

Краснодарский университет МВД России

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ**

Учебное пособие

Краснодар  
2023

УДК 501+543.5  
ББК 24.5  
Ф503

Одобрено  
редакционно-издательским советом  
Краснодарского университета  
МВД России

Составители: *Е. Ю. Логачёва, К. В. Протасов, О. В. Рожко*

Рецензенты:

*О. Б. Дронова*, доктор юридических наук (Волгоградская академия  
МВД России);

*В. А. Омельченко* (Главное управление МВД России по Краснодар-  
скому краю).

**Физико-химические исследования** в судебной экспертизе [Элек-  
Ф503 тронный ресурс] : учебное пособие / сост. : Е. Ю. Логачёва, К. В. Про-  
тасов, О. В. Рожко. – Электрон. дан. – Краснодар : Краснодарский  
университет МВД России, 2023. – 1 электрон. опт. диск.

ISBN 978-5-9266-1964-2

Излагаются теоретические основы методов химического анализа, используемых в процессе производства судебных экспертиз. Содержатся материалы исследований, посвященных применению физико-химических методов для решения задач, встречающихся в судебно-экспертной практике. Приводятся примеры фрагментов экспертных заключений по результатам производства судебных химических экспертиз с использованием физико-химических методов анализа.

Для профессорско-преподавательского состава, адъюнктов, курсантов, слушателей образовательных организаций МВД России и сотрудников органов внутренних дел Российской Федерации.

УДК 501+543.5  
ББК 24.5

ISBN 978-5-9266-1964-2

© Краснодарский университет  
МВД России, 2023

© Логачёва Е. Ю., Протасов К. В.,  
Рожко О. В., составление, 2023

## Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	4
<b>Глава 1. Общие положения теории физико-химических методов исследования вещества</b> ...	6
§ 1. Вещество как объект криминалистического исследования.....	6
§ 2. Основные понятия и термины.....	8
§ 3. Способы перехода от аналитического сигнала к концентрации вещества.....	13
§ 4. Стадии физико-химического анализа объектов экспертного исследования.....	15
<b>Глава 2. Спектральные методы анализа</b> .....	20
§ 1. Характеристики и свойства электромагнитного излучения.....	20
§ 2. Атомные и молекулярные спектры, их происхождение.....	22
§ 3. Атомная абсорбционная спектроскопия.....	25
§ 4. Атомная эмиссионная спектроскопия.....	29
§ 5. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.....	34
§ 6. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях.....	40
§ 7. Спектроскопия в ИК-области электромагнитного спектра.....	50
<b>Глава 3. Хроматографические методы анализа и капиллярный электрофорез</b> .....	68
§ 1. Теоретические основы и сущность хроматографии.....	68
§ 2. Газовая хроматография.....	76
§ 3. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	82
§ 4. Хромато-масс-спектрометрия.....	87
§ 5. Применение хроматографических и гибридных методов анализа в судебно-экспертной практике.....	94
§ 6. Капиллярный электрофорез.....	149
<b>Литература</b> .....	155

## Предисловие

Физико-химические методы анализа являются инструментом исследования объектов при производстве различных видов криминалистических экспертиз веществ, материалов и изделий из них.

Изучению и разработке теоретической основы физико-химических методов исследования веществ посвящена такая отрасль научного знания, как аналитическая химия.

В аналитической химии под физико-химическими методами понимают методы анализа, основанные на возникновении и регистрации физического сигнала (аналитический сигнал) при химическом превращении вещества или его взаимодействии с потоком энергии.

В зависимости от физического принципа, отвечающего за формирование аналитического сигнала, физико-химические методы анализа классифицируют на:

- спектральные (оптические);
- электрохимические;
- хроматографические;
- капиллярный электрофорез.

Судебно-химические экспертизы имеют решающее значение при формировании доказательной базы во время расследования широкого круга преступных деяний. В литературе приводится множество примеров, иллюстрирующих значимость знаний теоретических основ аналитической химии и инструментальных методов анализа в уголовном судопроизводстве<sup>1</sup>.

Так, например, знания из области аналитической химии широко применяются при расследовании преступлений, связанных с незаконным оборотом наркотиков. Объектами исследования являются наркотические средства кустарного и промышленного производства, сырье для их изготовления, их следы на приборах дозировки (весах, ложках, посуде) и потреблений (трубках, шприцах), предметах упаковки и хранения, на одежде. На исследование направляются изъятые наркотические средства; частицы

---

<sup>1</sup> См.: Езыкян В.И. Аналитическая химия и криминалистическая практика: учеб. пособие. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. С. 61.

наркотических растений; предметы, имеющие следы наркотических веществ, приспособления для потребления наркотиков; одежда, сигареты, изъятые у подозреваемого; смывы рук с подозреваемого. На разрешение перед экспертом-химиком обычно ставятся такие вопросы: является ли представленное на исследование вещество наркотическим средством или сильно действующим фармацевтическим препаратом, если да, то каким именно; каково содержание наркотически активных компонентов в веществе, представленном на исследование; имеются ли на предметах-носителях (стенках шприца, ампулах) следы наркотических или сильно действующих средств, если да, то каких; содержит ли представленные на исследование табачные изделия, в том числе выкуренные наркотические средства, если да, то какие именно.

Данное учебное пособие нацелено на формирование представлений о теоретических основах методов химического анализа, используемых в процессе производства судебных экспертиз. Содержит материалы исследований, посвященных применению физико-химических методов для решения задач, встречающихся в судебно-экспертной практике. Приведены примеры фрагментов экспертных заключений по результатам производства судебных химических экспертиз, иллюстрирующих методологию отражения данных о вещественном составе объектов в выводах эксперта.

Материалы, изложенные в пособии, предназначены для профессорско-преподавательского состава высших учебных заведений системы МВД России, осуществляющих педагогическую деятельность по подготовке специалистов квалификации «судебный эксперт» (специальность 40.05.03 Судебная экспертиза).

# **Глава 1. Общие положения теории физико-химических методов исследования вещества**

## **§ 1. Вещество как объект криминалистического исследования<sup>1</sup>**

Вещества и материалы как источники информации о способе совершения и сокрытия преступления, преступнике, обстоятельствах, при которых было совершено преступление, широко используются в расследовании. При совершении преступления преступник невольно или намеренно вносит изменения во внешнее строение, состав или структуру этих объектов, которые могут являться следами-предметами или следами-веществами. Интеграция в сферу расследования преступлений достижений естественных и технических наук позволяет исследовать вещества и материалы, взятые как в макро-, так и в микроколичествах, и получать ценную розыскную и доказательственную информацию.

В рамках криминалистического исследования веществ и материалов изучаются те из них, которые наиболее распространены в следственной практике, как-то:

- наркотические вещества и лекарственные средства;
- лакокрасочные покрытия и материалы;
- металлы и сплавы;
- волокнистые материалы;
- нефтепродукты и горюче-смазочные материалы;
- стекло, фарфор, фаянс, керамика;
- полимерные вещества и материалы;
- парфюмерные и косметические средства и некоторые другие.

Не являются объектами криминалистического исследования веществ и материалов пищевые продукты и напитки, почва, объекты биологического происхождения.

Вещества и материалы несут существенную розыскную и доказательственную информацию и изымаются по самым разным

---

<sup>1</sup> URL: <https://be5.biz/pravo/k010/2-9.html>

категориям уголовных дел, чаще всего при производстве осмотра места происшествия, обыска, выемки. Они могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком (в том числе в вязкотекучем состоянии) и газообразном; представлять собой сыпучие или жидкие вещества или материалы; целые изделия, их фрагменты, частицы, пятна, волокна.

Методика обнаружения, фиксации и изъятия вещества или материала зависит от его природы и свойств, количества и той розыскной или доказательственной информации, которую надеются получить при исследовании этих объектов.

Разнообразие веществ и материалов (по природе, механизму образования, по происхождению и т. д.) вызывает необходимость их классификации<sup>1</sup> по различным основаниям (рис. 1).



Рис. 1. Классификация веществ и материалов, как объектов криминалистического исследования

<sup>1</sup> URL: [https://m.studref.com/458246/pravo/kriminalisticheskoe\\_issledovanie\\_veshchestv\\_materialov\\_izdeliy](https://m.studref.com/458246/pravo/kriminalisticheskoe_issledovanie_veshchestv_materialov_izdeliy)

В рамках *предварительного* или *экспертного исследования* вещества и материалы применяются методы:

- исследования морфологии (признаков внешнего строения) твердых веществ и материалов);
- установления состава веществ и материалов (элементного, молекулярного, фазового);
- изучения кристаллической структуры веществ и материалов;
- выявления их свойств и способности этих свойств проявляться в определенных условиях (например, способности вещества к самовозгоранию, растворимости при данной температуре в данном растворителе, электропроводности материала и пр.).

## § 2. Основные понятия и термины<sup>1,2</sup>

*Химический анализ* – совокупность методов и приемов исследования химического состава, строения и состояния анализируемых веществ и их смесей.

Различают качественный и количественный анализы.

Задача качественного анализа – обнаружение отдельных химических элементов, ионов, молекул веществ с применением аналитических (качественных) реакций.

*Аналитическая реакция* – реакция между исследуемым веществом и специально подобранным реактивом, сопровождающаяся внешним эффектом (появлением, исчезновением или изменением окраски, выделением осадка или газа).

Задачей количественного анализа является определение количественного содержания отдельных элементов в их соединениях, отдельных веществ в смесях (ионов в водных растворах).

---

<sup>1</sup> Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В. Алов и др.; под ред. Ю. А.Золотова. 5 е изд., стер. М.: Академия, 2012. 416 с.

<sup>2</sup> Аналитическая химия. В 2 кн. Книга 1. Химические методы анализа: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. 3-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 533 с.

*Средствами химического анализа* являются приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров.

*Метод анализа* – теоретически обоснованный принцип, положенный в основу анализа (независимо от определяемого компонента). При различии в принципах все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Следует отличать метод от методики анализа. Методика анализа – подробное описание всех условий и операций анализа исследуемого вещества. В методиках обязательно указываются объекты анализа, определяемые компоненты и применяемый метод.

Проявление или изменение химических или физических свойств вещества фиксируется в виде аналитического сигнала, который может быть измерен. Все методы анализа основаны на получении и измерении аналитического сигнала.

Аналитический сигнал проявляется в результате некоторого целенаправленного воздействия на пробу в ходе анализа. Как правило, название метода соответствует регистрируемому аналитическому сигналу.

Для получения сигнала, наиболее близкого к истинному, проводят предварительное разделение, при котором определяемый компонент отделяют от мешающих его определению веществ. Для учета посторонних мешающих сигналов применяют холостую пробу (холостой опыт). Холостая проба, содержащая все компоненты, кроме определяемого, должна быть проведена через все стадии анализа; сигнал от этой пробы вычитают из общего сигнала. По происхождению аналитического сигнала методы количественного анализа можно разделить на химические, физические и физико-химические. Химические методы основаны на применении различных типов химических реакций, в том числе кислотно-основных, окислительно-восстановительных, комплексообразования, осаждения. К химическим методам относят гравиметрические и титриметрические методы анализа. Для регистрации аналитического сигнала в гравиметрии служат аналитические весы, в титриметрии – измерительная посуда (бюретки, мерные пипетки). Иногда аналитический сигнал фиксируют визуально (выделение газа, изменение окраски индикатора). Физические методы основаны на измерении показателей каких-либо физических свойств (плотность, электропроводность, разность

потенциалов и др.). Физико-химические методы основаны на изменении физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций. Четких границ между химическими, физико-химическими и физическими методами нет. Физико-химические и физические методы анализа часто называют инструментальными, подчеркивая этим, что регистрация аналитического сигнала в них осуществляется с помощью измерительных устройств (инструментов).

Современная аналитическая химия включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа (ФХМА). Выделение ФХМА в самостоятельный раздел условно, так как этими методами решаются задачи и качественного, и количественного анализа.

К важнейшим характеристикам методов ФХА, определяющим успешность их применения для решения задач обнаружения и количественной оценки содержания веществ в исследуемых объектах, относят:

- чувствительность;
- избирательность;
- точность;
- экспрессность;
- возможность автоматизации;
- деструктивность/недеструктивность;
- возможность локализации.

*Чувствительность* определяется минимальным количеством вещества или его концентрацией, которые можно обнаружить или определить при использовании данного метода или методики (рис. 2).

