выстрела, строили логарифмические кривые содержания сурьмы от дистанции выстрела из пистолета Макарова 9 мм патронами с пулей со свинцовым сердечником (рис. 5.2).

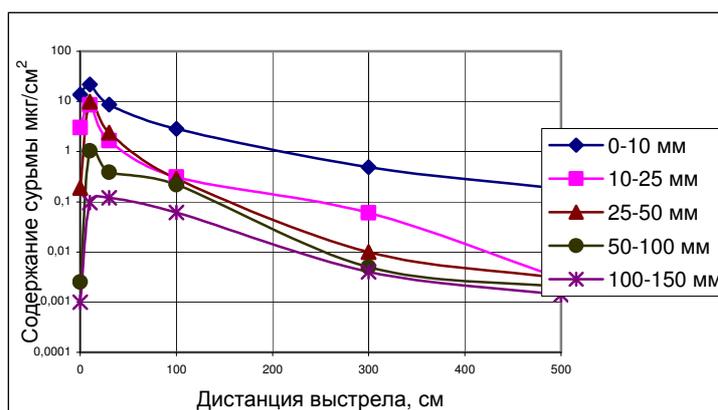


Рис. 5.2 Логарифмические кривые содержания сурьмы на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

После вольтамперометрического определения сурьмы, во второй части подготовленного раствора проводили ВА-определение цинка, свинца и меди на висмутовом графитовом электроде при времени накопления 150 с, потенциале накопления $E_n = -1,2\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ в растворе ацетатного буфера с рН 5, с удалением кислорода из фонового раствора продувкой азотом, с дальнейшей регистрацией анодных

аналитических сигналов по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала в интервале от -1,01 В до -0,10 В.

В ходе измерения концентраций цинка, свинца, меди на мишенях, отстрелянных с различных дистанций, вычисляли средние значения определяемых величин и их доверительные интервалы, результаты вычислений представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5

Содержание цинка, свинца, меди в материале мишеней (мг/кг), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова (n=3, P=0,95).

Дистанция выстрела, см		Концентрация элемента (мг/кг) /ΔX				
		1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
ЦИНК	0	<u>66,86</u> 7,43	<u>20,80</u> 2,98	<u>4,83</u> 0,59	<u>0,62</u> 0,08	<u>0,69</u> 0,07
	10	<u>133,73</u> 14,86	<u>89,15</u> 2,23	<u>31,95</u> 3,71	<u>1,11</u> 0,15	<u>0,97</u> 0,15
	30	<u>104,01</u> 14,86	<u>76,53</u> 8,92	<u>28,23</u> 2,97	<u>15,60</u> 1,48	<u>5,72</u> 0,81
	100	<u>66,87</u> 7,43	<u>40,12</u> 10,40	<u>11,14</u> 1,49	<u>2,60</u> 0,22	<u>0,11</u> 0,02
	300	<u>17,09</u> 2,23	<u>1,34</u> 0,22	<u>0,82</u> 0,07	<u>0,55</u> 0,05	<u>0,17</u> 0,02
	500	<u>9,66</u> 1,49	<u>1,93</u> 0,37	<u>1,63</u> 0,22	<u>0,32</u> 0,03	<u>0,19</u> 0,02
СВИНЕЦ	0	<u>4294,21</u> 631,50	<u>1124,81</u> 124,82	<u>118,87</u> 14,86	<u>0,71</u> 0,09	<u>0,18</u> 0,02
	10	<u>4033,18</u> 579,49	<u>1549,78</u> 210,25	<u>304,61</u> 37,15	<u>141,16</u> 14,86	<u>15,60</u> 2,23
	30	<u>505,20</u> 66,86	<u>368,50</u> 12,63	<u>230,31</u> 29,72	<u>163,45</u> 22,29	<u>24,52</u> 3,71
	100	<u>378,90</u> 37,15	<u>289,75</u> 10,40	<u>126,30</u> 14,86	<u>27,49</u> 3,71	<u>20,06</u> 2,23
	300	<u>319,47</u> 29,72	<u>14,86</u> 1,48	<u>5,79</u> 0,82	<u>4,38</u> 1,19	<u>3,64</u> 0,45
	500	<u>304,61</u> 29,71	<u>3,34</u> 0,66	<u>1,56</u> 0,15	<u>0,56</u> 0,05	<u>0,26</u> 0,04
МЕДЬ	0	<u>126,30</u> 14,86	<u>60,92</u> 10,40	<u>3,56</u> 0,52	<u>0,28</u> 0,04	<u>0,17</u> 0,02
	10	<u>304,61</u> 7,43	<u>3,86</u> 0,44	<u>18,57</u> 1,48	<u>2,45</u> 0,29	<u>1,41</u> 0,15
	30	<u>8,17</u> 0,74	<u>2,82</u> 0,29	<u>8,17</u> 0,74	<u>0,25</u> 0,03	<u>0,19</u> 0,03
	100	<u>8,92</u> 0,72	<u>1,04</u> 0,22	<u>0,52</u> 0,07	<u>0,18</u> 0,02	<u>0,14</u> 0,01
	300	<u>6,69</u> 13,37	<u>1,11</u> 0,66	<u>2,45</u> 0,22	<u>0,14</u> 0,01	<u>0,13</u> 0,01
	500	<u>2,67</u> 0,37	<u>0,96</u> 1,04	<u>1,85</u> 0,21	<u>0,089</u> 0,007	<u>0,082</u> 0,007

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Учитывая, что 1 см² фрагмента бязевой мишени весит 0,01346 г, определили концентрацию цинка, свинца и меди в материале бязевой мишени площадью 1 см².

Таблица 5.6

Содержание цинка, свинца, меди в материале мишеней (мкг/см²), полученных в результате отстрела с различных дистанций пистолетом Макарова (n=3, P=0,95).

Дистанция выстрела, см		Концентрация элемента (мкг/см ²)/ ΔX				
		1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
ЦИНК	0	<u>0,9</u> 0,1	<u>0,28</u> 0,04	<u>0,065</u> 0,008	<u>0,0083</u> 0,0011	<u>0,009</u> 0,001
	10	<u>1,8</u> 0,2	<u>1,20</u> 0,03	<u>0,43</u> 0,05	<u>0,015</u> 0,002	<u>0,013</u> 0,002
	30	<u>1,4</u> 0,2	<u>1,03</u> 0,12	<u>0,38</u> 0,04	<u>0,21</u> 0,02	<u>0,077</u> 0,011
	100	<u>0,9</u> 0,1	<u>0,54</u> 0,14	<u>0,15</u> 0,02	<u>0,035</u> 0,003	<u>0,0015</u> 0,0002
	300	<u>0,23</u> 0,03	<u>0,018</u> 0,003	<u>0,011</u> 0,001	<u>0,0074</u> 0,0007	<u>0,0023</u> 0,0003
	500	<u>0,13</u> 0,02	<u>0,026</u> 0,005	<u>0,022</u> 0,003	<u>0,0043</u> 0,0004	<u>0,0026</u> 0,0003
СВИНЕЦ	0	<u>57,8</u> 8,5	<u>15,14</u> 1,68	<u>1,6</u> 0,2	<u>0,0096</u> 0,0012	<u>0,0024</u> 0,0003
	10	<u>54,3</u> 7,8	<u>20,86</u> 2,83	<u>4,1</u> 0,5	<u>1,9</u> 0,2	<u>0,21</u> 0,03
	30	<u>6,8</u> 0,9	<u>4,96</u> 0,17	<u>3,1</u> 0,4	<u>2,2</u> 0,3	<u>0,33</u> 0,05
	100	<u>5,1</u> 0,5	<u>3,90</u> 0,14	<u>1,7</u> 0,2	<u>0,37</u> 0,05	<u>0,27</u> 0,03
	300	<u>4,3</u> 0,4	<u>0,20</u> 0,02	<u>0,078</u> 0,011	<u>0,059</u> 0,016	<u>0,049</u> 0,006
	500	<u>4,1</u> 0,4	<u>0,045</u> 0,009	<u>0,021</u> 0,002	<u>0,0075</u> 0,0007	<u>0,0035</u> 0,0005
МЕДЬ	0	<u>1,7</u> 0,2	<u>0,82</u> 0,14	<u>0,048</u> 0,007	<u>0,0038</u> 0,0005	<u>0,0023</u> 0,0003
	10	<u>4,1</u> 0,1	<u>0,052</u> 0,006	<u>0,25</u> 0,02	<u>0,033</u> 0,004	<u>0,019</u> 0,002
	30	<u>0,11</u> 0,01	<u>0,038</u> 0,004	<u>0,11</u> 0,01	<u>0,0034</u> 0,0004	<u>0,0026</u> 0,0004
	100	<u>0,12</u> 0,01	<u>0,014</u> 0,003	<u>0,007</u> 0,001	<u>0,0025</u> 0,0003	<u>0,0019</u> 0,0002
	300	<u>0,09</u> 0,18	<u>0,015</u> 0,009	<u>0,033</u> 0,003	<u>0,0019</u> 0,0002	<u>0,0018</u> 0,0002
	500	<u>0,036</u> 0,005	<u>0,013</u> 0,014	<u>0,025</u> 0,003	<u>0,0012</u> 0,0001	<u>0,0011</u> 0,0001

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Для исследования распределения цинка, свинца, меди по поверхности бязевой мишени, в зависимости от дистанции выстрела, строили логарифмические кривые содержания элементов от дистанции выстрела из пистолета Макарова 9 мм патронами с пулей со свинцовым сердечником (рис. 5.3-5.5).