Метод чувствителен, если небольшие изменения концентрации анализируемого компонента ( $c$ ) вызывают относительно большие изменения аналитического сигнала ( $y$ ). Количественно чувствительность характеризуется коэффициентом чувствительности:

$$H = \Delta y / \Delta c = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1}.$$

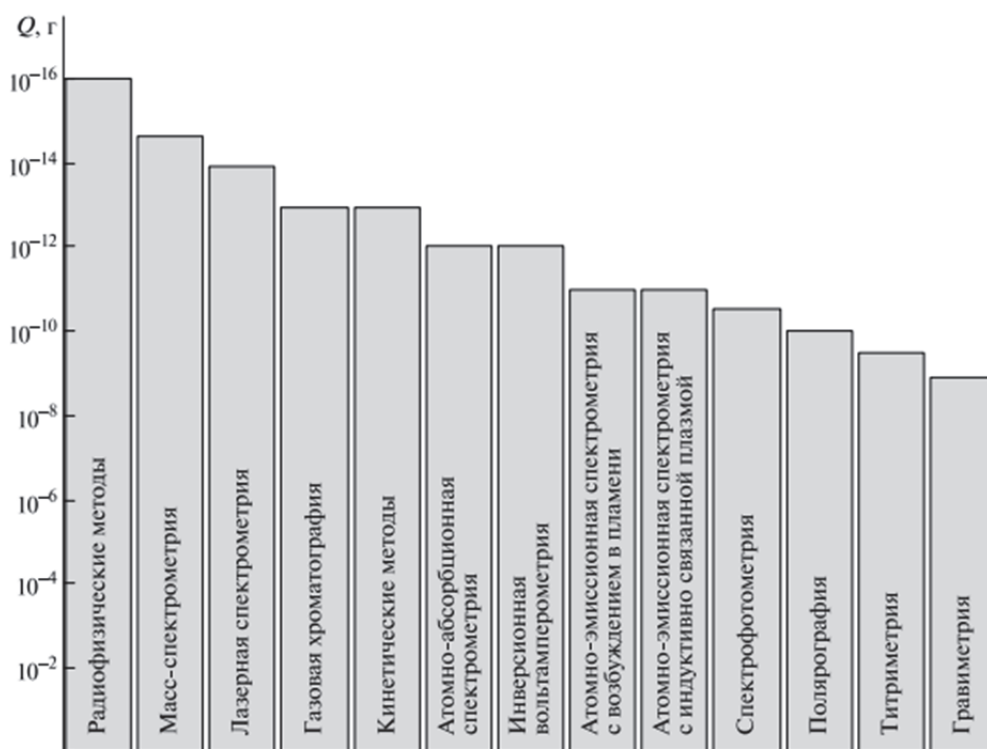


Рис. 2. Чувствительность химических методов анализа

*Избирательность (селективность)* характеризует возможность определение искомого компонента пробы в присутствии других мешающих веществ.

Избирательный метод – метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить анализируемые компоненты без помехи со стороны других компонентов пробы (матрицы).

Специфичный метод – метод, позволяющий определить только один компонент в пробе.

*Точность анализа.* Это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Высокая точность предполагает правильность результатов, незначительный разброс данных анализа. Точность часто характеризуют относительной погрешностью определения в процентах.

*Экспрессность метода.* Требование к экспрессности (быстроте) проведения анализа часто выдвигается как одно из основных при выборе метода и методики. Необходимость выбора экспрессного метода как правило диктуется задачами и целями анализа.

*Автоматизация анализа.* При проведении массовых анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа: это облегчает труд аналитика, заменяет многие ручные, трудоемкие операции автоматическими; снижает погрешности отдельных операций; увеличивает скорость проведения анализа; снижает его стоимость; кроме того, становится возможным анализ на расстоянии (вне лаборатории). В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено автоматизированным процессом производства и возрастающими требованиями к контролю качества продукции.

К специфическим требованиям, предъявляемым к выбору методов анализа при исследовании объектов судебной экспертизы, являются возможность проведения неdestructивного (без разрушения образца) и локального анализа.

Примером неdestructивного инструментального метода химического анализа может служить рентгенофлуоресцентное исследование продуктов выстрела или элементного состава драгоценных сплавов.

Локальный анализ в процессе производства судебных экспертиз может быть весьма полезен при выявлении состава рукописных штрихов, лакокрасочных покрытий, пятен различных веществ. При этом вводят новую характеристику – *пространственное разрешение*, т. е. способность различать близко расположенные участки образца. Пространственное разрешение определяется диаметром и глубиной области, разрушаемой при анализе. Наиболее высокое пространственное разрешение, достигаемое современными методами локального анализа, 1 мкм по поверхности и до 1 нм по глубине. Локальный анализ выполняют рентгеноспектральными методами (электронно-зондовый микроанализатор), атомно-эмиссионными спектральными методами с лазерным возбуждением, масс-спектрометрическими.

### § 3. Способы перехода от аналитического сигнала к концентрации вещества

После отбора и подготовки пробы следует стадия анализа (обнаружение компонента и определение его содержания). С этой целью измеряют аналитический сигнал ( $y$ ). В качественном анализе для обнаружения компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала (появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д.). Аналитический сигнал должен быть надежно зафиксирован. В количественном анализе измеряют величину аналитического сигнала (масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т. д.). Затем рассчитывают содержание компонента на основании функциональной зависимости: аналитический сигнал ( $y$ ) – содержание ( $c$ ):  $y = f(c)$ . Эта зависимость устанавливается расчетным или экспериментальным путем и может быть представлена в виде уравнения, таблицы или графика. Содержание определяемого компонента при этом может быть выражено в единицах массы (г, кг), количества вещества (моль) или через соответствующие концентрации.

По зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого компонента находят его концентрацию в исследуемом растворе. Обычно при этом применяют методы градуировочного графика, стандартов или добавок.

Наиболее распространен метод градуировочного графика. Обычно применяют прямоугольную систему координат: по оси абсцисс откладывают независимую переменную (концентрацию  $c$ ), по оси ординат – функцию  $y_x$  (аналитический сигнал). Строят график по данным анализа образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента (серия стандартных растворов с концентрациями  $c_1, c_2, c_3, c_4$ ). Затем, измерив величину аналитического сигнала в пробе  $y_x$ , находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику  $c_x$  (рис. 3).

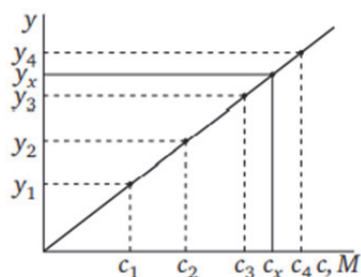


Рис. 3. Переход от АС к концентрации методом градуировочного графика

В методе стандартов измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе:

$$y_{\text{эт}} = Sc_{\text{эт}} \text{ и } y_x = Sc_x,$$

где  $S$  – коэффициент пропорциональности.

При определении малых количеств компонента следует учитывать влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала. Для этого применяют метод добавок. Отбирают  $n$  порций (проб) анализируемого раствора (1, 2, 3, ...,  $n$ ). В пробы (2, 3, ...) вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента и измеряют аналитический сигнал. По данным измерений строят график в координатах: аналитический сигнал – содержание определяемого компонента; за условный нуль принимают содержание определяемого компонента в пробе 1 без добавки. Экстраполяция (продолжение) полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию ( $c_x$ ) определяемого компонента (рис.4).

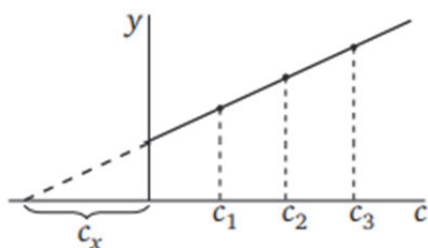


Рис. 4. Вид градуировочного графика при определении содержания компонента методом добавок

#### **§ 4. Стадии физико-химического анализа объектов экспертного исследования**

Физико-химический анализ вещества, связанный с криминалистическим исследованием объектов, является многостадийным процессом, включающим ряд этапов и стадий. При выполнении химического анализа с помощью любого метода можно выделить следующие основные этапы:

- изучение и анализ экспертной задачи;
- постановка аналитической задачи;
- выбор метода анализа;
- выполнение анализа;
- оценка качества анализа;
- интерпретация результатов анализа и ее отражение в выводах эксперта.

Этап, связанный непосредственно с проведением химического анализа, наиболее трудоемок и включает ряд стадий, представленных на рис. 5.

Первая стадия химического анализа – отбор средней (представительной) пробы. Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть представительной.

Пробоподготовка – совокупность действий над объектом анализа с целью превращения пробы в подходящую для последующего анализа форму, а также для концентрирования/разбавления аналита и избавления от мешающих анализу компонентов. Основная задача пробоподготовки – подготовка вещества для определенного вида анализа.

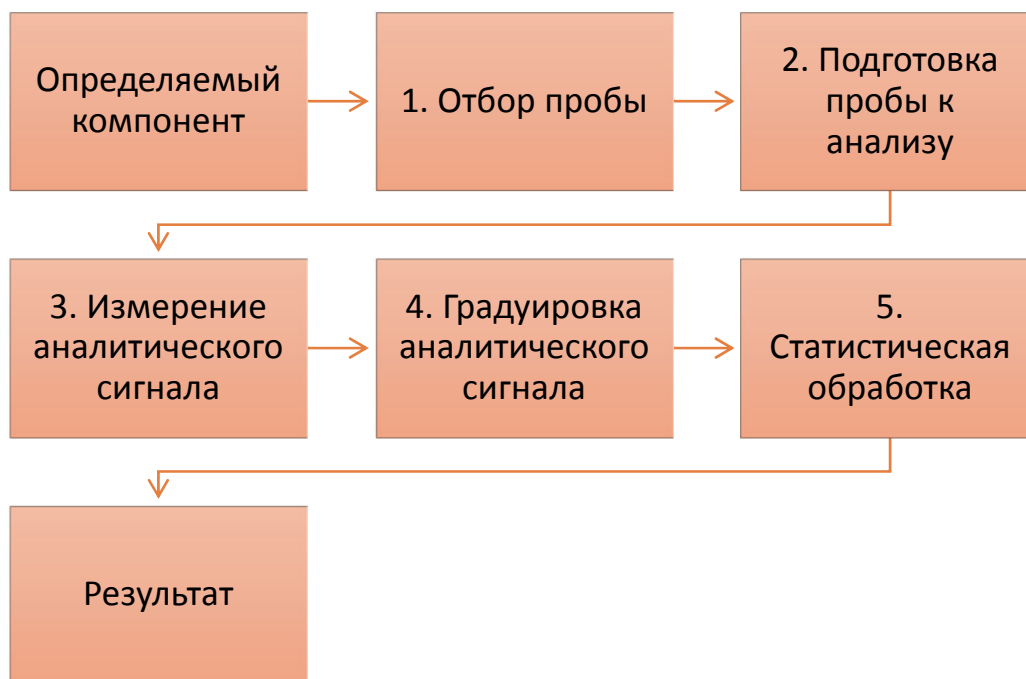


Рис. 5. Стадии физико-химического анализа объектов

После отбора и подготовки пробы наступают стадии химического анализа, на которых определяют количество компонента. С этой целью измеряют аналитический сигнал.

При определении количества компонента измеряют величину аналитического сигнала. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитического сигнала от содержания:  $y = f(c)$ , которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в единицах массы или через соответствующие концентрации.

Рассмотрим стадии физико-химического исследования на следующем примере<sup>1</sup> из практики экспертного исследования кондитерских изделий, содержащих наркотическое вещество ТГК, провозимых на территорию Российской Федерации путем контрабанды.

<sup>1</sup> Поташов М.Р. Физико-химическое исследование мучных кондитерских изделий, содержащих наркотическое средство тетрагидроканнабинол // Судебная экспертиза. 2020. № 1(61). С. 139–145.

ТГК является наркотически активным компонентом растения конопли, а сами листья конопли, в свою очередь, служат сырьем для таких наркотических средств, как каннабис (марихуана), гашиш и т. д. В России ТГК включен в Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681, и отнесен к наркотическим средствам, оборот которых в стране запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (список 1 перечня, раздел «Наркотические средства»). На территории Нидерландов в настоящее время функционируют более тысячи кофешопов, представляющих собой разновидность торговых заведений, имеющих разрешение на публичную продажу конопли и продуктов из нее. Деятельность кофешопов регулируется законодательством, разрешающим использование наркотических средств для приготовления кондитерских изделий и их продажу в специальных местах. Однако на территории России ТГК, все его изомеры и производные отнесены к наркотическим средствам, поэтому любая продукция, которая содержит наркотические средства из утвержденного перечня и перевозится через границы Российской Федерации, является объектом контрабанды независимо от массы вещества. Это тот случай, когда из-за различий между уголовными законодательствами государств возникают ситуации, при которых разрешенные на территории одного государства продукты, содержащие наркотические средства, при ввозе в другое государство становятся объектами контрабанды.