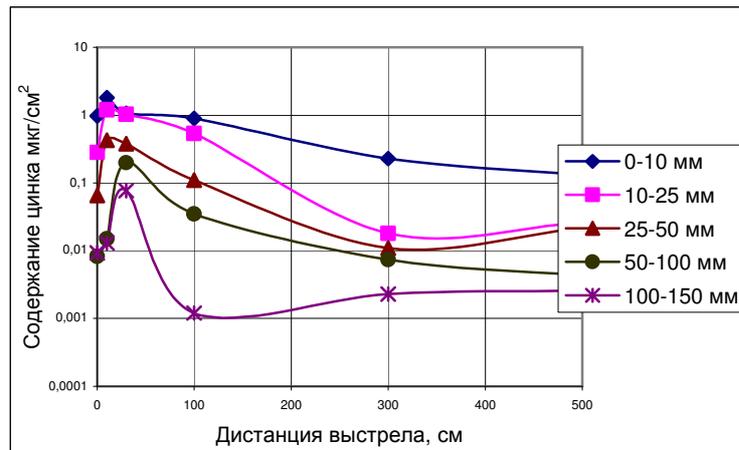


Рис. 5.3 Логарифмические кривые содержания цинка на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

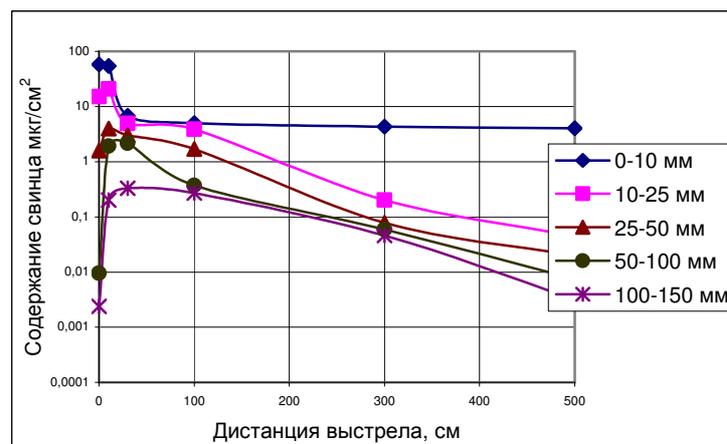


Рис. 5.4 Логарифмические кривые содержания свинца на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

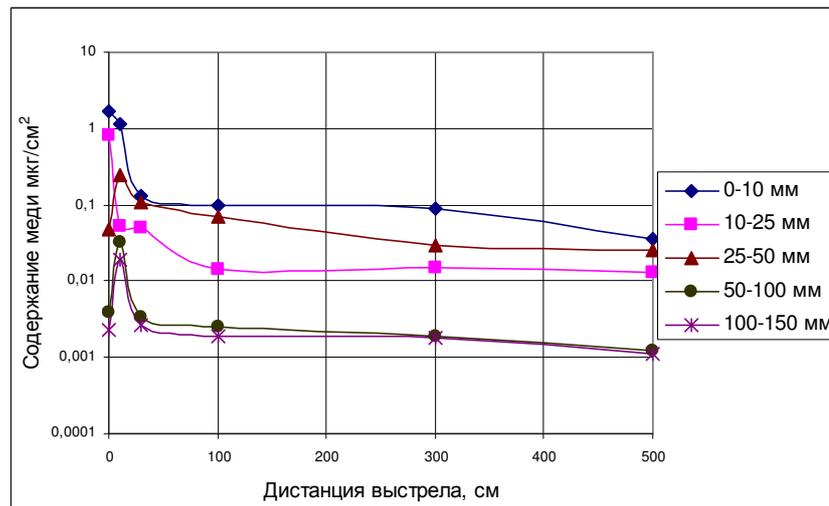


Рис. 5.5 Логарифмические кривые содержания меди на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

Анализ экспериментальных данных объектов-носителей продуктов выстрела, полученных с помощью метода инверсионной вольтамперометрии, показывают, на поверхности объекта пораженного пулей вокруг огнестрельного отверстия, откладываются дифениламин, сурьма, свинец, цинк, медь в разной степени, т.е. образуются участки с большим содержанием данных элементов и веществ, 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 серого цвета по краям повреждения как след от контакта поверхности пули – «поясок обтирания», на что указывает 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 [111].

Во всех бязевых мишенях по мере удаления от центра к краю пулевого повреждения происходит убывание количества сурьмы, цинка, дифениламина, свинца, меди, что подтверждает современную теорию о явлениях, происходящих при действии продуктов выстрела на преграду.

Аналогичную картину наблюдали при отстреле из винтовки Т03-78-01 калибра 5,6 мм, снаряженными свинцовой пулей по мишеням из бязи. После вольтамперометрического определения свинца получили следующие результаты.

Таблица 5.7

Содержание свинца в материале мишеней (мг/кг) (n=3, P=0,95).

Дистанция выстрела, см	Концентрация свинца (мг/кг) /ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	<u>943,54</u> 141,16	<u>215,45</u> 29,72	<u>15,60</u> 1,49	<u>0,22</u> 0,02	<u>0,14</u> 0,01
10	<u>1545,32</u> 185,74	<u>698,37</u> 89,15	<u>765,23</u> 96,58	<u>77,27</u> 11,14	<u>7,13</u> 1,04
30	<u>572,07</u> 81,72	<u>141,16</u> 14,86	<u>208,02</u> 22,29	<u>30,46</u> 4,46	<u>11,14</u> 1,49
100	<u>163,45</u> 22,29	<u>7,75</u> 2,97	<u>24,52</u> 2,97	<u>21,55</u> 2,23	<u>45,32</u> 0,67
300	<u>28,97</u> 4,46	<u>6,69</u> 0,74	<u>0,82</u> 0,07	<u>0,39</u> 0,04	<u>0,33</u> 0,30
500	<u>8,92</u> 0,74	<u>0,31</u> 0,02	<u>0,24</u> 0,03	<u>0,22</u> 0,02	<u>0,10</u> 0,01

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Учитывая, что 1 см² фрагмента бязевой мишени весит 0,01346 г, определили концентрацию свинца в материале бязевой мишени площадью 1 см².

Содержание свинца в материале мишеней ($\text{мкг}/\text{см}^2$) ($n=3, P=0,95$).

Дистанция выстрела, см	Концентрация свинца ($\text{мкг}/\text{см}^2$) / ΔX				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (10-25 мм)	4 фрагмент (10-25 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	<u>12,7</u> 1,9	<u>2,9</u> 0,4	<u>0,21</u> 0,02	<u>0,0029</u> 0,0003	<u>0,0019</u> 0,0001
10	<u>20,8</u> 2,5	<u>9,4</u> 1,2	<u>10,1</u> 1,3	<u>1,04</u> 0,15	<u>0,096</u> 0,014
30	<u>7,7</u> 1,1	<u>1,9</u> 0,2	<u>2,8</u> 0,3	<u>0,41</u> 0,06	<u>0,15</u> 0,02
100	<u>2,2</u> 0,3	<u>0,31</u> 0,04	<u>0,33</u> 0,04	<u>0,29</u> 0,03	<u>0,061</u> 0,009
300	<u>0,39</u> 0,06	<u>0,09</u> 0,01	<u>0,011</u> 0,001	<u>0,0052</u> 0,0006	<u>0,0045</u> 0,0004
500	<u>0,12</u> 0,01	<u>0,0042</u> 0,0003	<u>0,0032</u> 0,0004	<u>0,0029</u> 0,0003	<u>0,0014</u> 0,0002

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

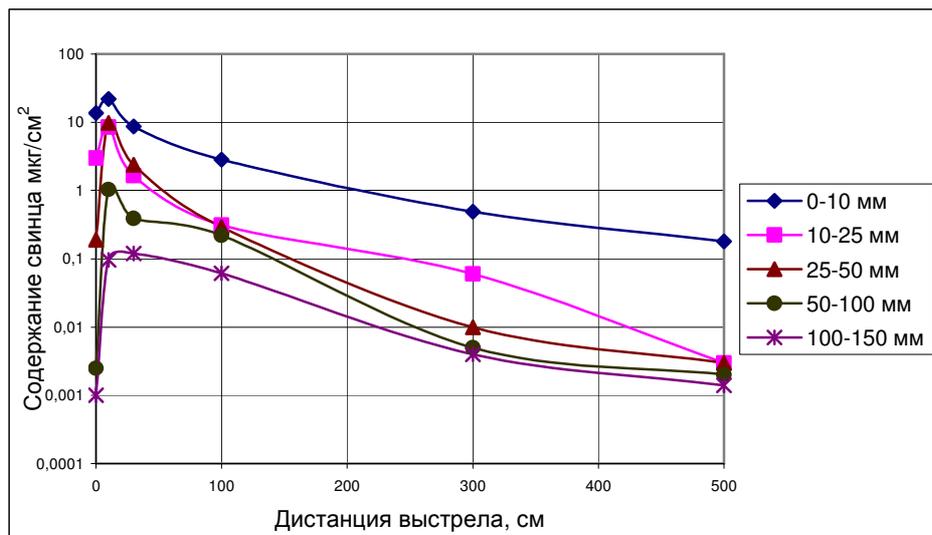


Рис. 5.6 Логарифмические кривые содержания свинца на различных участках материала бязевых мишеней в зависимости от дистанции выстрела из винтовки Т03-78-01 калибра 5,6 мм.

Как показал количественный анализ, для фрагментов бязевой мишени, которые находятся на разном расстоянии от центра пулевого отверстия, имеет зависимость содержаний сурьмы, цинка, свинца, дифениламина, меди в форме кривых значительно различающихся друг от друга. Наличие

экстремумов на начальном этапе этих кривых может быть объяснено совместным воздействием газопороховой струи и пули проходящей через многослойную преграду.

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 отверстия. Участки мишени находящиеся на расстоянии больше 25 мм от центра отверстия 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 отверстия.

5.2 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в смывах с рук

Во время производства выстрела на руках человека отлагаются продукты выстрела, поэтому в качестве вещественных доказательств на судебную криминалистическую экспертизу предоставляют смывы с рук подозреваемого человека. Для изучения наличия продуктов выстрела на руках человека, исследовали смывы 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 посредством 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, пропитанный 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.