Для подтверждения наличия ТГК в изъятых образцах кондитерских изделий в процессе расследования правонарушений, связанных с контрабандой подобного рода наркотических средств был проведен физико-химический анализ в соответствие с нижеописанной схемой.

#### *1. Отбор представительной пробы.*

Кекс и печенье высушивают до воздушно-сухого состояния при температуре не более 45 °С, измельчают, гомогенизируют и от полученного объекта произвольно отбирают пробу из разных мест ввиду неравномерного распределения наркотика – сверху, с середины и снизу.

## *2. Пробоподготовка.*

В целях не только качественного, но и точного количественного определения наркотического средства ТГК в мучных кондитерских изделиях экстракцию необходимо проводить несколько раз. Экспериментальным путем установлено, что ТГК лучше всего растворяется в хлороформе. К навеске представительной пробы объекта добавляют хлороформ (ХЧ) в соотношении 1 : 10, затем полученный разбалтывают, оставляют на 10 мин. при комнатной температуре, после чего пробирку кладут в ультразвуковую ванну на 10 мин. Данная процедура проводится три раза. Каждый раз полученный экстракт помещают в отдельную пробирку, а к пробе добавляют очередную порцию хлороформа. После трехкратной экстракции к полученному экстракту добавляют две-три капли водного раствора аммиака (ХЧ) для лучшего разделения ТГК и неорганических солей, сахаров, крахмала и т. д. Дальнейшее исследование проводится по общим методическим рекомендациям.

## *3. Измерение аналитического сигнала.*

Для количественного определения наркотического средства используется метод газовой хроматографии с использованием внутреннего стандарта (метилстеарата). Для этого часть представительной пробы массой не менее 1,0 г заливают 10 см<sup>3</sup> раствора метилстеарата в хлороформе с концентрацией метилстеарата 1,0 мг/см<sup>3</sup>, добавляют каплю водного раствора аммиака, затем полученный экстракт исследуют методом газовой хроматографии. Если взять часть представительной пробы менее 1,0 г, возможно искажение результата из-за незначительного количества наркотика в общей массе изделия. Анализ проводится на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (Россия), капиллярной колонке Thermo TR-1MS (30 м x 0,32 мм с нанесенной метилсиликоновой фазой) или на аналогичном оборудовании. Условия анализа: температура инжектора – 280 °С, температура детектора – 290 °С, температура колонки изменяется от 200 °С до 280 °С со скоростью 10 °С/мин. Время выдержки при конечной температуре – 10 мин. Газ-носитель – гелий (азот), детектор пламенно-ионизационный. Объем вводимой пробы – 1 микролитр. Пробу вводят в хроматограф в режиме с делением потока 1 : 20.

#### *4. Статистическая обработка.*

Исследование объекта проводят в трех повторностях для репрезентативности.

#### *5. Результат и его интерпретация.*

В результате количественного определения ТГК в кексах и печенье выяснили, что в кексах содержание ТГК составляет от 0,3% до 0,8% от общей массы изделия, в печенье содержание ТГК меньше – от 0,006% до 0,01%.

## Глава 2. Спектральные методы анализа

К спектральным (оптическим) методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

### § 1. Характеристики и свойства электромагнитного излучения<sup>1</sup>

Электромагнитная волна состоит из двух компонентов – электрического (характеризуется вектором  $\vec{E}$ ) и магнитного (характеризуется вектором  $\vec{H}$ ), которые перпендикулярны друг другу и направлению движения волны (рис. 6), причем для ее распространения не нужна проводящая среда, т. е. возможно ее распространение в вакууме.

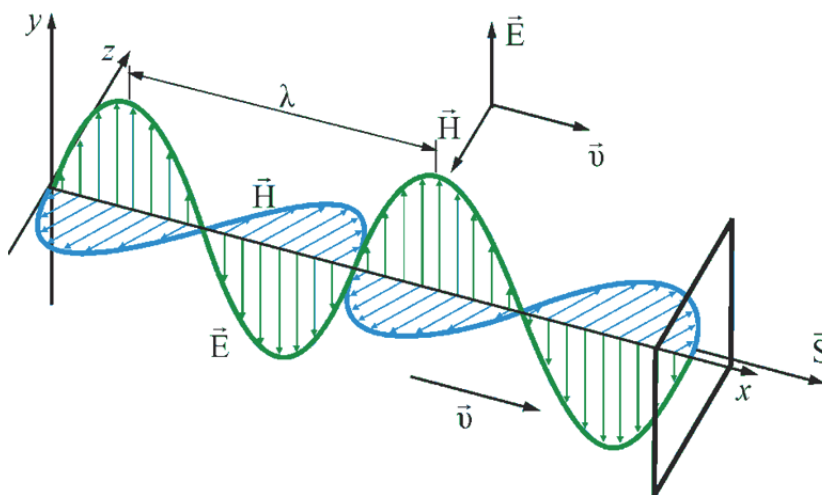


Рис. 6. Модель электромагнитной волны

<sup>1</sup> Беяцкий В.Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. пособие. Минск: БГМУ, 2015. 40 с.

Электромагнитное излучение обладает определенной энергией. Энергия кванта излучения, называемого фотоном, связана с частотой через уравнение Планка:

$$E = h\nu,$$

где  $E$  – энергия фотона, Дж;  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $\nu$  – частота излучения, Гц ( $\text{с}^{-1}$ ).

Между частотой электромагнитного излучения и его длиной волны существует взаимосвязь

$$\lambda = c/\nu,$$

где  $\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения, т. е. расстояние, которое проходит волна за один период ее колебаний (расстояние между двумя последовательными максимумами или минимумами), м;  $c$  – скорость распространения электромагнитной волны в данной среде, м/с;  $\nu$  – частота электромагнитного излучения (количество циклов в единицу времени, чаще всего в секунду), Гц ( $\text{с}^{-1}$ ).

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу и обладает как волновыми, так и корпускулярными (объект рассматривается как частица или система частиц) свойствами. Взаимосвязь между ними можно вывести из соотношения

$$E = m \cdot c^2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda},$$

где  $E$  – энергия волны;  $m$  – масса частицы;  $c$  – скорость распространения волны в данной среде;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота излучения.

После несложных преобразований можно получить

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c},$$

где  $\lambda$  – длина волны де Бройля.

Таким образом, объекту малой массы, например электрону или протону, можно приписать определенную длину волны.

Единицей измерения энергии электромагнитного излучения в системе СИ является Джоуль ( $1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot 1 \text{ Кл}$ ). В спектроскопии часто используют внесистемную единицу – электрон-вольт,

т. е. такую энергию, которую бы приобрел 1 электрон при разности потенциалов 1 В ( $1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ).

## § 2. Атомные и молекулярные спектры, их происхождение<sup>1,2</sup>

При поглощении атомом тепловой, электрической энергии или энергии электромагнитного излучения электрон из основного состояния переходит на более высокий энергетический уровень. Возвращаясь в основное состояние, атом испускает квант электромагнитного излучения, равный разности энергий возбужденного и основного состояний (рис. 7).

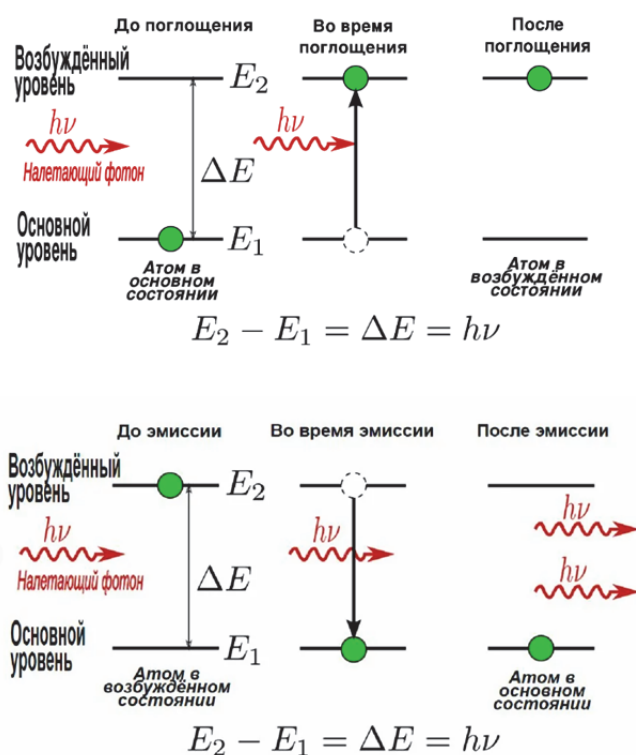


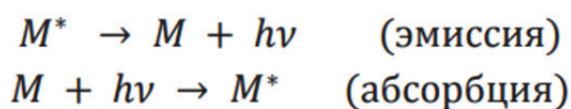
Рис. 7. Схема электронных переходов при поглощении и испускании атомами электромагнитной энергии

<sup>1</sup> Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. Электронное учебное пособие для студентов 2 курса ХИ им. А.М. Бутлерова. Казань: Казан. ун-т, 2019. 121 с.

<sup>2</sup> Короткова Е.И. Физико-химические методы исследования и анализа: учеб. пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 168 с.

Поскольку энергии в атоме квантованы и имеют строго постоянное значение, то и разность энергий двух уровней также постоянна и характеристична для определенного атома или соединения. На данном эффекте основаны эмиссионные спектральные методы, которые подразделяются на методы атомной и молекулярной эмиссионной спектроскопии. При обратном процессе, т. е. при возбуждении атома или молекулы квантами энергии, может наблюдаться ее поглощение. Данный эффект используется в методах атомной и молекулярной абсорбционной спектроскопии.

В эмиссионной спектроскопии возникновение аналитического сигнала обусловлено переходом электрона с возбужденного энергетического уровня на нижележащий уровень с испусканием кванта электромагнитного излучения, то в абсорбционных методах измеряется ослабление светового потока, связанного с поглощением кванта и переходом атома на возбужденный уровень:



Спектры испускания, или эмиссионные (рис. 8 а, б), получают при возбуждении атомов различными способами (тепловыми столкновениями, фотонами, электронным ударом и т. д.). Время жизни возбужденного состояния невелико и составляет  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  с. В течение этого времени атом теряет избыточную энергию путем испускания кванта электромагнитного излучения.

Спектры поглощения, или абсорбционные (рис. 8 в), наблюдаются при прохождении электромагнитного излучения, обладающего непрерывным спектром, через атомарные газы или пары.