Марлевые тампоны оставляли для извлечения дифениламина в растворе этилового спирта на 24 часа при нормальных условиях. Из полученного этанольного раствора отбирали аликвоту и осуществляли вольтамперометрическое определение дифениламина на СУЭ при времени накопления в течение 20 с, потенциале накопления $E_n = -0,1\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ в фоне $0,1\text{М NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, с удалением кислорода из фона путем продувки инертным газом азота, с дальнейшей регистрацией пика дифениламина в режиме дифференциального ступенчатого изменения потенциала в диапазоне от $0,0\text{ В}$ до $1,1\text{ В}$.

После вольтамперометрического определения дифениламина марлевый тампон готовили к определению сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, марлевый тампон вместе со спиртосодержащим раствором высушивали в токе теплого воздуха. Далее, высушенный марлевый тампон заливали 7%-ным раствором азотной кислоты, и экстрагировали в течение 24 часов при нормальных условиях. Затем, полученный экстракт декантировали и помещали его в чистый кварцевый стаканчик. Полученный экстракт обрабатывали $1,5\text{ мл}$ азотной кислоты и $0,5\text{ мл}$ пероксида водорода и проводил нагревание при температуре 120°C . После чего, получившийся раствор делили на две части и продолжали проводить пробоподготовку как указано в граве 4.

В первой части подготовленного раствора проводили вольтамперометрическое определение сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями диазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, при времени накопления 50 с, потенциале накопления $E_n = -1,1\text{ В}$ относительно электрода сравнения на фоне $0,25\text{М HCl}$, с удалением кислорода из фона с помощью продувки азотом, с дальнейшим

фиксированием анодного пика в режиме ступенчатого изменения потенциалов $(-0,45 \div 0,07)$ В.

После вольтамперометрического определения сурьмы, во второй части подготовленного раствора проводили вольтамперометрическое определение цинка, свинца и меди на висмутовом графитовом электроде при времени накопления 150 с и потенциале накопления $E_n = -1,2$ В относительно электрода сравнения в фоне раствора ацетатного буфера с рН 5, с удалением кислорода из фонового электролита продувкой азотом, и дальнейшей регистрацией анодных пиков в порядке ступенчатого изменения потенциала $(-1,01 \div -0,10)$ В.

В ходе измерения концентраций дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди, на полученных смывов с рук, рассчитывали средние значения определяемых величин, а также их доверительные интервалы, полученные значения представлены в таблицах 5.9, 5.10 и проиллюстрированы гистограммами на рис. 5.7, 5.8.

Таблица 5.9

Содержание определяемых компонентов в смывах с левой руки до и после выстрела из пистолета Макарова (мг/кг) (n=4, P=0,95).

	дифениламин/ ΔX	Sb/ ΔX	Pb/ ΔX	Zn/ ΔX	Cu/ ΔX
Ладонь до выстрела	отсутствует	<u>0,262</u> 0,041	<u>0,391</u> 0,076	<u>0,354</u> 0,068	<u>0,378</u> 0,013
Ладонь после выстрела	<u>0,297</u> 0,026	<u>3,435</u> 0,246	<u>0,840</u> 0,087	<u>0,658</u> 0,029	<u>2,004</u> 0,271
Тыльная до выстрела	отсутствует	<u>0,145</u> 0,057	<u>0,248</u> 0,031	<u>0,275</u> 0,051	<u>0,284</u> 0,082
Тыльная после выстрела	<u>0,283</u> 0,047	<u>1,074</u> 0,149	<u>0,412</u> 0,052	<u>2,080</u> 0,212	<u>1,526</u> 0,090

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Содержание определяемых компонентов в смывах с правой руки до и после выстрела из пистолета Макарова (мг/кг) (n=4, P=0,95).

	дифениламин/ ΔX	Sb/ ΔX	Pb/ ΔX	Zn/ ΔX	Cu/ ΔX
Ладонь до выстрела	отсутствует	<u>0,280</u> 0,076	<u>0,524</u> 0,098	<u>0,378</u> 0,056	<u>0,028</u> 0,004
Ладонь после выстрела	<u>2,262</u> 0,126	<u>0,610</u> 0,087	<u>2,566</u> 0,265	<u>2,310</u> 0,348	<u>0,343</u> 0,074
Тыльная до выстрела	отсутствует	<u>0,222</u> 0,071	<u>0,210</u> 0,038	<u>0,578</u> 0,095	<u>0,025</u> 0,007
Тыльная после выстрела	<u>0,930</u> 0,089	<u>0,698</u> 0,079	<u>0,798</u> 0,068	<u>2,375</u> 0,198	<u>0,403</u> 0,041

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

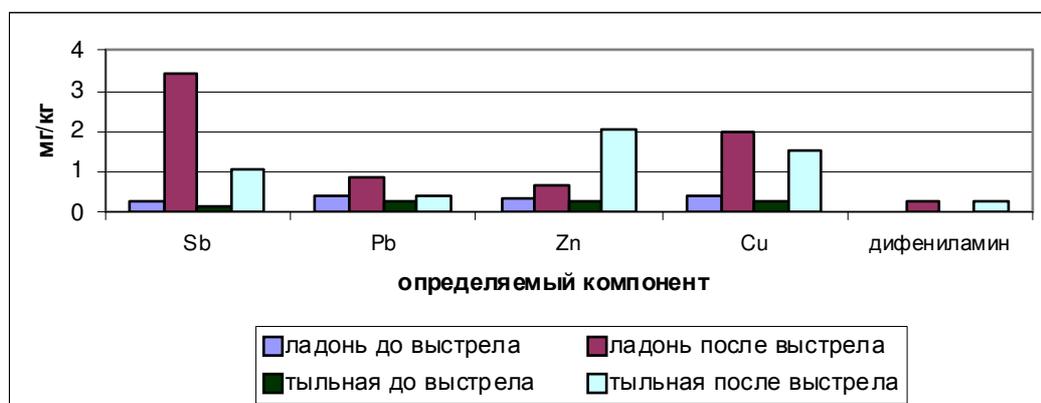


Рис. 5.7 Содержание компонентов-маркеров на левой руке до и после выстрела из пистолета Макарова.

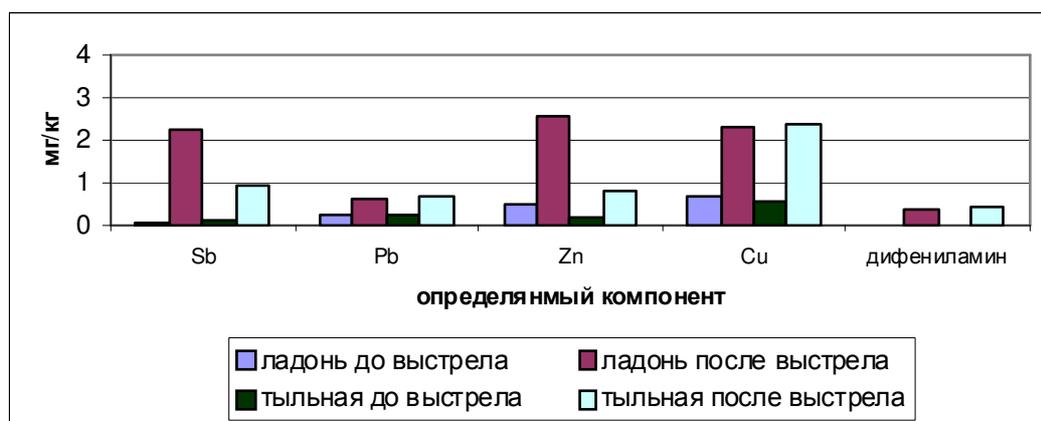


Рис. 5.8 Содержание компонентов-маркеров на правой руке до и после выстрела из пистолета Макарова.

Проведен анализ смывов с рук перед 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 элементов до выстрела. Данный факт можно использовать для решения ряда криминалистических задач, например при рассмотрении вопроса, о производстве выстрела конкретным лицом.

5.3 Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров в предметах одежды

В качестве предметов одежды на судебную криминалистическую экспертизу могут выступать предметы одежды из различных материалов с пулевым повреждением, так и без. Практическим применением вольтамперометрического определения меди, цинка, свинца, сурьмы и дифениламина является обнаружение данных компонентов в реальных объектах судебной экспертизы.

При предоставлении на экспертизу джемпера из тканого материала с пулевым повреждением, нужно проводить исследование по п.5.1 настоящей главы. Джемпер раскладывали на белом листе фильтровальной бумаги и центр дефекта материи (пулевое повреждение). Джемпер с помощью циркуля с графитовым стержнем размечали на участок в виде окружности диаметром 10-25мм относительно центра дефекта материи. Размеченную таким образом окружность делили по горизонтали и вертикали на четыре части, как указано во 2 главе. Полученный фрагмент джемпера взвешивали на аналитических весах, переносили в химический стакан и проводили пробоподготовку. Для контроля содержания определяемых элементов и веществ в материале джемпера, и уровня загрязнения ими, отбирали контрольную пробу со спинки джемпера и исследовали параллельно.

Полученный фрагмент одежды оставляли для извлечения дифениламина в растворе этилового спирта на 24 часа при нормальных условиях. Из полученного этанольного раствора отбирали аликвоту и проводили вольтамперометрическое определение дифениламина на СУЭ при

времени накопления в течение 20 с, потенциале накопления $E_n = -0,1$ В относительно ХСЭ на фоне $0,1\text{M NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, с удалением кислорода из фона с помощью продувки инертного газа - азота, с дальнейшей регистрацией пика дифениламина в режиме дифференциального ступенчатого изменения потенциала в диапазоне от $0,0$ В до $1,1$ В.

После вольтамперометрического определения дифениламина фрагменты одежды готовили к определению сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, фрагменты одежды вместе со спиртсодержащим раствором высушивали в токе теплого воздуха. Далее, высушенные фрагменты экстрагировали 7%-ным раствором азотной кислоты, и экстрагировали в течение 24 часов при нормальных условиях. Затем, полученный экстракт декантировали и помещали его в чистый кварцевый стаканчик. Полученный экстракт обрабатывали $1,5$ мл азотной кислоты и $0,5$ мл пероксида водорода и проводил нагревание при температуре 120°C . После чего, получившийся раствор делили на две части и продолжали проводить пробоподготовку как указано в граве 4.

В первой части подготовленного раствора осуществляли вольтамперометрическое определение сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями диазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, с временем накопления 50 с, и потенциалом накопления $E_n = -1,1\text{В}$ относительно электрода сравнения в фоне $0,25\text{M HCl}$, с удалением кислорода из фона пропусканием инертного газа – азота, с последующей регистрацией анодного пика в режиме ступенчатого изменения потенциала от $-0,45$ В до $0,07$ В.

После вольтамперометрического определения сурьмы, во второй части подготовленного раствора проводили вольтамперометрическое определение цинка, свинца и меди на висмутовом графитовом электроде при времени накопления 150 с и потенциале накопления $E_n = -1,2\text{В}$ относительно ХСЭ в фоне раствора ацетатного буфера с pH 5, с удалением кислорода из фона продувкой азотом, и последующей регистрацией анодных пиков по

потенциалу в режиме ступенчатого изменения потенциала в диапазоне от -1,01 В до -0,10 В.

В ходе измерения концентраций дифениламина, сурьмы, цинка, свинца и меди на поверхности фрагментов одежды, определяли средние значения определяемых величин и их доверительные интервалы.

Учитывая, что 1 см² фрагмента джемпера весит 0,01163г, пересчитывали содержание определяемых компонентов в фрагменте джемпера площадью 1 см². Полученные значения представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11

Содержание компонентов-маркеров во фрагменте джемпера на расстоянии 10-25мм от центра повреждения (мкг/см²).

Определяемый компонент	Концентрация компонентов (мкг/см ²) /ΔX	
	Джемпер	Контроль
Дифениламин/ΔX	<u>0,09</u> 0,01	<u>0,0005</u> 0,0001
Sb/ΔX	<u>1,30</u> 0,25	<u>0,0010</u> 0,0003
Pb/ΔX	<u>4,87</u> 0,09	<u>0,0021</u> 0,0005
Zn/ΔX	<u>0,94</u> 0,16	<u>0,0011</u> 0,0002
Cu/ΔX	<u>0,038</u> 0,009	<u>0,0011</u> 0,0003

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

Исследования методом инверсионной вольтамперометрии позволило установить, что на поверхности джемпера содержатся компоненты-маркеры, в количествах значительно превышающих фоновое содержание. Это указывает на то, что повреждение является огнестрельным, и произведено с дистанции около 30 см. Кроме того, высокое содержание свинца говорит об

использовании свинцовой пули, содержание сурьмы – об использовании патрона с оржавляющим капсюльным составом, а наличие дифениламина – об использовании пироксилинового (бездымного) пороха. Из совокупности указанных признаков следует, что выстрел произведен из огнестрельного оружия с патроном со свинцовой пулей, оржавляющим капсюлем-воспламенителем, снабженным бездымным порохом, с дистанции «близкого выстрела».

При предоставлении на экспертизу предмета одежды из плотного материала, например из кожи, без пулевого повреждения, нужно отбирать смывы. Для этого с поверхности одежды: с поверхности рукавов, с поверхности полочек, и спинки отбирают смывы марлевым тампоном, пропитанным этиловым спиртом (с каждой поверхности отдельно). Марлевые тампоны (каждый тампон отдельно) взвешивали на аналитических весах, переносили в химические стаканы и проводили пробоподготовку.

Марлевые тампоны оставляли для извлечения дифениламина в растворе этилового спирта на 24 часа при нормальных условиях. Из полученного этанольного раствора отбирали аликвоту и осуществляли вольтамперометрическое определение дифениламина на СУЭ при времени накопления в течение 20 с, потенциале накопления $E_n = -0,1\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ на фоне $0,1\text{М NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, с удалением кислорода из фонового электролита с помощью продувки инертным газом – азотом, с последующей регистрацией пика по первой производной в режиме ступенчатого изменения потенциала от $0,0\text{ В}$ до $1,1\text{ В}$.

После вольтамперометрического определения дифениламина марлевый тампон готовили к определению сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, марлевый тампон вместе со спиртосодержащим раствором высушивали в токе теплого воздуха. Далее, высушенный марлевый тампон экстрагировали 7%-ным раствором азотной кислоты, и оставляли на 24 часа при нормальных условиях. Затем, полученный экстракт декантировали и помещали его в чистый кварцевый стаканчик. Полученный экстракт

обрабатывали 1,5 мл азотной кислоты и 0,5 мл пероксида водорода и проводили нагревание при температуре 120°C. После чего, получившийся раствор делили на две части и продолжали проводить пробоподготовку как указано в граве 4.

В первой части подготовленного раствора осуществляли вольтамперометрическое определение сурьмы на электроде, модифицированном солями диазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, при времени накопления 50 с, потенциале накопления $E_n = -1,1\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ на фоне 0,25М НСl, с удалением кислорода из фона продувкой азотом, с дальнейшей регистрацией сигнала по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала в диапазоне от -0,45 В до 0,07 В.

После вольтамперометрического определения сурьмы, во второй части подготовленного раствора проводили вольтамперометрическое определение цинка, свинца и меди на висмутовом графитовом электроде при времени накопления 150 с и потенциале накопления $E_n = -1,2\text{В}$ относительно электрода сравнения ХСЭ в фоне раствора ацетатного буфера с рН 5, с удалением кислорода из фона путем продувки азотом, и дальнейшей регистрацией анодных пиков по потенциалу в режиме ступенчатого изменения потенциала от -1,01 В до -0,10 В.

В ходе измерения концентраций дифениламина, сурьмы, цинка, свинца, меди, на полученных смывах с поверхности куртки, определяли средние значения определяемых величин и их доверительные интервалы, значения которых представлены в таблицах 5.12. Полученные результаты проиллюстрированы гистограммой на рис. 5.9.

Содержание компонентов-маркеров в смывах с поверхности куртки (мг/кг).

Место отбора	Содержание определяемых компонентов в смывах , мг/кг / ΔX				
	дифениламин/ ΔX	Sb	Pb	Zn	Cu
Левый рукав	<u>0,23</u> 0,04	<u>3,15</u> 0,49	<u>2,82</u> 0,62	<u>1,75</u> 0,41	<u>1,26</u> 0,29
Правый рукав	<u>0,54</u> 0,09	<u>3,41</u> 0,54	<u>2,97</u> 0,67	<u>2,15</u> 0,38	<u>1,87</u> 0,43
Левая полочка	<u>0,11</u> 0,03	<u>1,41</u> 0,23	<u>1,43</u> 0,32	<u>1,15</u> 0,27	<u>0,87</u> 0,18
Правая полочка	<u>0,25</u> 0,05	<u>1,24</u> 0,21	<u>1,63</u> 0,37	<u>1,26</u> 0,26	<u>1,46</u> 0,26
Спинка	Менее 0,0005	<u>0,25</u> 0,06	<u>0,46</u> 0,09	<u>0,55</u> 0,12	<u>0,59</u> 0,14

где: ΔX – среднеквадратичное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости.

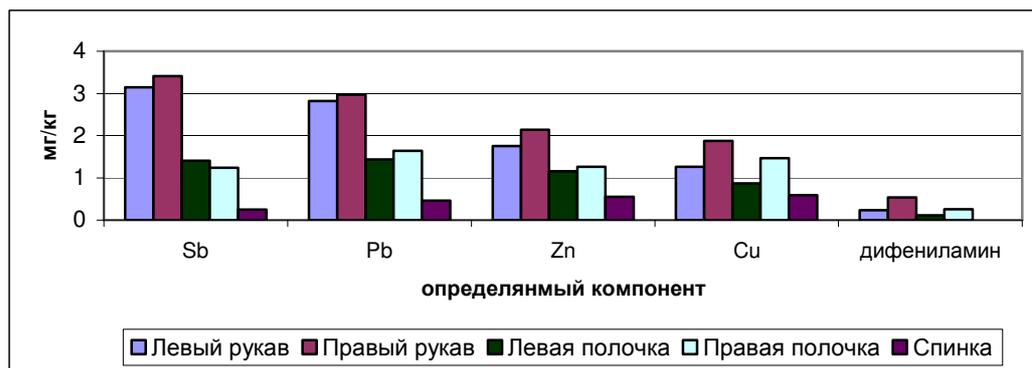


Рис. 5.9 Содержание компонентов-маркеров на поверхности куртки.

Наибольшее содержание указанных элементов обнаружено на рукавах куртки и полочках, в то же время на спинке они содержатся в минимальных количествах, а дифениламина вовсе отсутствует.

Данный факт подтверждает современную теорию о явлениях, происходящих при действии продуктов выстрела на преграду. Таким образом, увеличение содержания сурьмы в 10 раз, свинца в 5 раз, цинка и меди в 2 раза и появление дифениламина на рукавах куртки по сравнению с содержанием их на спинке позволяет констатировать факт производства огнестрельного выстрела. К тому видно, что рукава куртки наиболее

загрязнены сурьмой, меньше свинцом, цинком, медью, и дифениламином. Это объясняется тем, что сурьма является основным компонентом инициирующего состава капсюля воспламенителя и во время выстрела вместе с газопороховой струей оседает на одежде, в том числе и на руках. Свинца же здесь немного меньше, это объясняется тем, что свинец в основном входит в состав пули и преимущественно отлагается на преграде, что согласуется с проведенными нами исследованиями, где на преграде свинец присутствует в зависимости от дистанции выстрела от 300,70 до 4295,33 мг/кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Продукты выстрела, отложившиеся на оружии, на преградах, объектах вещной обстановки на месте преступления, а также на руках и одежде стрелявшего человека, представляют собой многокомпонентный состав, состоящий из сложной смеси органических и неорганических составляющих. Наиболее специфичными компонентами продуктов выстрела – компоненты-маркеры являются Sb, Pb, Zn, Cu, дифениламин.