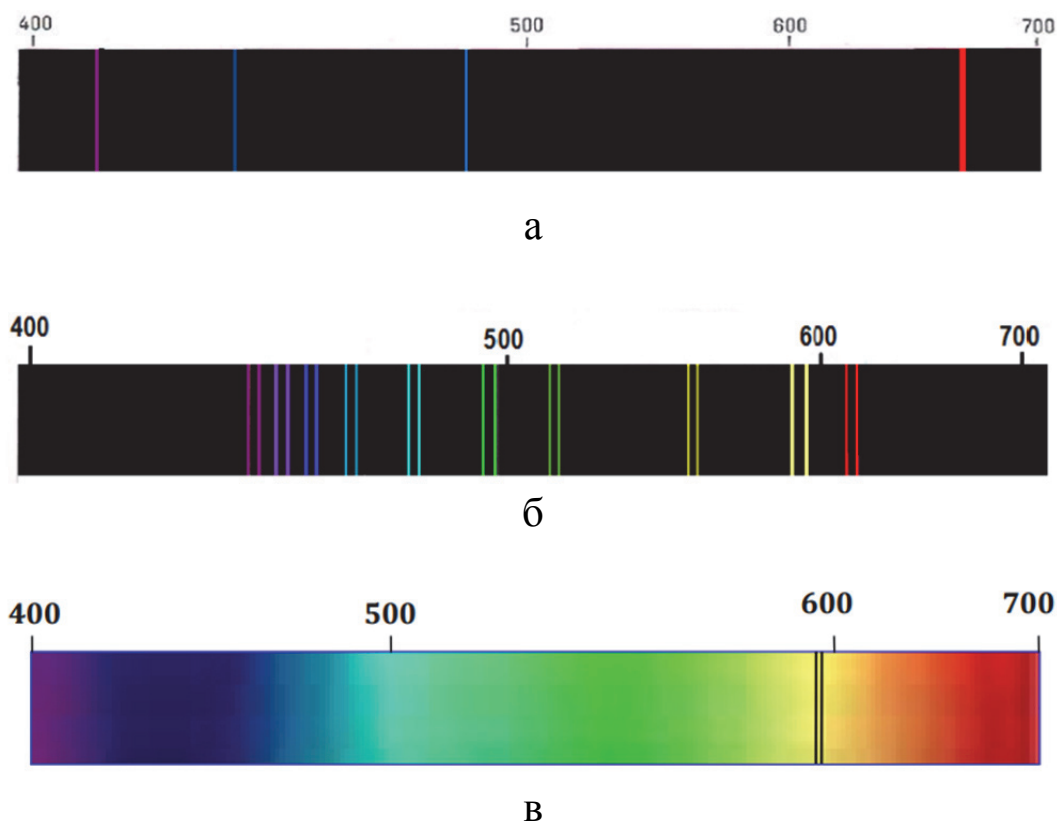


Рис. 8. Атомные эмиссионные спектры водорода (а) и паров натрия (б), абсорбционный спектр паров натрия (в)

Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}.$$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронных переходов, наименьший – энергия вращения молекул:

$$E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}} = 1:10^2:10^3.$$

Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и количественного (определение содержания компонента) анализа. Качественный анализ проводится на основе анализа положения (энергии, частоты, длины волны) максимумов линий в электромагнитном спектре. Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Для коли-

чественного анализа используется интенсивность линий, которая является функцией концентрации вещества. В качестве аналитического сигнала используется величина (интенсивность либо логарифм интенсивности в зависимости от применяемого метода), прямо пропорциональная концентрации.

Среди спектральных методов можно выделить методы атомной и молекулярной спектроскопии. В методах атомной спектроскопии поглощение или излучение квантов электромагнитного излучения происходит на уровне атомов, в молекулярной спектроскопии поглощает или изучает сама молекула или ее составные части. Это деление принципиально, поскольку в атомной спектроскопии наблюдаются узкие изолированные спектральные линии, а в методах молекулярной спектроскопии – широкие слабоструктурированные полосы.

### § 3. Атомная абсорбционная спектроскопия

#### *Теоретические основы<sup>1, 2</sup> и сущность метода*

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) основан на резонансном поглощении (абсорбции) света свободными атомами элемента, возникающем при пропускании пучка света через слой атомного пара. Селективно поглощая свет на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного в возбужденное состояние, а интенсивность проходящего пучка света на этой частоте экспоненциально убывает по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcl},$$

где:  $k$  – коэффициент поглощения света, зависящий от природы элемента;

$c$  – концентрация элемента;

$l$  – толщина поглощающего слоя, см.

При практических измерениях обычно пользуются значением оптической плотности, или абсорбции ( $A$ ):

$$A = \lg(I_0/I) = kcl.$$

---

<sup>1</sup> URL: <https://lektsii.org/7-47359.html>

<sup>2</sup> URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Атомно-абсорбционная\\_спектрометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Атомно-абсорбционная_спектрометрия)

Измерение оптической плотности производят с помощью спектрофотометрических приборов.

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра представлена на рис. 9.

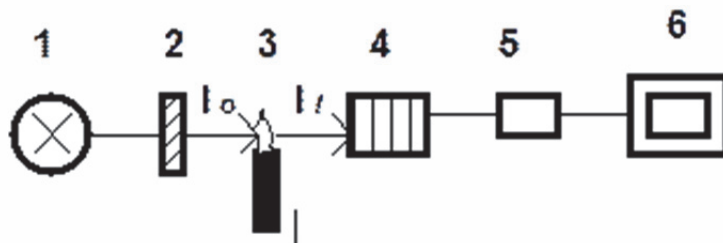


Рис. 9. Схема атомно-абсорбционного спектрометра:

- 1 – источник излучения; 2 – модулятор; 3 – горелка; 4 – монохроматор;  
5 – фотодетектор; 6 – регистрирующее устройство

Свет от источника резонансного излучения проходит через модулятор, пламя с атомизированной пробой, в которой частично поглощается, затем проходит через монохроматор, попадает на фотодетектор, затем на регистрирующее устройство.

Для успешного определения концентрации элемента в анализируемой пробе необходимо создать оптимальные условия для разделения молекул на атомы, выделения их в газовую фазу, наблюдения и регистрации в определенных условиях характеристических спектров поглощения.

Исходя из этих требований, строится вся аппаратура для атомно-абсорбционной спектрометрии.

*Источники излучения.* Теоретически в качестве источника излучения может служить любой источник (даже обычная лампочка накаливания), поскольку атомы определяемого элемента «выберут» из потока фотонов лишь те, которые соответствуют их энергетическим переходам (резонансное излучение). Однако на практике источники непрерывного излучения мало пригодны. Если использовать непрерывный источник излучения, то атомы вещества поглотят лишь очень небольшую часть падающего на них излучения и детектор не уловит разницу между излучением источника и излучением, прошедшим через пробу. Следовательно, чтобы поглощение атомами было заметно, нужно направлять на пробу излучение с очень узким интервалом длин волн. В идеале

необходимо излучение с длиной волны, соответствующей одному энергетическому переходу в атоме исследуемого вещества.

К таким идеальным источникам приближаются лампы с полым катодом, представляющие собой стеклянный баллон с кварцевым окном (рис. 10), заполненный инертным газом.

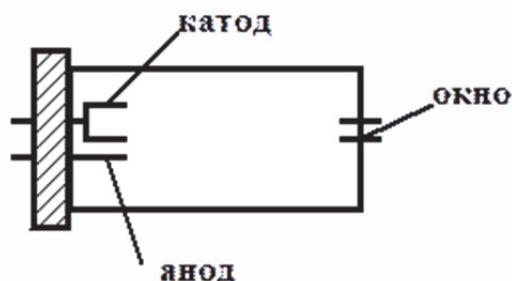


Рис. 10. Лампа с полым катодом

Цилиндр катода изготовлен из того металла, который нужно определять (иногда цилиндр покрыт этим металлом). На катод и анод, закрепленные в баллоне, подают высокое напряжение. Под действием высоковольтного разряда атомы инертного газа ионизируются, направляются к катоду и выбивают из него атомы металла, которые возбуждаются и испускают излучение с характерным для него линейчатым спектром. Излучение направляют на пламя (или в графитовую кювету), где находятся атомы определяемого элемента, поглощающие резонансное излучение источника. Таким образом, для определения каждого элемента нужна своя лампа.

*Образование атомов в пламени.* В ААС аналитический сигнал получают от невозбужденных атомов, поэтому одним из важнейших узлов атомно-абсорбционного спектрометра является устройство атомизации. В качестве атомизатора подходят лишь те источники, энергии которых хватает для распада вещества на атомы, но не для возбуждения атомов. Количество возбужденных атомов не должно превышать 0,02–0,1% от их общего числа. Этим требованиям удовлетворяют пламенные и электро-термические атомизаторы, в которых используется тепловая энергия. Перед атомизацией анализируемый образец переводят в раствор.

Типичное устройство пламенного атомизатора состоит из распылительной камеры и горелки (рис. 11).

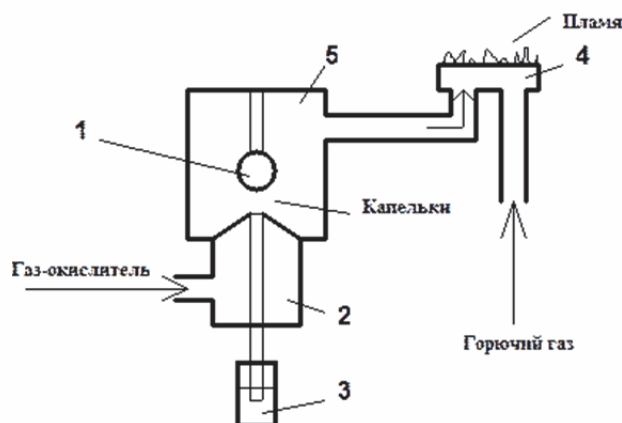


Рис. 11. Система распылитель-горелка:  
1 – импактор; 2 – распылитель; 3 – раствор пробы; 4 – горелка;  
5 – камера распыления

Раствор пробы впрыскивают с помощью распылителя в камеру, причем скорость впрыскивания раствора регулируют потоком газа-окислителя, например воздуха. Полученное облако капелек в камере распыления сталкивается на своем пути с механическим препятствием, называемым импактором, на котором большие капли осаждаются либо разбиваются об него на более мелкие. Маленькие капельки уносятся потоком газа-окислителя из камеры распыления в горелку, где они вместе с газом-окислителем смешиваются с горючим газом. Капельки со смесью горючего газа и окислителя проходят через узкую щель в торце горелки и при поджигании образуют пламя. Длина щели горелки определяет толщину поглощающего слоя.

В качестве окислителя в горелке используют закись азота, в качестве горючего газа – ацетилен. Температура пламени этой смеси достигает 3000К, пламя имеет превосходные восстановительные характеристики, и так как смесь этих газов горит достаточно медленно, капельки, частицы и свободные атомы пребывают довольно долго в пламени. Часто используют смесь воздуха с ацетиленом. Несмотря на более низкую температуру по сравнению с температурой пламени смеси закись азота – ацетилен, воздушно-ацетиленовое пламя имеет меньшую собственную эмиссию, которая является помехой для сигнала.

При определении следовых количеств элементов, когда требуется очень высокая чувствительность, используется непламенный атомизатор – графитовая кювета (графитовая трубка). Графитовая трубка быстро нагревается и проба, которая подается дозатором через отверстие в трубке, мгновенно испаряется, заполняя атомным паром трубку. Графитовая трубка находится в среде инертного газа (аргона), что исключает побочные реакции. Время пребывания атомов в трубке 1–1,5 с.

*Монохроматор.* Монохроматор служит для выделения узкого участка спектра; его основные детали – щели, линзы, зеркала и диспергирующие элементы (призмы, дифракционные решетки и др.)

*Детектор.* Детектор преобразует падающую на него световую энергию в электрический сигнал. В атомно-абсорбционном спектрометре для этой цели всегда используют фотоумножители.

### ***Применение в судебно-экспертной практике***

ААС, являясь селективным методом анализа, нашла применение для установления элементного состава в процессе экспертно-криминалистического исследования металлов и сплавов, следов продуктов выстрела, изделий из стекла и керамики, специальных химических веществ.

Применение метода ААС требует соответствующей пробоподготовки, заключающейся в переводе образца из твердого состояния в раствор путем минерализации в концентрированных кислотах, что приводит к разрушению объекта.

## **§ 4. Атомная эмиссионная спектроскопия**

### ***Теоретические основы<sup>1</sup> и сущность метода***

Атомно-эмиссионная спектроскопия – группа методов анализа, основанных на измерении длины волны и интенсивности светового потока, излучаемого возбужденными атомами в газообразном состоянии.

---

<sup>1</sup> URL: [https://studopedia.ru/18\\_31237\\_atomno-emissionnaya-spektroskopiya-fotometriya-plameni.html](https://studopedia.ru/18_31237_atomno-emissionnaya-spektroskopiya-fotometriya-plameni.html)

При эмиссионном анализе определяемое вещество, находящееся в газовой фазе, подвергают возбуждению, сообщая системе энергию в виде ЭМИ. Валентные электроны атома переходят на более высокий энергетический уровень. Энергия, необходимая для перехода атома из нормального в возбужденное состояние, называется *энергией возбуждения (потенциалом возбуждения)*. В возбужденном состоянии атом находится  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с, затем, возвращаясь на низкий энергетический уровень, испускает квант света строго определенной частоты и длины волны. Приборами фиксируют длину волны испускаемую атомом и получают линейчатый атомный спектр, который состоит из набора отдельных линий.

Элементы, содержащиеся в пробе, идентифицируют по набору спектральных линий (на основании частот или длин волн) испускаемого ЭМИ. Количественный анализ основан на измерении интенсивности спектральных линий элементов.

Общая схема спектральных приборов приведена на рис. 12.