На сегодняшний день перспективным методом в аналитической химии является метод инверсионной вольтамперометрии, который достаточно часто применяется для определения токсичных металлов (цинк, кадмий, свинец, медь, мышьяк, ртуть) в токсикологии, а также при исследовании пищевых продуктов и т.д. Однако, отсутствуют данные о возможности применения данного метода для решения задач криминалистики.

Для изучения возможности определения компонентов-маркеров в продуктах выстрела методом ИВ нами были приготовлены модельные растворы, содержащие определяемые вещества $C(\text{Cu}^{2+})=0,01\text{мг/дм}^3$, $C(\text{Pb}^{2+})=0,02\text{мг/дм}^3$, $C(\text{Zn}^{2+})=0,01\text{мг/дм}^3$, $C(\text{Sb}^{3+})=0,01\text{мг/дм}^3$, $C(\text{дфа})=0,02\text{мг/дм}^3$, с целью выбора рабочих условий определения Pb, Cu, Zn, Sb и дифениламина (рабочий электрод, фоновый электролит, потенциал и время накопления) как в отдельности, так и совместно.

Исходя, из требований к безопасности проводимых исследований и отказа использования металлической ртути в анализе использовали безртутные электроды: графитовый электрод модифицированный солью висмута, серебряный электрод модифицированный солями арилдиазоний тозилатами и стеклоуглеродный электрод.

Графитовый электрод покрытый солью Vi (III), готовили путем нанесения на графитовую подложку пленки соли Vi (III) концентрации 100мг/дм^3 в результате электролиза, при потенциале $-1,0\text{В}$ и времени

электролиза 150 секунд. Использование висмутового графитового электрода позволило получить на одной вольтамперной кривой хорошо воспроизводимые аналитические сигналы свинца, цинка и меди с низким значением остаточного тока, хорошим разрешением аналитических сигналов. Совместное определение свинца, цинка и меди возможно благодаря схожести химических свойств, одинаковой степени окисления, а также хорошей растворимости в карбоновых и оксикарбоновых кислотах. Сурьма и дифениламин на висмутовом графитовом электроде не определяются. В качестве фоновых электролитов для определения Pb, Cu, Zn использовали 0,1 М HCl, 0,4 М винную кислоту и ацетатный буферный раствор с pH=5. Как показали экспериментальные данные, каждый из этих растворов может быть использован, однако линейные диапазоны концентраций и максимальные аналитические сигналы $E_p(\text{Zn}^{2+})=-0,7\text{В}$, $E_p(\text{Pb}^{2+})=-0,5\text{В}$, $E_p(\text{Cu}^{2+})=-0,3\text{В}$ были получены на фоне ацетатного буферного раствора с pH=5, при потенциале накопления $E_n=-1,2\text{В}$ относительно хлоридсеребряного электрода в течение 150 секунд с продувкой инертного газа азота, с фиксированием анодных пиков при ступенчатом изменении потенциала от -1,01 В до -0,10 В. При введении добавок АС Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} токи пиков возрастают пропорционально введенным концентрациям, что дает возможность количественного определения свинца, цинка и меди.

ВА определение сурьмы проводили на электроде, представляющим собой серебряный электрод, модифицированный органическим реагентом (модификатором). В процессе модификации между поверхностью электрода и модификатором происходит образование между функциональными группами ковалентных связей. Достоинством ОМЭ является: высокая чувствительность и селективность определения, низкий предела обнаружения, возможность многокомпонентного анализа, широкий спектр определяемых соединений, безопасность.

В качестве модификатора использовали соли аралдиазония тозилата с различными группами заместителей: карбокси – COOH, amino – NH₂ и нитро

– NO_2 . Наиболее устойчивые и воспроизводимые аналитические сигналы сурьмы получены на серебряном электроде, модифицированном солями арилдиазония тозилата концентрацией $0,2 \text{ ммоль/дм}^3$ при времени электролиза 10 секунд и потенциале электролиза $0,0\text{В}$. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора и увеличение времени электролиза вызывает снижение тока пика сурьмы, что можно объяснить формированием многослойных и менее проницаемых покрытий поверхности серебряного электрода органическими фрагментами, которые блокируют эффективную рабочую поверхность электрода, распределяясь по всей площади подложки, приводя к снижению аналитического сигнала сурьмы на вольтамперограмме.

На основании проведенных исследований, ОМЭ для определения сурьмы предложено изготавливать следующим образом: перед модифицированием серебряный электрод шлифуют на фильтровальной бумаге и ополаскивают бидистиллированной водой, после чего, проводят модифицирование электрода путем электролиза. Затем ОМЭ ополаскивают бидистиллированной водой. Полученный таким способом электрод сохраняет стабильность в работе в течение 3-4 суток и устойчив при хранении в бидистиллированной воде.

При выборе фонового электролита руководствовались химическими свойствами сурьмы: исходя из того, что в нейтральных и слабокислых растворах сурьма гидролизуеться с образованием SbO^+ , а электрохимически активной формой сурьмы является Sb^{3+} и Sb^{5+} , которые существуют в кислых растворах, для определения использовали кислые растворы фоновых электролитов с различным катионно-анионным составом и pH: $0,25 \text{ М}$ раствор соляной кислоты, $0,1 \text{ М}$ раствор щавелевой кислоты, $0,1 \text{ М}$ раствор лимонной кислоты. Исследования влияния природы фонового электролита на определение сурьмы показали, что наибольшая чувствительность аналитического сигнала получена на фоне $0,25 \text{ М}$ раствора HCl , в то время как на фоне лимонной и винной кислот, значение тока пика сурьмы меньше, что может быть обусловлено процессами гидролиза, протекающими в

слабокислых растворах. Поэтому дальнейшее определение Sb^{3+} проводили на фоне 0,25 М раствора HCl .

При сравнении аналитических сигналов сурьмы, полученных на ОМЭ с различными группами заместителей: карбокси – COOH , амино – NH_2 и нитро – NO_2 , а также на РПЭ, показано, что наиболее высокой чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя.

На основании полученных результатов предложена методика ВА определения Sb^{3+} на ОМЭ- NH_2 , заключающаяся в накоплении Sb^{3+} при потенциале $E_n = -1,1\text{В}$ относительно ХСЭ в течение 50 секунд в фоновом растворе 0,25М HCl , с удалением кислорода из фона продувкой азотом, с дальнейшим фиксированием анодного пика в режиме ступенчатого изменения потенциала от $-0,45\text{ В}$ до $0,07\text{ В}$. Определяли концентрацию сурьмы по высоте сигнала в диапазоне потенциала пика $(-0,05 \pm 0,05)\text{В}$, применяя метод добавок аттестованной смеси.

Определение дифениламина, как показал анализ литературных данных, проводят методом хроматомасс-спектрометрии, с регистрацией хроматограмм по полному ионному току (TIC-режим) в диапазоне 50–650 а.е.м. и выделением иона дифениламина с массой 169 а.е.м. Так же, регистрацию сигнала осуществляют и по заданному иону с массой 169 а.е.м. (SIM-режим). Идентификацию хроматографических пиков проводят по времени удерживания дифениламина и масс-спектру. Содержание дифениламина в пробах определяют методом градуировочного графика по высоте аналитического сигнала. Данный способ в случае определения низких концентраций дифениламина не позволяет дать количественную оценку, только качественную, при этом, у метода низкая чувствительность к дифениламину. Кроме того, хроматографическому анализу предшествует пробоподготовка, в результате которой происходят потери дифениламина.

В отечественной литературе отсутствуют данные о применении метода инверсионной вольтамперометрии при определении дифениламина,

хотя он успешно применяется для определения таких органических веществ как анилин и фенол. Недостатком вольтамперометрического определения анилина и фенол является использование трехэлектродной системы, требующей длительной подготовки электродов к анализу.

Создание нового экспрессного метода определения дифениламина, обладающего низким пределом обнаружения, высокой чувствительностью является актуальной задачей инверсионной вольтамперометрии с достижением высокой чувствительности метода без сложной и длительной подготовки электродов.

Для определения дифениламина использовали стеклоуглеродный электрод промышленного производства, т.к. он обладает высокой электрохимической устойчивостью, большой областью рабочих потенциалов и несложным обновлением поверхности. Изучили электрохимическое поведение дифениламина в растворах фоновых электролитов: 0,2 М растворе натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4), 0,1 М растворе натрия виннокислого кислого ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$). Наибольшее значение тока пика получено на фоне 0,1 М раствора натрия виннокислого кислого ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$).

Также изучили кинетику накопления дифениламина на стеклоуглеродном электроде, построены экспериментальные зависимости тока пика дифениламина (I , мкА) от потенциала накопления (E_n , В) и времени накопления (τ_n , с). Выбранные значения потенциала накопления (E_n) и времени накопления (τ_n) позволяют фиксировать хорошо воспроизводимые аналитические сигналы дифениламина с четко выраженным максимумом.

Как показали экспериментальные данные, хорошо воспроизводимый аналитический сигнал дифениламина с четко выраженным максимумом $E_n(\text{дфа})=0,7$ В получен на фоне 0,1 М раствора $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ при потенциале накопления $E_n=-0,1$ В относительно электрода сравнения ХСЭ в течение 20 с, с пропусканием 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. Рабочая скорость развертки потенциала составила $w=20$ мВ/с. При повышении скорости развертки чувствительность определения повышается минимально, и форма пика дифениламина искажается. При введении добавки АС дифениламина ток пика возрастает пропорционально введенной концентрации, что дает возможность количественного определения.

Таким образом, на модельных растворах была показана возможность определения металлов: 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 кислого на стеклоуглеродном электроде. Нижние границы определяемых содержаний составили: для цинка – $0,01 \text{ мг/дм}^3$; свинца – $0,002 \text{ мг/дм}^3$; меди $0,02 \text{ мг/дм}^3$; сурьмы – $0,0002 \text{ мг/дм}^3$; дифениламина – $0,001 \text{ мг/дм}^3$ с погрешностью менее 15%.

Учитывая, что продукты выстрела представляют собой многокомпонентную смесь, имеющую в своем составе органическую и неорганическую части, для определения компонентов-маркеров в различных объектах необходимо было разработать алгоритм пробоподготовки объектов исследования, включающий перевод продуктов выстрела с объекта-носителя в раствор, стадию разделения и перевода компонентов в электрохимически активную форму.

Изучено влияние различных растворителей и времени экстракции на полноту экстракции компонентов-маркеров с объекта-носителя в раствор. Исследования показали, что этанол является результативным растворителем для извлечения дифениламина, и после экстракции в течение 24 часов экстрагируется максимально возможное количество дифениламина (полнота экстракции составила 97%). Для извлечения сурьмы, свинца, цинка, меди выбран 7%-ный раствор азотной кислоты, после 24 часов экстракции извлекается максимально возможное количество сурьмы, свинца, цинка, меди (полнота экстракции составила 95%).

Использование различных экстрагентов для извлечения дифениламина и металлов не позволяет провести их определение в одном экстракте. Как показали исследования дифениламин, сурьма, цинк, свинец и медь не могут быть определены в одном экстракте, так как для извлечения дифениламина подходит этиловый спирт, а для извлечения металлов (сурьмы, цинка, свинца и меди) подходит 7%-ный раствор азотной кислоты. Поэтому нами предложена схема поэтапной экстракции, включающей экстракцию дифениламина из объекта исследования с последующим его вольтамперометрическим определением, после чего объект исследования готовили для извлечения сурьмы, цинка, свинца и меди. Для этого, объект исследования вместе со спиртосодержащим раствором высушивали в токе теплого воздуха. Далее высушенный объект исследования экстрагировали обрабатывали 7%-ным раствором азотной кислоты, так чтобы раствор скрывал объект исследования, и экстрагировали в течение 24 часов при нормальных условиях. Затем полученный экстракт декантировали и помещали его в чистый кварцевый стаканчик, обрабатывали азотной кислотой и пероксидом водорода и проводили мокрое озоление. Зольный остаток растворяли и брали аликвоту для ВА определения металлов.

Предложенная методика вольтамперометрического определения компонентов-маркеров в продуктах выстрела и алгоритм пробоподготовки были апробированы на реальных объектах. В качестве объектов, содержащих продукты выстрела исследовали:

- мишени, содержащие пулевое повреждение
- смывы с рук человека до и после выстрела
- предметы одежды.

С помощью метода инверсионной вольтамперометрии в данных объектах проводили определение компонентов-маркеров.

При исследовании мишеней с пулевым повреждением показано, что исследуя участок преграды расположенный на удалении 10-25 мм от центра повреждения, возможно установить дистанцию «близкого выстрела».

Исследуя смывы с рук до и после производства выстрелов, замечено, что после производства выстрела на руках обнаружены дифениламин, сурьма, свинец, цинк, медь, в количестве, значительно превышающем содержание данных элементов до выстрела. Данный факт можно использовать для решения ряда криминалистических задач.

При определении дифениламина, сурьмы, свинца, цинка и меди на поверхности джемпера из тканого материала с пулевым повреждением обнаружены компоненты-маркеры, характерные для продуктов выстрела. Установлено, что выстрел произведен из огнестрельного оружия пулей со свинцовым сердечником, покрытым медью, с оржавляющим капсюлем-воспламенителем, снабженным бездымным порохом, с дистанции «близкого выстрела».

При исследовании поверхности одежды из кожи без повреждения, обнаружены компоненты-маркеры, по содержанию которых можно установить факт производства огнестрельного выстрела, и также определить тип используемого боеприпаса.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют расширить границы применения метода ИВА, показывая перспективность развития отрасли отечественного приборостроения, и исследований направленных на создание методической базы.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность определения наиболее специфичных веществ, свойственных только продуктам выстрела – компонентов-маркеров, таких как свинец, цинк, медь, сурьма, дифениламин в продуктах выстрела методом ИВ на безртутных электродах, подобраны рабочие условия, позволяющие с доверительной вероятностью $P=0,95$ определять минимальные количества $C_{\min}(\text{Pb})=0,002 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{Cu})=0,02 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{Zn})=0,01 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{Sb})=0,0002 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\min}(\text{дифениламин})=0,001 \text{ мг/дм}^3$ с погрешностью не превышающей 15%.

2. Получен аналитический сигнал дифениламина в фоновом электролите на стеклоуглеродном электроде и условиях электролиза: $E_{\text{н}}=-0,1\text{В}$, $\tau_{\text{н}}=20\text{с}$, $w=20 \text{ мВ/с}$, 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. Предложены условия устранения мешающего влияния белковых примесей.

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, количества выстрелов.

6. Содержание компонентов-маркеров в материале преграды зависит от дистанции выстрела, кривые содержания от дистанции выстрела имеют выраженные экстремумы в области до 1 метра, при дальнейшем увеличении дистанции происходит уменьшение содержания компонентов-маркеров – не имеет определенного характера. Таким образом, по содержанию компонентов-маркеров можно установить дистанцию «близкого выстрела».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботарев, Р.А. Некоторые особенности механизма образования материальных следов при совершении убийств / Р.А. Чеботарев // Юридическая мысль. – 2010. – №5. – С. 134-139.
2. Микляева, О.В. Обобщение экспертной практики по исследованию следов выстрела на руках и одежде стрелявшего / О.В. Микляева, И.Р. Степанова. – М.: Юрлитинформ, 2013. – 85 с.
3. Плескачевский, В.М. Криминалистическое оружиеведение: справочник / В.М. Плескачевский. – М.: Юриспруденция, 2002. – 126 с.
4. Владимиров, В.Ю. Криминалистическая (судебная) баллистика и ее практическое использование в раскрытии, расследовании и предупреждении преступлений: учебно-методическое пособие / В.Ю. Владимиров. – СПб.: Спб. ЮИ МВД России, 1995. – 31 с.
5. Поль, К.Д. Естественно-научная криминалистика / К.Д. Поль. – М.: Юридическая литература, 2005. – 114 с.
6. Кустанович, С.Д. Судебная баллистика / С.Д. Кустанович. – М.:1956. – 408 с.
7. Беляков, А.Л. Оружиеведение: Часть 3. Судебная баллистика: Учебное пособие / А.Л. Беляков, А.Н. Матюшенков, Т.В. Попова. – Челябинск: Челябинский юридический институт МВД России, 2004. – 200 с.
8. Бабак, Ф.К. Основы стрелкового оружия / Ф.К Бабак. – М., 2004. – 253 с.
9. Соколов, С.М. Судебнохимическая экспертиза материалов документов, копоти выстрела, волокнистых веществ и других вещественных доказательств / С.М. Соколов. – М.: Медицина, 1964. – 310 с.
10. Ануфриев, М.В. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы: Методические рекомендации / М.В. Ануфриев, Л.В. Бачурин, А.А. Мокроусов и др. – М.: ЭКЦ МВД России, 1999. – 33 с.

11. Определение расстояния выстрела: Методическое пособие для экспертов. – М: РФЦСЭ, 1995. – 154 с.
12. Лазари, М.А. Состояние экспертной практики определения дистанции выстрела и перспективы ее развития / М.А. Лазари. – СПб.: Санкт-Петербургский университет МВД России, 2014. – 84 с.
13. Белкин, Р.С. Криминалистическая энциклопедия / Р.С. Белкин. – М.: Изд-во БЕК, 1997. – 176 с.
14. Химическая энциклопедия в 5 т. – М: Советская энциклопедия, 1988. – 1 т.
15. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И. Л. Кнунянц, – М.: Сов. энциклопедия, 1983 – 792 с.
16. Быстрова, О.Н. Использование инструментальных методов при решении вопросов по исследованию следов и обстоятельств выстрела (по материалам обобщения экспертной практики производства судебно-баллистической экспертизы) / О.Н. Быстрова, И.Н. Шлюндина // Теория и практика судебной экспертизы. – 2011. – Т. 2 (22). – С. 137-146.
17. Биленко, Д.И. Исследование следов выстрела с помощью растрового электронного микроскопа / Д.И. Биленко, С.Б. Вениг, А.М. Захаревич, В.А. Федоренко и др. // Ж. теория и практика судебной экспертизы. – 2012. – Т. 1 (25). – С. 131–136.
18. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В двух книгах. Книга 1. Пер. с англ. / Д. Гоулдстейн, Д. Ньюбери. – М.: Мир, 1984. – 348 с.
19. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В двух книгах. Книга 2. Пер. с англ. / Д. Гоулдстейн, Д. Ньюбери. – М.: Мир, 1984. – 348с.
20. Попова, Т.В. О проблеме выбора методов собирания и исследования продуктов выстрела / Т.В. Попова. // Известия Саратовского университета. – 2012. – Т.12. вып. №3 – с. 76–78.

21. Федоренко, В.А. Исследование продуктов дальнего выстрела с помощью растрового электронного микроскопа / В.А. Федоренко, А.М. Захаревич, Д.И. Биленко, С.Б. Вениг, и др. // Известия Саратовского университета. – 2012. – Т. 12. вып. №3 – С. 72–76.

22. Теибе, У. Использование рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) для определения элементного состава в контрольных образцах кожи. / У. Теибе, З. Ганулевич. // Альманах судебной медицины. – 2004г. – Вып. 7. – С. 28-32.

23. Бахтияров, А.В. Физические основы рентгенофлуоресцентного анализа и возможности его применения при экспертных исследованиях. / А.В. Бахтияров. // Альманах судебной медицины. – 2004г. – Вып. 7. – С. 45-47.