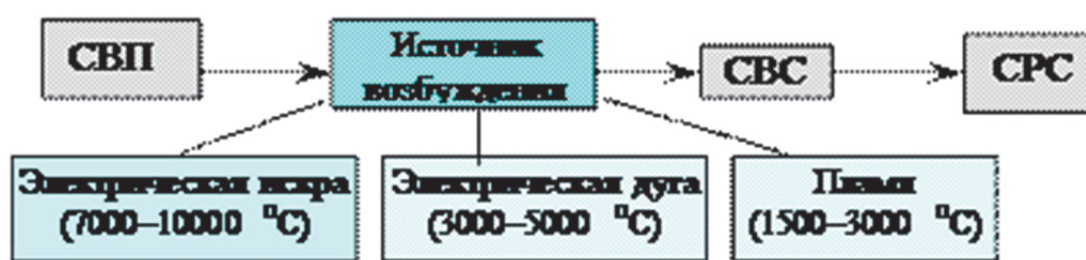


Рис. 12. Общая схема атомно-эмиссионных спектрометров

СВП – система ввода пробы (компрессор для получения аэрозоля).

СВС – система выделения спектра.

СРС – система регистрации спектра.

*Фотометрия пламени* – метод анализа, основанный на фотометрировании излучения возбужденных в пламени атомов. Вследствие невысокой температуры в пламени возбуждаются спектры элементов, имеющих низкую энергию возбуждения, – щелочные и щелочноземельные металлы.

При использовании наиболее распространенного пламени природного газа в смеси с воздухом ( $t = 1700\text{--}1900\text{ }^\circ\text{C}$ ) определяют 12 щелочных и щелочноземельных металлов, медь, серебро (табл. 1). Изменяя характеристику пламени, можно увеличить число определяемых элементов (табл. 2).

Таблица 1

*Аналитические линии важнейших элементов*

Элемент	Длина волны, нм	$E_{\text{возб}}$ , эВ	$E_{\text{и}}$ , эВ	Характеристика (окраска) линии
Калий	766,50	1,62	4,34	Темно-красная линия
Натрий	588,99	2,10	5,14	Желтая линия
Литий	670,78	1,85	5,39	Красная линия
Магний	285,20	4,37	7,65	Фиолетовая линия
Кальций	422,67	3,10	6,11	Фиолетовая линия
Барий	553,55	2,24	5,21	Желто-зеленая линия
Медь	515,50	4,52	7,72	Зеленая линия

Таблица 2

*Характеристика пламени*

Горючий газ	Окислитель	Возбуждаемые элементы
Природный газ (пропан-бутан)	Воздух	Щелочные металлы
Ацетилен	Воздух	Щелочные и щелочноземельные металлы
Водород	Кислород	Щелочные, щелочноземельные и тяжелые металлы
Ацетилен	Кислород	Ag, Cu, Mn
Ацетилен	Оксид азота $\text{N}_2\text{O}$	Тяжелые металлы (Pb, Cr, Cd, Fe, Sn)

Качественный анализ проводят по окраске перлов пламени и характерным спектральным линиям элементов (табл. 1). Количественный анализ основан на эмпирической зависимости интенсивности спектральной линии ( $I$ ) определяемого элемента от его

концентрации в пробе (с), которая описывается уравнением Ломакина-Шейбе:

$$I = ac^b,$$

где а – коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждение (температуры и стабильности пламени); b – коэффициент самопоглощения.

Для определения концентрации металла в пробе применяют методы градуировочного графика и добавок.

*Устройство пламенного фотометра.* Схема пламенного фотометра представлена на рис. 13. Анализируемый раствор через капилляр 1 под действием сжатого воздуха от компрессора 2 всасывается в распылитель 3 и в виде мелкодисперсного аэрозоля поступает в пламя горелки 5, предварительно смешиваясь с горючим газом. Конденсат выводится из распылителя и собирается в сосуде 4.

Возбужденные в пламени атомы элементов излучают свет определенной длины волны. Для устранения мешающего влияния излучения других элементов в приборе имеется система чувствительных селективных светофильтров 6, позволяющих выделить из общего светового потока излучение определяемого элемента. Монохроматический световой поток, попадая на фотоэлемент 7, вызывает фототок, интенсивность которого регистрирует микроамперметр 8. Измеряемая прибором величина – интенсивность излучения I, мкА.

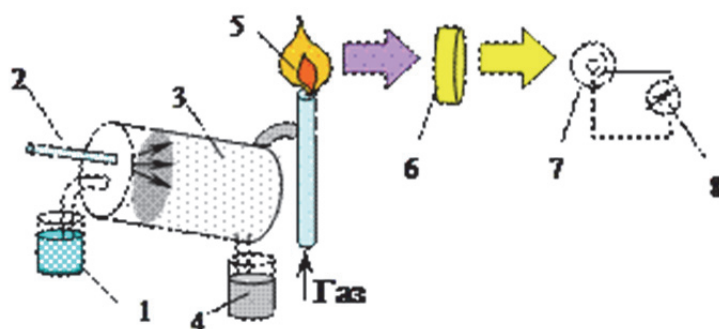


Рис. 13. Схема пламенного фотометра:

- 1 – сосуд с анализируемым раствором; 2 – трубопровод от компрессора;
- 3 – распылитель; 4 – сосуд с конденсатом; 5 – пламя; 6 – светофильтр;
- 7 – фотоэлемент; 8 – микроамперметр

### ***Применение в судебно-экспертной практике***

Метод атомной эмиссионной спектроскопии применяется для установления элементного состава объектов при экспертном анализе измененных нефтепродуктов, смазочных материалов, специальных химических веществ, изделий из металлов и сплавов, следов продуктов выстрела, изделий из стекла и керамики.

*Исследование наркотических средств, получаемых из растений.* Метод атомной эмиссионной спектроскопии рекомендован для определения элементного состава минеральной части растительного сырья при решении задачи по установлению общего источника происхождения наркотических средств, получаемых из конопли и мака<sup>1</sup>.

Последовательность действий эксперта при этом включает следующие этапы:

1. Отбирают представительную пробу массой не менее 0,5 г от каждого объекта методом квартования.

2. Просеивают и измельчают на капроновом сите с диаметром ячейки 0,5 мм верхушечные части куста конопли вместе со всеми органами растения, за исключением стебля. Спрессованные комки гашиша, опия предварительно измельчают. Маковую солому измельчают в кофемолке.

3. Приведенные таким образом в одинаковое состояние пробы высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С.

4. Взвешивают пробы, помещают в тигли и проводят минерализацию в муфельной печи по температурной программе: 1,5 ч – 250 °С; 2,5 ч – 450 °С.

5. Проводят взвешивание полученных зольных остатков и рассчитывают зольность каждой пробы и приведенный коэффициент зольности (К) (минимальную зольность одного образца принимают за единицу, а зольность остальных образцов делят на эту величину).

6. Перетирают в агатовой ступке до пудрообразного состояния полученные зольные остатки каждой пробы.

---

<sup>1</sup> Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. II / под ред. А.Ю. Семенова; общ. ред. В.В. Мартынова. М.: ЭКЦ МВД России, 2012. 800 с.

7. Отбирают от каждого зольного остатка навески массой не менее 10 мг в трехкратной повторности и помещают их в crater угольных электродов квалификации «осч».

8. Проводят спектрографирование зольных остатков.

9. Расшифровывают полученные спектры и проводят качественное сравнение элементного состава зольных остатков.

10. При совпадении качественного состава зольных остатков объединяют пробы в условные группы и рассчитывают для них интенсивности выявленных элементов с учетом приведенного коэффициента зольности на воздушно-сухую пробу. Оценку сравнения количественного состава проб проводят с использованием приемов математической статистики.

## § 5. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

### *Теоретические основы<sup>1</sup> и сущность метода*

Данный метод основан на анализе спектра, который получается методом воздействия на материал, который исследуется, рентгеновскими лучами. Во время облучения атом приобретает возбужденное состояние, которое сопровождается переходом электронов на квантовые уровни более высокого порядка. В таком состоянии атом находится очень мало времени, около микро-секунды, а после этого возвращается в свое основное состояние (спокойное положение). В это время электроны, находящиеся на внешних оболочках, или заполняют освободившиеся вакантные места, а лишнюю энергию выпускают в виде фотонов, или передают энергию другим электронам, находящимся на внешних оболочках (они называются ожэ-электронами) – рис. 14.

---

<sup>1</sup> URL: <https://fb.ru/article/322089/chto-takoe-rentgenofluorestantsnyiy-analiz>

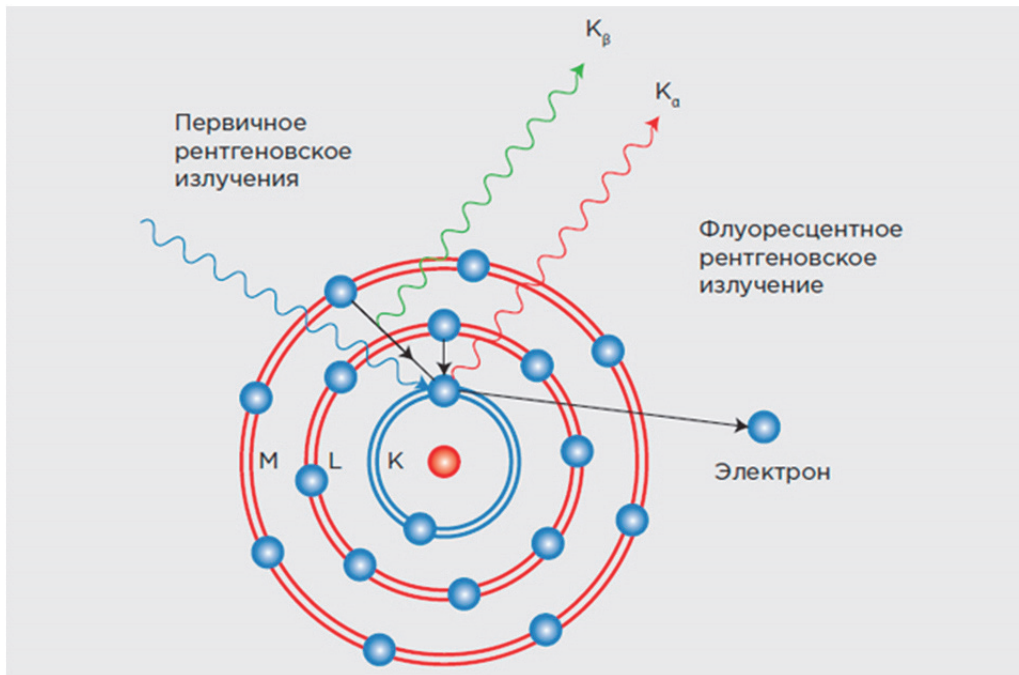


Рис. 14. Происхождение флуоресцентного рентгеновского излучения элементов

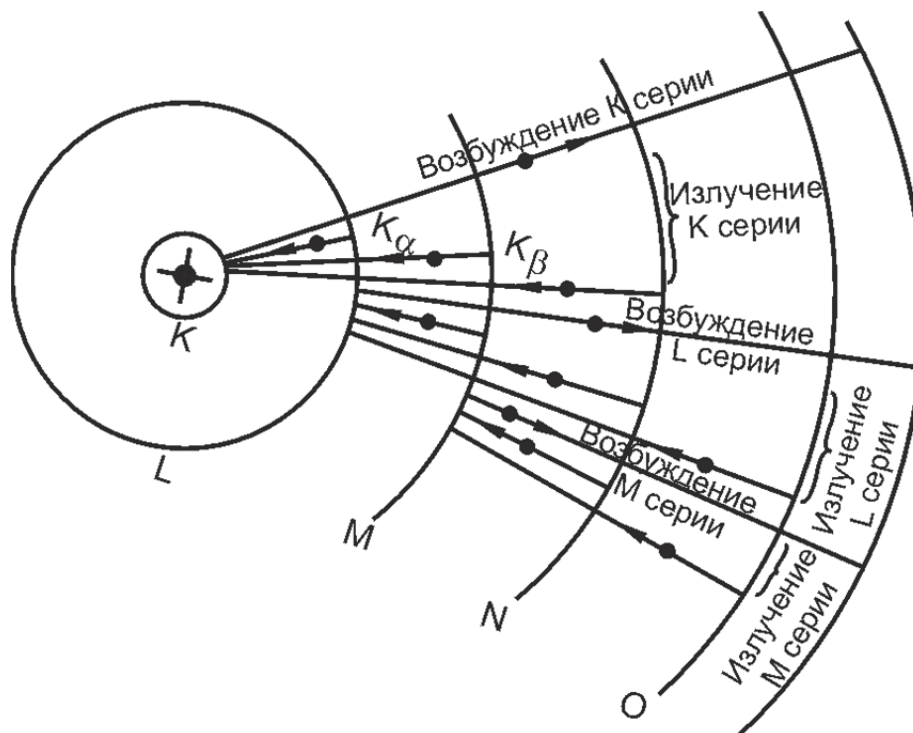


Рис. 15. Виды электронных переходов, возникающих в процессе флуоресцентного рентгеновского излучения

В это время каждый атом выделяет фотоэлектрон, энергия которого имеет строгое значение. К примеру, железо во время облучения рентгеновским излучением испускает фотоны, равные  $K\alpha$ , или 6,4 кэВ. Соответственно, по количеству квантов и энергии можно судить о строении вещества.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа металлов в качестве источника для излучения использует как изотопы различных элементов, так и рентгеновские трубки. В каждой стране используются различные требования к вывозу ввозу излучающих изотопов, соответственно в отрасли производства такой техники предпочитают использовать рентгеновскую трубку (рис. 16).