24. Казимиров, В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов: автореф. дис.... канд. хим. наук (02.00.02) /Казимиров Владимир Иосифович. – Н. Новгород, 2009. – 25 с.

25. Звонарев, А.Г. Определение продуктов выстрела на ткани карманов одежды лиц, контактировавших с огнестрельным и газовым оружием / А.Г. Звонарев, Т.В. Попова, П.В. Панфилов. // Экспертная практика. – 2004. – №56 – С. 94–104.

26. Макаренко, Т.Ф. Особенности огнестрельных повреждений, причиненных резиновой картечью / Т.Ф. Макаренко, И.В. Демидов, В.А. Пашицев // Судебно-медицинская экспертиза. – 2003. – №5. С. 29-32.

27. Неклюдов, Ю.А. Судебная медицина / Ю.А. Неклюдов. – М.: Дрофа, 2007, – 608 с.

28. Толмачев, И.А. Возможности спектральных методов исследования повреждений, причиненных из оружия специального назначения / И.А. Толмачев, Ю.П. Панчук, И.Ю. Макаров // Судебно-медицинская экспертиза. – 2006. – №4. – С. 28-30.

29. Колкутин, Е.Б. Применение рентгенофлуоресцентной спектрометрии для выявления сурьмы на кисти стрелявшего / Е.Б. Колкутин // Альманах судебной медицины. – 2014. – № 7. – С. 65.

30. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин.– М.: Техгосфера, 2009. – 253 с.

31. Хилькевич, Т.Я. Определение методом эмиссионного спектрального анализа факта производства выстрела по следам на руках стрелявшего / Т.Я. Хилькевич, Л.Н. Шпаковская // Экспертная практика и новые методы исследования: Информационный сборник. – 1994. – Вып.1. – С. 56-59.

32. Черноиванова, Т.М. Применение МАЭС в экспертизе следов продуктов выстрела. / Т.М. Черноиванова, В.В. Бессонов // Материалы 6 международного симпозиума: Применение анализаторов МАЭС в промышленности. – Новосибирск: ВМК Оптоэлектроника, 2005. – С. 63-66.

33. Гордон, Б.Е. Спектральный эмиссионный анализ и его применение в криминалистике, судебной химии и судебной медицине / Б.Е. Гордон. – Киев: гостехиздат, 1962. – 304 с.

34. Колосова, В.М. Спектральный эмиссионный анализ при исследовании вещественных доказательств. Методическое пособие / В.М. Колосова, В.С. Митричев, Т.Ф. Одиночкина – М. 1974. – 144 с.

35. Митричев, В.С. Криминалистическое исследование следов выстрела методами спектрального эмиссионного анализа. Методическое пособие / В.С. Митричев. – М. 1960. – 49 с.

36. Казимиров, В.И. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии для определения компонентов продуктов выстрела на руках стрелявшего человека / В.И. Казимиров, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.– 2007. – №6 – С. 81-86.

37. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
38. Львов, Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б.В. Львов. – М.: Наука, 1966. – 392 с.
39. Прайс, В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Прайс. – М.: Мир, 1976. – 358 с.
40. Славин, В. Атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Славин. – Л.: Химия, 1971. – 296 с.
41. Казимиров, В.И. Исследование бездымных порохов на содержание меди, сурьмы, свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией / В.И. Казимиров, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.– 2005. Т.9– №1 – С. 53-57.
42. Сонис, М.А. Определение следов продуктов выстрела на одежде и руках стрелявшего / М.А. Сонис, И.Н. Шлюндина // Экспертная техника. – 1985. – №92 – С. 84.
43. Якубенене, М. Определение следов металлизации огнестрельных повреждений методом атомно-абсорбционного спектрального анализа / М. Якубенене, Ю. Варнайте // Альманах судебной медицины. – 2004г. – Вып. 7. – С.33-36.
44. Потапова, Л.Ф. Использование диффузно-контактного метода в судебно-баллистической экспертизе: Методические рекомендации / Л.Ф. Потапова. – М., 1987г. – 18 с.
45. Николаева, С.А. Определение сурьмы в продуктах выстрела с помощью диффузно-контактного метода: Методические рекомендации / С.А. Николаева. – М., 1988г. – 16 с.
46. Кустанович, С.Д. Исследование повреждений одежды в судебно-медицинской практике / С.Д. Кустанович. – М.: Медицина, 1965. – 36 с.

47. Glattstein, B. Improved Method for Shooting Distance / B. Glattstein, A. Vinokurov, N. Levin, A. Zeichner // *Forensic Sci.* 45(4) – 2000. – P. 801-806.
48. Mayer, F.X. Neue Methode zur Untersuchung von Nahschupspuren / F.X. Mayer, N. Wolkart // *Archiv Kriminologie.* – 1955. – Т. 116, 2, – P. 3-4.
49. Николаева, С.А. Использование диффузно-контактного метода для обнаружения продуктов сгорания бездымного пороха / С.А. Николаева // *Теория и практика судебной экспертизы.* – 2011. – Т.3(23), – С. 150-153.
50. Нуцков, В.Ю. Исследование следов выстрела методом хроматомасс-спектрометрии. / В.Ю. Нуцков, Л.В. Бачурин // *Экспертная практика.* –1996. – Вып.40. – С. 51-54.
51. Watson, J.T. Introduction to Mass Spectrometry: Biomedical, Environmental, and Forensic Applications. Second Edition / J.T. Watson – New York: Raven Press. 1984. – 148 p.
52. Казимиров, В.И. Применение хромато-масс-спектрометрии для обнаружения дифениламина в продуктах выстрела / В.И. Казимиров, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина // *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского.* – 2008. – № 1. – С. 47-52.
53. Nurul'Afiqah Hashimah Mohd Hashim Copper Determination in Gunshot Residue by Cyclic Voltammetric and Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy / Nurul'Afiqah Hashimah Mohd Hashim, Zainiharyati Mohd Zain and Mohd Zuli Jaafar // *MATEC Web of Conferences* 59, 04005, 2016.
54. Erden, S. Simultaneous determination of antimony and lead in gunshot residue by cathodic adsorptive stripping voltammetric methods / S. Erden, Z. Durmus, E. Kiliç // *Electroanalysis.* – 2011. – Т. 23, № 8. – P. 1967-1974.
55. O'Mahony, A.M. Orthogonal Identification of Gunshot Residue with Complementary Detection Principles of Voltammetry, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Sample, Screen, and Confirm / A.M. O'Mahony, I.A. Samek, S. Sattayasamitsathit, J. Wang //

Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, United States Anal. Chem –2014. – P. 8031–8036.

56. Salles, M.O. Lead determination in gunshot residues: A forensic study/ M.O. Salles, J. Naozuka, M. Bertotti // Microchemical Journal 101. – 2012. – P. 49-53.

57. Vuki, M. Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues / M. Vuki, K.K. Shiu, M. Galik, A.M. O'Mahony, J. Wang // Analyst. – 2012 Jul 21 – P. 144-147.

58. Lonsdale, W. Onsite Measurement of Lead in Gunshot Residues Using Linear Sweep Voltammetry / W. Lonsdale, M. Wajrak, S. Ridgway // Modern Environmental Science and Engineering. – October 2015, Volume 1, No. 4.– P. 192-195.

59. Bohannon, E. A Sensitive Electrochemical Method for the Analysis of Nitrite Ion and Metals in Gunshot Residue / E. Bohannon, D. Van Galen // Journal of Forensic Sciences, Vol. 36, No. 3. – 1991. – P. 886-893.

60. O'Mahony, A. M. Electrochemical detection of gunshot residue for forensic analysis: A review / A. M. O'Mahony, J. Wang // Electroanalysis. – 2013. T. 25, № 6. – P. 1341-1358.

61. Salles, M.O. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues / O.M. Salles, M. Bertotti, P. Thiago // Sensors and Actuators. – 2012. T. 166–167. – P. 848–852.

62. Слепченко, Г.Б. Многоэлементный анализ волос методом вольтамперометрии / Г. Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей, Н.П. Пикула // ЭМА – 2004: 6 Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием, Уфа, 23-27 мая, 2004. – Уфа, 2004. – С. 176–178.

63. Слепченко, Г.Б. Определение токсичных и жизненно важных элементов в пробах мочи электрохимическими методами (обобщающая статья) / Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Э.А. Захарова, В.М. Пичугина, О.Г. Филичкина и др. // Завод. лаб.: Диагност. матер. – 2010. – Т. 76; №7. – С. 13-19.

64. Слепченко, Г.Б. Вольтамперометрическое определение водорастворимых витаминов и флавоноидов на модифицированных тозилатными солями арилдиазония графитовых электродах / Г. Б. Слепченко, О.А. Мартынюк, М. Е. Труслова, П.С. Постников, НьонгФамКам, В.Д. Филимонов // Завод. лаб.: Диагност. матер. – 2009. – Т. 75; № 12. – С. 11-14.

65. Слепченко, Г.Б. Контроль качества и безопасности биологически активных добавок методом вольтамперометрии. Определение Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se / Г.Б. Слепченко, Э.А. Захарова, Е.Г. Черемпей, О.Г. Филичкина, Л.П. Земан, Н.П. Пикула, Т.И. Щукина // Хим.-фармац. журнал. – 2005. – Т. 39, № 11. – С. 50-53.

66. Захарова, Э.А. Определение свинца в аэрозолях методом вольтамперометрии на висмутовом пленочном электроде / Э.А. Захарова, Ю.А. Акенеев, А.М. Османова, Г.Б. Слепченко // Завод.лаб.: Диагност. матер. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 3-8.

67. МУ 08-47/174-2007 Методические указания. Воды природные, питьевые и очищенные сточные. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций марганца, сурьмы и висмута. Издание второе с изменением №1 (ТПУ, ВНПФ «ЮМХ») (ФР.1.31.2005.01632) – Томск, 2007 – 84 с.