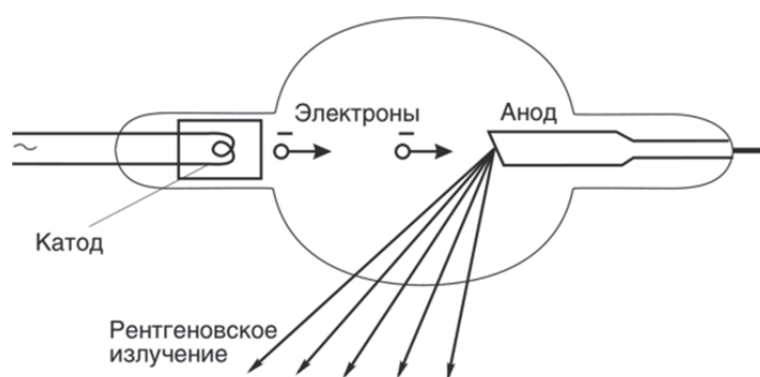


Рис. 16. Схематичное изображение рентгеновской трубки

Такие трубки бывают как с медным, серебряным, родиевым, молибденовым или иным анодом. В некоторых ситуациях анод выбирают в зависимости от задачи. Сила тока и напряжение для разных элементов используются разные. Легкие элементы достаточно исследовать напряжением 10 кВ, тяжелые – 40–50 кВ, средние – 20–30 кВ.

Во время проведения исследований легких элементов огромное влияние на спектр оказывает окружающая атмосфера. Для уменьшения этого влияния образец, находящийся в специальной камере, помещается в вакуум или заполняют пространство гелием. Возбужденный спектр регистрирует специальный прибор – детектор (рис. 17).

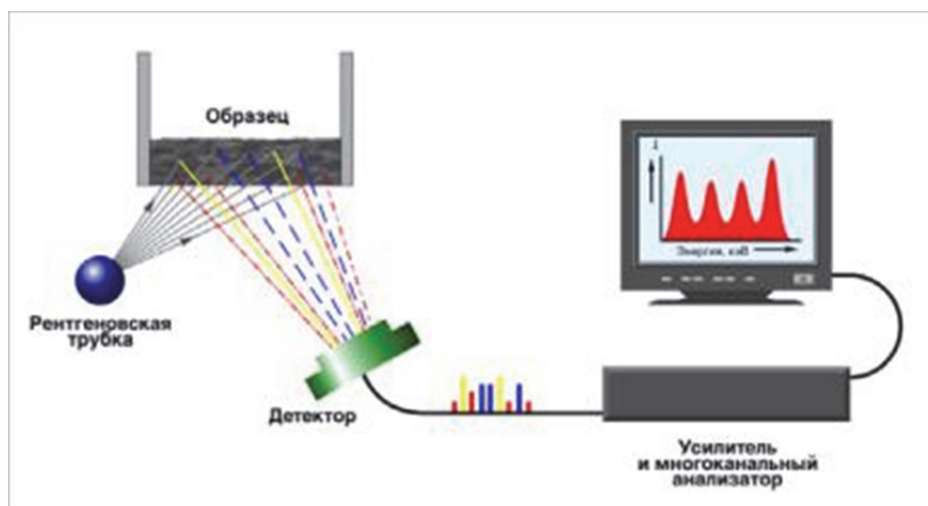


Рис. 17. Схема энергодисперсионного РФА-спектрометра

От того, насколько высокое спектрально разрешение детектора зависит точность отделения фотонов разных элементов друг от друга. Сейчас наиболее точной является разрешающая способность на уровне 123 эВ. Рентгенофлуоресцентный анализ прибор с таким диапазоном проводит с точностью до 100%. После того как фотоэлектрон преобразовался в импульс напряжения, который подсчитывается специальной счетной электроникой, он передается на компьютер. По пикам спектра, который дал рентгенофлуоресцентный анализ, легко качественно определить, какие именно элементы есть в изучаемом образце. Для того чтобы точно определить количественное содержание, нужно полученный спектр (рис. 18) изучить в специальной программе калибровки. Программа создается предварительно. Для этого используются опытные образцы, состав которых известен заранее с высокой точностью. Если говорить проще, то полученный спектр изучаемого вещества элементарно сравнивается с известным. Таким образом получают информацию о составе вещества.

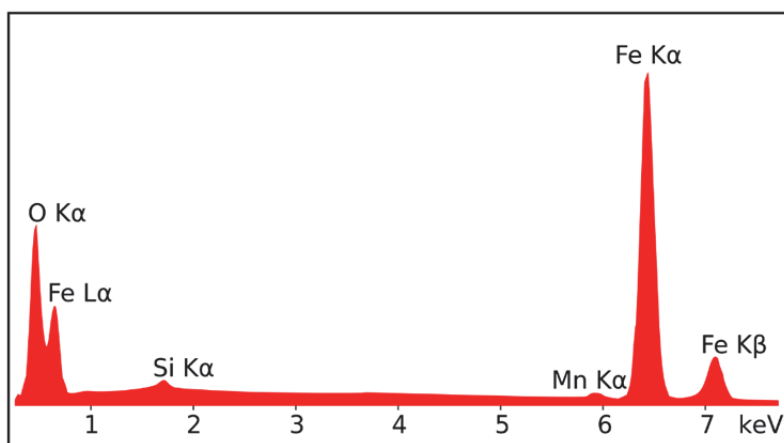


Рис. 18. Энергодисперсионный РФА-спектр

### ***Примеры применения в судебно-экспертной практике***

*Исследование следов выстрела.* Показана возможность исследования продуктов выстрела с помощью электронного микроскопа, снабженного системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа<sup>1</sup>. Метод позволяет определить тип капсюльного состава использовавшегося патрона и материал оболочки пули. Используемый в эксперименте РЭМ имеет разрешение до 1 нм в режиме высокого вакуума, при ускоряющем напряжении 30 кэВ, а система микроанализа позволяет качественно и количественно определять химический элементный состав с выбором исследуемой области (точки).

Определение химического элементного состава продуктов срабатывания капсюльного состава и выстрела проводилось методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа. Суть метода заключается в детектировании спектра характеристического рентгеновского излучения, генерируемого в зоне взаимодействия первичного пучка ускоренных электронов с образцом [3]. Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па.

Результаты количественного РФА-микроанализа химического состава продуктов выстрела показали, что патроны российского производства имеют капсюльный состав оржавляющего

<sup>1</sup> Биленко Д.И. и др. Исследование следов выстрела с помощью растрового электронного микроскопа // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 25. № 1. С. 130–136.

типа, а патроны импортного производства – капсули с неоржавляющим составом. Устойчивыми признаками оржавляющего состава является наличие в продуктах инициирования таких элементов, как Sn и K, а неоржавляющего состава – Ba и Pb и отсутствие олова.

*Определение элементного состава сплава и вставок в ювелирных изделиях*<sup>1</sup>. По уголовному делу, в целях определения стоимости кольца, на разрешение экспертов поставлен следующий вопрос: «Какова рыночная стоимость представленного на исследование кольца из металла белого цвета с одной бесцветной вставкой, в ценах, действовавших 00.00.0000?». Для определения стоимости кольца, изготовленного из драгоценных металлов со вставками из драгоценных камней, эксперту-товароведу необходимо знать процентное содержание драгоценных металлов в сплаве и природу вставки, в связи с чем для решения указанного вопроса были проведены исследования материала представленного кольца и вставки, в рамках которых экспертами решались следующие вопросы: «Из какого материала изготовлено представленное кольцо? Из какого материала изготовлена вставка в представленном кольце?».

Для определения элементного состава сплава в представленном на исследование объекте был применен метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Анализ выполнялся на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Orbis PC» фирмы «EDAX».

Элементный состав сплава, из которого изготовлен представленный объект, масс. %: Au – 75, Cu – 12, Ni – 4, Zn – 4, Ag – 5. Таким образом, результаты исследования показали, что представленный на исследование объект изготовлен из сплава золота (75%), серебра (5%), меди, никеля и цинка.

Для определения элементного состава вставки представленного объекта был также применен метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Условия регистрации аналитического сигнала аналогичны описанным выше для установления химического состава сплава. Объект поместили на рабочий

---

<sup>1</sup> Селиванов А.А. Методика исследования ювелирных изделий со вставками из облагороженных бриллиантов при производстве судебно-товароведческих экспертиз // Теория и практика судебной экспертизы. 2015. Т. 38. № 2. С. 135–144.

столик и облучали исследуемый участок. Результаты анализа показали отсутствие химических элементов тяжелее фтора, то есть вставки могут состоять только из легких элементов (бор, углерод, азот, кислород, водород), в частности алмазы.

## § 6. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях

### *Теоретические основы и сущность метода*<sup>1, 2</sup>

Молекулярную абсорбционную спектроскопию в УФ- и видимой областях спектра называют *спектрофотометрией* либо *фотометрией*.

Молекулярные абсорбционные спектры в УФ- и видимой области состоят не из отдельных четко определенных линий, а из широких полос.

Основными характеристиками полосы поглощения являются ее положение и интенсивность (рис. 19).

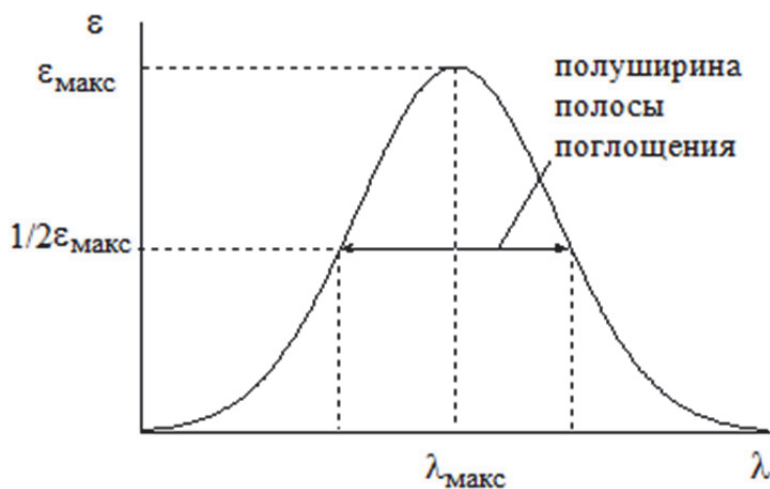


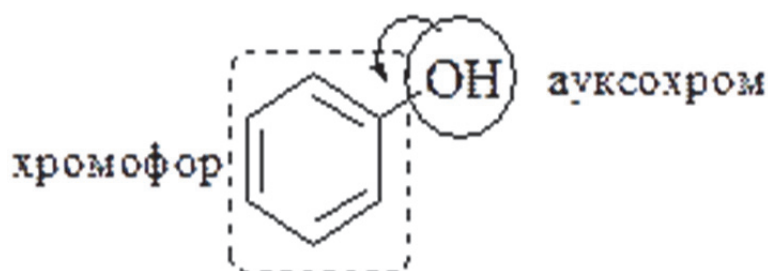
Рис. 19. Основные характеристики полосы поглощения

<sup>1</sup> URL: [https://studopedia.ru/4\\_17762\\_molekulyarnaya-absorbtsionnaya-spektroskopiya-v-uf-i-vidimoy-oblasti.html](https://studopedia.ru/4_17762_molekulyarnaya-absorbtsionnaya-spektroskopiya-v-uf-i-vidimoy-oblasti.html)

<sup>2</sup> Физико-химические методы исследования и анализа: учеб. пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова. Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 168 с.