68. Соколов, М.А. Определение сурьмы и олова в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на вращающемся твердом электроде / М.А. Соколов, О.Ю. Ануфриева, А.А. Осалихин, Ю.С. Павлова, А.Н. Семичев // 7 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009», Йошкар-Ола, 21-27 июня, 2009: Тезисы докладов. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 202-203.

69. Катенаире, Р. Инверсионная вольтамперометрия меди (II), висмута (III) и сурьмы (III) : Автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02 / Катенаире Рональд – М., 2004. – 19 с.

70. Huishi, G. Determination of trace amount of antimony (III) by adsorption voltammetry on carbon paste electrode / G. Huishi, X. Pengfeng, N.

Libo, L. Yiheng, H. Nongyue // *J. Southeast Univ.* – 2004. – Т. 20; № 2. – P. 221-225.

71. Domínguez, R.O. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes / R.O. Domínguez, M.M. Julia Arcos // *Anal. chim. acta.* – 2007. – Т. 589; № 2. – P. 255-260.

72. Pascal, S. Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode / S. Pascal, K.B. Gibbon-Walsh, M.S. Alves Georgina, M.V.M. Soares Helena, M.G. Berg Constant // *Anal. chim. acta.* – 2012. – Т. 746. – P. 53-62.

73. Fernandez-Bobes, C. Anodic stripping of heavy metals using a hanging mercury drop electrode in a flow system / C. Fernandez-Bobes, M.T. Fernandez-Abedul, A. Casta-Garia // *Electroanalysis.* – 1998. – V. 10, № 10. – P. 701-706.

74. МУ 08-47/136 Методические указания. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперметрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) (ТТИУ, ВППФ «ЮМХ») (ФР.1.31.2005.01637) – Томск, 2007 – 84 с.

75. Hong-wei, Y. Voltammetric determination of trace amounts of lead and cadmium in mineral waters / Y. Hong-wei, S. Zhen-nan, L. Si-min // *J. Hebei Inst. Architect. Sci. and Technol.* – 2002. Т. 19; № 4. – P. 5-6.

76. Qijin, W. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions / W. Qijin, Y. Fen, Z. Lina, W. Xiaoxia, Y. Nianjun // *Talanta.* – 2010. – Т. 82, № 5. – P. 1820-1825.

77. Jing, L. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film / L. Jing, G. Shaojun, Z. Yueming, W. Erkang // *Anal. chim. acta.* – 2009. – Т. 649, № 2. – P. 196-201.

78. Liping, Z. Voltammetric determination of lead (2+) and copper (2+) traces in drinking water / Z. Liping, X. He, X. Sujie, L. Linhong, J. Litong // *Acta chim. sin.* – 2009. – Т. 67, № 3. – P. 225-230.

79. Gil-Ho, H. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode / H. Gil-Ho, H. Won-Kyu, H. Seok-Jun, P. Joon-Shik, K. Sung-Goon // *Talanta*. – 2009. – Т. 77, № 4. – P. 1432-1436.

80. Зыскин, В.М. Применение комплекса "Экотест-ВА" для контроля содержания свинца и кадмия в пищевых добавках / В.М. Зыскин // 7 Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», Новосибирск, 11-16 окт., 2004. Т. 2 : Тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – С. 186.

81. Wang, Z. M. Bismuth/polyaniline/glassy carbon electrodes prepared with different protocols for stripping voltammetric determination of trace Cd and Pb in solutions having surfactants / Z.M. Wang, H.W. Guo, E. Liu, G.C. Yang, N.W. Khun // *Electroanalysis*. – 2010. – Т. 22, № 2. – P. 209-215.

82. Rievaj, M. Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode / M. Rievaj, P. Tomčík, M. Čerňanská, Z. Jánošíková, D. Bustin // *Chem. anal.* – 2008. – Т. 53, № 5. – P. 717-723.

83. Mhammedi, M.A. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -modified carbon-paste electrode for the determination of trace lead(II) by square-wave voltammetry / M.A. Mhammedi, M. Achak, A. Chtaini // *J. Hazardous Mater.* – 2009. – Т. 161, № 1. – P. 55-61.

84. Mohadesi, A. Multiwalled carbon nanotube modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for stripping voltammetric determination of Pb(II) / A. Mohadesi, Z. Motallebi, A. Salmanipour // *Analyst*. – 2010. – Т. 135, № 7. – P. 1686-1690.

85. Мусабекова, А.А. Вольтамперометрия меди, свинца и цинка на ионитовом угольно-пастовом электроде / А.А. Мусабекова, В.А. Захаров // 7 Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», Новосибирск, 11-16 окт., 2004. Т. 2 : Тезисы докладов. – Новосибирск, 2004. – С. 1-4.

86. Morante-Zarcero, S. Voltammetric analysis of Pb(II) in natural waters using a carbon paste electrode modified with 5-mercapto-1-methyltetrazol grafted

on hexagonal mesoporous silica / S. Morante-Zarcelero, A. Sánchez, M. Fajardo, I. Hierro, I. Sierra // *Microchim. acta.* – 2010. – T. 169, №1-2. – P. 57-64.

87. Armstrong, K.C. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode / K.C. Armstrong, C.E. Tatum, R.N. Dansby-Sparks, J.Q. Chambers, X. Zi-Ling // *Talanta.* – 2010. – T. 82, №2. – P. 675-680.

88. Zi-Ying, G. Determination of trace amounts of lead in a pencil / G. Zi-Ying, L. Rui-Feng // *Guangpu shiyanshi Chin. J. Spectrosc. Lab.* – 2005. – T. 22, № 2. – P. 362-365.

89. Amine, G.M. Assessment of lead and cadmium in canned foods by square-wave anodic stripping voltammetry / G.M. Amine, M. Srij, R. Mama // *Anal. Lett.* – 2009. – T. 42, № 9. – P. 1294-1309.

90. Mandil, A. Stripping voltammetric determination of mercury(II) and lead(II) using screen-printed electrodes modified with gold films, and metal ion preconcentration with thiol-modified magnetic particles / A. Mandil, L. Idrissi, A. Amine // *Microchim. acta.* – 2010. – T. 170, № 3-4. – P. 299-305.

91. He, X. Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes / X. He, Z. Liping, H. Dekun, X. Yuezhong, J. Litong // *Food Chem.* – 2008. – T. 109, № 4. – P. 834-839.

92. Ferenc, T. Calixarene/nafion-modified bismuth-film electrodes for adsorptive stripping voltammetric determination of lead / T. Ferenc, G. Alajos, B. Isván, T. Klára // *Electroanalysis.* – 2009. – T. 21, № 17-18. – P. 1961-1969.

93. Wu, Y. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode / Y. Wu, L. Nian Bing, L. Hong Qun // *Sens. and Actuators. B.* – 2008. – T. 133, № 2. – P. 677-681.

94. Mohadesi, A. Multiwalled carbon nanotube modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for stripping voltammetric determination of Pb(II) / A.

Mohadesi, Z. Motallebi, A. Salmanipour // *Analyst.* – 2010. – Т. 135, № 7. – P. 1686-1690.

95. Watsaka, S. Sequential injection monosegmented flow voltammetric determination of cadmium and lead using a bismuth film working electrode / S. Watsaka, P. Somkid, G. Kate, J. Jaroon // *Talanta.* – 2009. – Т. 79, № 4. – P. 1118-1124.

96. Zavarise, F. Determination of Pb (2+) in natural waters with 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS)chemically modified gold electrode / F. Zavarise, D. Merli, A. Profumo // *Anal. chim. acta.* – 2010. – Т. 668, №2. – P. 177-181.

97. Mhammedi, M.A. Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin modified platinum electrode / M.A. Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini // *Chemosphere.* – 2009. – Т. 76, № 8. – P. 1130-1134.

98. Bas, B. The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry / B. Bas, M. Jakubowska // *Anal. chim. acta.* – 2008. – Т. 615, № 1. – P. 39-46.

99. Jian-ping, L. Determination of lead traces by the adsorption voltammetry method using a solid electrode based on amalgam silver modified with dithizone / L. Jian-ping, L. Shang-wang // *Fenxi ceshi xuebao. J. Instrum. Anal.* – 2007. – Т. 26, № 1. – P. 100-103.

100. Toghil, K.E. Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an antimony nanoparticle modified boron-doped diamond electrode / K.E. Toghil, L. Xiao, G.G. Wildgoose, R.G. Compton // *Electroanalysis.* – 2009. – Т. 21, № 10. – P. 1113-1118.

101. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. С изм.1-10. Введ. 1976-01-01. – М.: Статинформ, 2008. – 20 с.

102. Liman, B.C. Survey of aflatoxin total (B1, B2, G1, G2) and aflatoxin B1 in hazel-nut by using enzyme immun assay method / B.C. Liman, S. Ne // Toxicol. Lett. – 2002. – Т. 135. – Р. 108-109.

103. Нейман, Е.Я. Рекомендации по метрологической оценке результатов определений / Е.Я. Нейман, Б.Я. Каплан // Ж. аналит. химия. – 1978. – Т. 33, № 3. – С. 607 – 609.

104. Бланк, А.Б. О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения / А.Б. Бланк // Ж. аналит. химия. – 1979. – Т. 34, № 1. – С. 5 – 9.

105. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2004, – 361 с.

106. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, – 19 с.

107. Налимов, В.В. Применение математической статистики при анализе вещества / В.В. Налимов. – М.: Физматгиз, –19 с.

108. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, – 19 с.

109. Дворкин, В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В.И. Дворкин. – М.: Химия. –20 с.

110. Румшинский, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство / Л.З. Румшинский. – М.: Наука. – 19 с.

111. Бирюков, В.В. Криминалистическое оружиеведение: учеб. пособие / В.В. Бирюков. – Луганск, 2013. – 256 с.