Положение максимума полосы поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) соответствует длине волны такого электромагнитного излучения, энергия которого равна энергии необходимой для электронного перехода. Для характеристики ширины полосы поглощения используются величиной полуширины полосы поглощения. Интенсивность поглощения, которую можно охарактеризовать с помощью молярного коэффициента поглощения, зависит от вероятности данного электронного перехода. Поглощение с  $\epsilon_{\text{макс}} > 10^4$  считается интенсивным (максимально возможное значение  $\epsilon$  составляет примерно  $2 \times 10^5$ ), поглощение с  $\epsilon_{\text{макс}} < 10^3$  считается малоинтенсивным.

Группы, обуславливающие появление полос поглощения в молекулярных спектрах, называются **хромофорами**. Атомы или группы атомов, которые сами по себе не обуславливают появление полос поглощения, но влияют на характер поглощения хромофоров, называются **ауксохромами**.



*Измерение аналитического сигнала.* Объектами исследования в фотометрии обычно являются растворы. Принцип измерения аналитического сигнала заключается в сравнении интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через исследуемый раствор, а второй – через раствор сравнения. Классификация приборов, используемых в фотометрии показана на рис. 20.

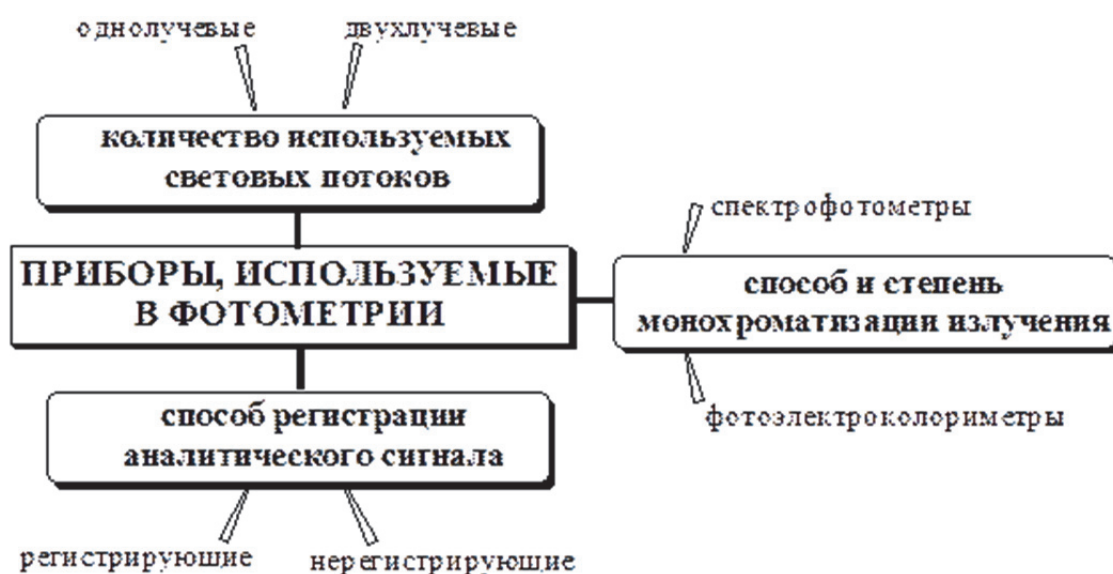


Рис. 20. Классификация приборов, используемых в фотометрии

Принципиальная схема однолучевого прибора показана на рис. 21.

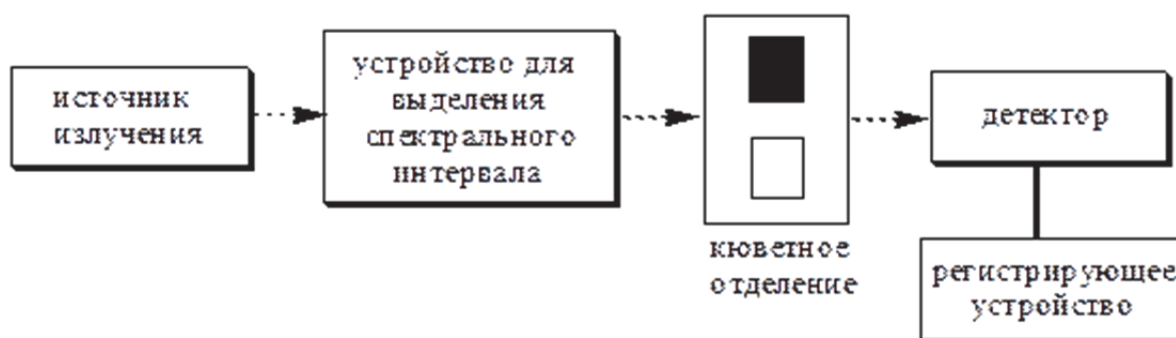


Рис. 21. Принципиальная схема однолучевого прибора для измерения светопоглощения в УФ- и видимой областях спектра

Источники излучения, используемые в фотометрии, дают непрерывные спектры. В качестве источников излучения используют дейтериевые лампы и лампы накаливания в зависимости от требуемого диапазона длин волн (рис. 22). Для получения видимого и длинноволнового УФ-излучения применяют также галогеновые лампы.



Рис. 22. Виды источников излучения, используемых в фотометрических исследованиях

В зависимости от того, каким образом происходит выделение из непрерывного спектра испускания источника нужного спектрального интервала, абсорбционные спектрометры можно разделить на 2 класса: фотоэлектроколориметры и спектрофотометры.

В фотоэлектроколориметрах для выделения нужного интервала длин волн применяют набор светофильтров. В спектрофотометрах для выделения из спектра испускания источника излучения с нужной длиной волны применяют монохроматоры: дифракционные решетки или призмы.

Растворы веществ, поглощение которых измеряется, помещают в специальные сосуды прямоугольной или, реже, цилиндрической формы, называемые кюветами.

В однолучевых приборах в поток излучения вначале помещают кювету сравнения и настраивают по ней прибор на ноль оптической плотности. Затем в поток излучения помещают рабочую кювету. В двухлучевых спектрометрах поток, выходящий из монохроматора, с помощью зеркала специальной конструкции расщепляется на два одинаковых потока: один направляется на кювету сравнения, а второй – на рабочую кювету. Потoki, выходящие из кювет, затем направляются на один и тот же детектор.



Рис. 23. Виды детекторов излучения, применяемых в спектрофотометрических исследованиях

К достоинствам спектрофотометрии относятся достаточно высокая чувствительность, простое аппаратное оформление, экспрессность.

*Законы светопоглощения в спектрофотометрических измерениях.* Основные положения и законы абсорбции излучения справедливы для всех областей спектра – от рентгеновского до радиоизлучения. Количественно поглощение излучения системой описывается законами Бугера–Ламберта–Бера и аддитивности.

*Закон Бугера-Ламберта-Бера.* При прохождении излучения через раствор светопоглощающего вещества поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы данного вещества. Понижение интенсивности зависит от концентрации поглощающего вещества и длины пути, проходимого потоком (рис. 24). Эта зависимость выражается законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc},$$

где

$I$  – интенсивность прошедшего светового потока;

$I_0$  – интенсивность падающего светового потока;

$l$  – длина оптического пути;

$c$  – концентрация светопоглощающего вещества в растворе;

$\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения.

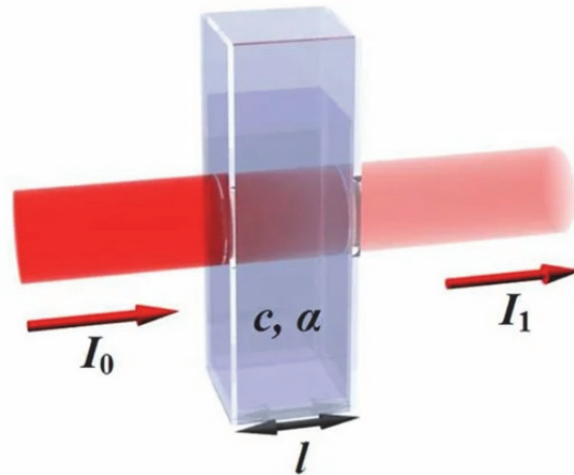


Рис. 24. Ослабление интенсивности потока монохроматического излучения при прохождении через раствор с веществом

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием):

$$T = I/I_0$$

$I_0$  – интенсивность падающего потока света;  $I$  – интенсивность потока света, прошедшего через раствор.

Пропускание выражают в процентах. Для абсолютно прозрачных растворов  $T = 100\%$ , для абсолютно непрозрачных  $T = 0$ .

Взятый с обратным знаком логарифм  $T$  называют оптической плотностью:

$$-lgT = -lgI/I_0 = lgI_0/I = A$$

Для абсолютно прозрачного раствора  $A = 0$ , для абсолютно непрозрачного –  $A \rightarrow \infty$ .

Объединив вышеуказанные выражения, получим

$$A = \epsilon lc$$

Физический смысл молярного коэффициента поглощения становится ясен, если принять  $l = 1$  см,  $C = 1$  моль/л, тогда  $A = \epsilon$ . Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора с толщиной слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения – индивидуальная характеристика вещества, он зависит от природы вещества и длины волны и не зависит от концентрации и длины кюветы.

*Закон аддитивности оптических плотностей.* Если в растворе  $n$  светопоглощающих компонентов, Компоненты химически не взаимодействуют между собой, то при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов при той же длине волны:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

### ***Применение в судебно-экспертной практике***

*Определение давности пятен крови.* Показана возможность использования оптической плотности для решения вопроса о давности образования пятен крови<sup>1</sup>. В целях решения вопроса о давности сухих пятен крови на предметах носителях волокнистой природы (хлопчатобумажная ткань) проведено колориметрическое изучение оптической плотности вытяжек из этих пятен. Колориметрия выбрана как относительно простой, общедоступный метод, не требующий специальных знаний и подготовки.

Как показали исследования, в пятне сухой крови на объекте-носителе волокнистой природы (хлопчатобумажная ткань) с течением времени происходят достоверные изменения, четко регистрируемые колориметрическим методом. Наиболее значимые изменения оптической плотности фиксировались на длинах волн 340 нм, 370 нм, 380 нм, 430 нм, 460 нм, 490 нм. В интервале давности пятна крови от 8 до 40 недель изменение оптической плотности его вытяжек происходило по линейному закону (рис. 25), что послужило основанием для разработки математического выражения, применимого для расчетного колориметрического определения давности крови в пятне на объекте-носителе волокнистой природы:

$$PBS_a = \left( \frac{0,2929 - D_{340}}{0,009} + \frac{0,5601 - D_{370}}{0,0103} + \frac{0,7869 - D_{380}}{0,019} + \frac{0,6904 - D_{430}}{0,0172} + \frac{0,2949 - D_{460}}{0,0088} + \frac{0,2783 - D_{490}}{0,0092} \right) \times 0,67 + 4$$

---

<sup>1</sup> Найденова Т.В., Вавилов А.Ю. Колориметрическое определение давности образования крови // Судебная экспертиза № 2(30). 2012. С. 128–134.

где  $PBS_a$  – расчетная давность пятна крови, недель;  $D_x$  – величина оптической плотности вытяжки из пятна крови на соответствующей длине волны.

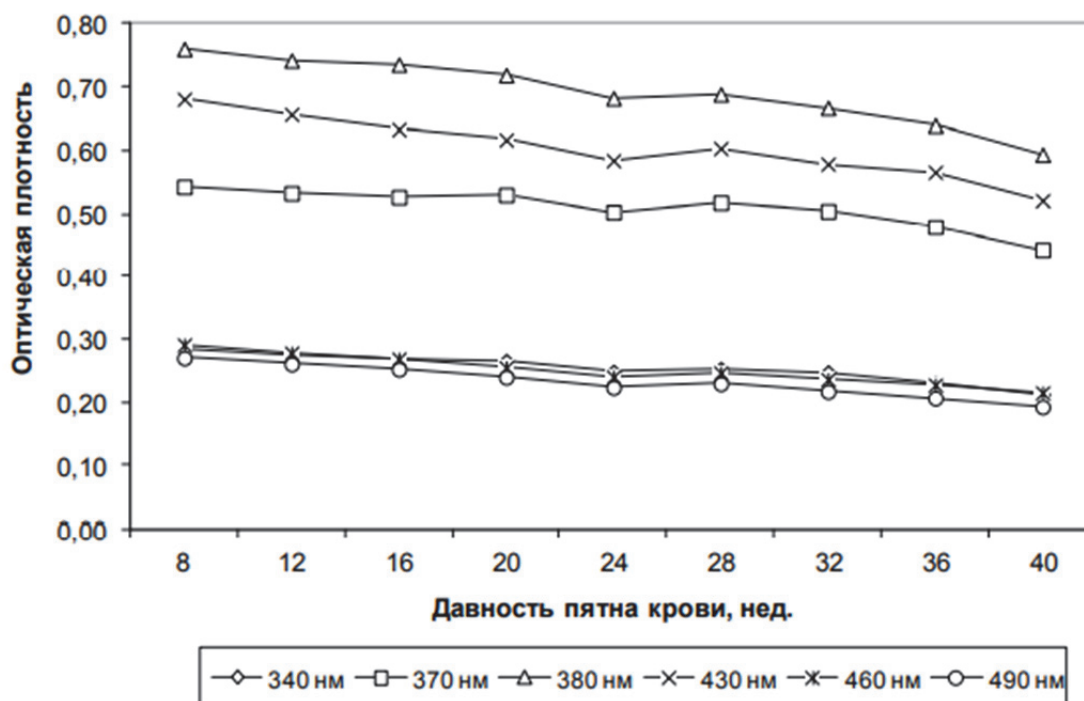


Рис. 25. Оптическая плотность вытяжек, полученных при исследовании пятен крови в зависимости от их давности

*Исследование материалов письма.* В работе<sup>1</sup> методом спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра исследованы образцы синих, черных и красных паст шариковых ручек разных производителей представленных на рынке канцелярских товаров. Установлено, что системы растворителей на основе ацетонитрила и диметилформамида позволяют извлечь основные окрашенные компоненты пасты, изучить спектральные характеристики красящих веществ пасты. Показана пригодность использованного метода для выявления их классификационных различий образцов паст шариковых ручек.

<sup>1</sup> Шапошник Е.И., Евтушенко И.Г. Возможности спектрофотометрического исследования паст шариковых ручек современных производителей // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2011. № 9(104). Выпуск 15/2. С. 258–265.

Изучение паст шариковых ручек синего, черного и красного цветов в невидимой зоне спектра проводилось в нативном растворе на основе ацетонитрила (65% (об.) в воде) на приборе СФ-56 в УФ-лучах при длинах волн от 210 до 250 нм.

В результате исследования растворов паст шариковых ручек красного цвета девяти образцов в ультрафиолетовой зоне спектра, их можно классифицировать на 3 группы в зависимости от значения длины волны в максимуме поглощения: 1 группа: Corvina (Италия) – 217 нм; 2 группа: Cello Maxriter (Индия), Erich Krause (Германия), Parm (США), Stabilo (Германия), Pensan (Турция) – 218 нм; 3 группа: Союз Беркли (Россия), Stabilo (Малазия), Китай (без фирмы).

На основе исследования растворов паст шариковых ручек черного цвета девяти образцов в ультрафиолетовой (УФ) зоне спектра, их можно классифицировать на 7 групп в зависимости от значения длины волны в максимуме поглощения: 1 группа: Pensan My Pen (Турция) – 221 нм; 2 группа: BOOM (Италия) – 222 нм; 3 группа: Stabilo (Германия) – 223 нм; 4 группа: Erich Krause Megapolis (Германия) – 224 нм; 5 группа: Berkly Delta (Россия) – 225 нм; 6 группа: Cello Maxriter (Индия), PILOT (Япония) – 228 нм; 7 группа: Corvina (Италия), KOON-I-NOOR (Чехия) – 229 нм.

*Судебно-экспертное исследование спиртосодержащих жидкостей.* Установлено, что путем регистрации и анализа УФ-спектров окрашенных спиртосодержащих жидкостей возможно выявление грубых подделок под коньяк при подкрашивании спиртов чаем, жженым сахаром, кофе, использовании различных настоев и экстрактов.

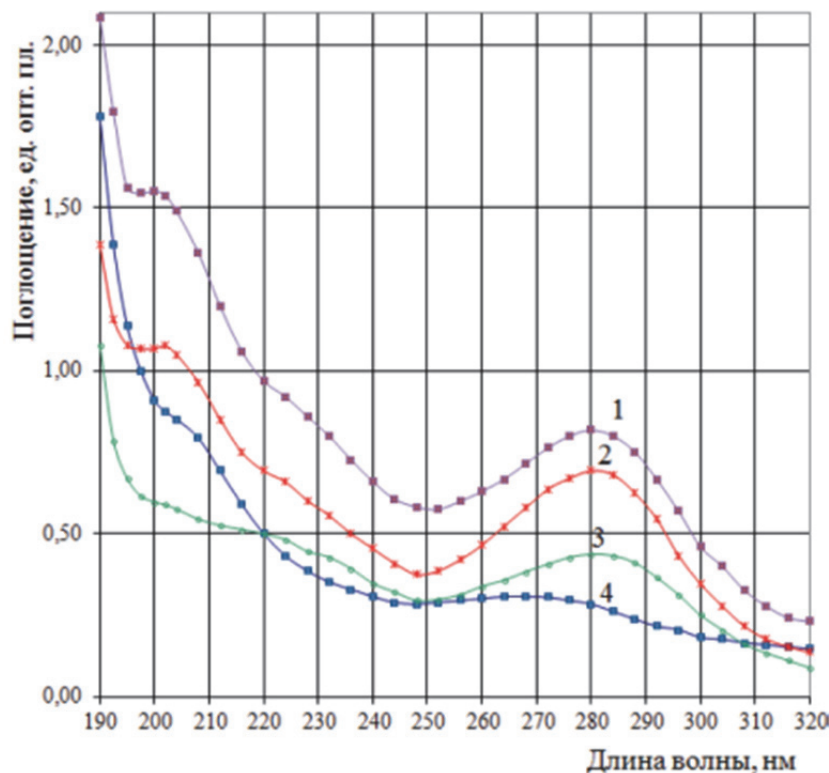


Рис. 26. УФ-спектры спиртосодержащих жидкостей (разведение 1 : 50):  
 № 1 – коньяк «Большой Приз» КВ, № 2 – коньяк «Большой Приз»  
 3-летний, № 3 – коньяк «Старый Кенигсберг» 4-летний, № 4 – самогон

На рис. 26 приведены УФ-спектры коньячной продукции и самогона, фальсифицированного под коньяк и по внешнему виду представлявшего собой жидкость красновато-коричневого цвета<sup>1</sup>.

В УФ-спектре фальсификата максимум поглощения был при 267 нм (рис. 26, кривая № 4), что характерно при подкрашивании чаем. В то время, как для подлинных коньяков в УФ-спектре имеются широкие полосы поглощения с максимумом порядка 280 нм, обусловленные наличием коллера.

<sup>1</sup> Казанцева И.Л. К вопросу определения дубильных веществ в спиртосодержащих жидкостях // Теория и практика судебной экспертизы. 2018. Т. 13. № 1. С. 65–70.

## § 7. Спектроскопия в ИК-области электромагнитного спектра

### *Теоретические основы и сущность метода<sup>1</sup>*

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца.

Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр (дисперсионный или с преобразованием Фурье).

#### **Виды колебаний молекул.**

Колебания молекул могут заключаться в изменении длин связей (*валентные колебания*,  $\nu$ ) либо углов между связями (*деформационные колебания*,  $\delta$ ). Валентные колебания могут быть *симметричными* и *антисимметричными*, а деформационные колебания подразделяются на *ножничные*, *маятниковые*, *веерные* и *крутильные*. Колебания, которые заключаются в одновременном изменении нескольких длин связей или валентных углов, называются *скелетными*.

Колебания молекул могут быть описаны при помощи моделей гармонического и ангармонического осциллятора (рис. 28).

---

<sup>1</sup> URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная\\_спектроскопия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная_спектроскопия)

С точки зрения модели гармонического осциллятора, двухатомная молекула представляет собой две массы  $m_1$  и  $m_2$ , соединенные упругой пружиной, не имеющей массы, с силовой постоянной  $K$ .

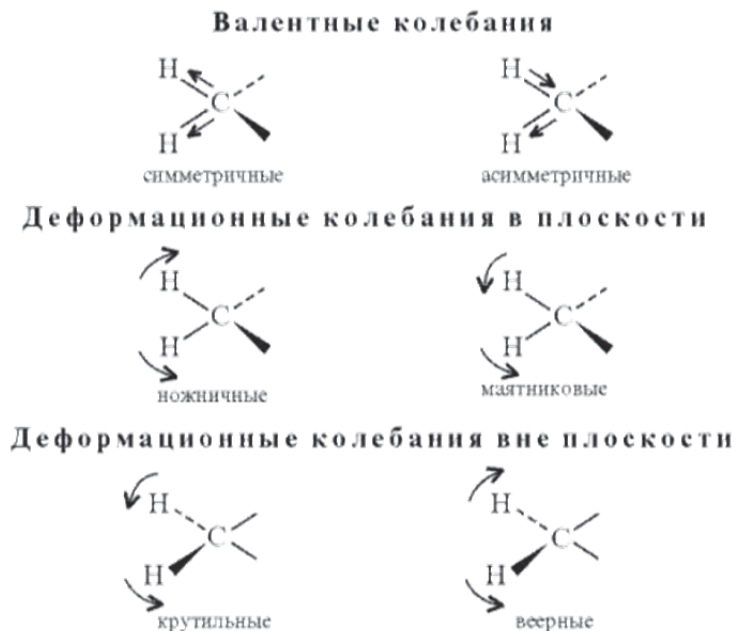


Рис. 27. Виды колебаний в молекулах

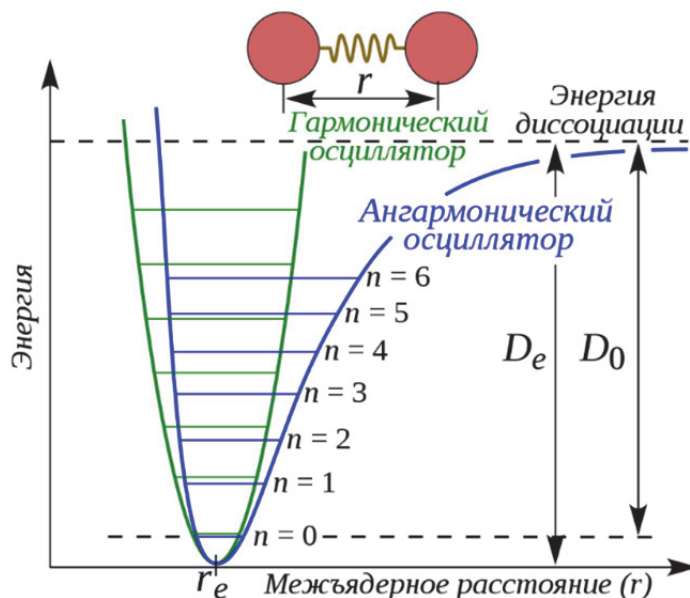


Рис. 28. Потенциальные кривые для гармонического и ангармонического осцилляторов

*Характеристические колебания.* Экспериментально установлено, что для колебаний некоторых функциональных групп вклад соседних атомов и связей достаточно мал, поэтому вне зависимости от окружения эти функциональные группы поглощают в ограниченном интервале частот. Этот факт позволил путем сравнения многочисленных спектров соотнести наличие в молекуле характерных фрагментов с наблюдаемыми полосами поглощения. Такие полосы получили название *групповых*, или *характеристических*. По ним можно быстро и однозначно подтвердить присутствие или отсутствие в молекуле соответствующих фрагментов.

### **ИК-спектрометры.**

В *дисперсионных* ИК-спектрометрах роль монохроматора может выполнять призма либо – в более новых моделях приборов – дифракционная решетка.

Наиболее часто используются двухлучевые дисперсионные ИК-спектрометры: излучение источника делится на две части, одна из которых пропускается через анализируемый образец, а вторая – через образец сравнения. Эти два пучка попеременно попадают на детектор, где создают сигналы разной интенсивности. Их соотношение дает величину пропускания  $T$

Главным компонентом *ИК-спектрометров с преобразованием Фурье* является интерферометр Майкельсона.

Фурье-ИК-спектрометры (рис. 29, 30) обычно однолучевые, что делает невозможным запись спектра с образцом сравнения.

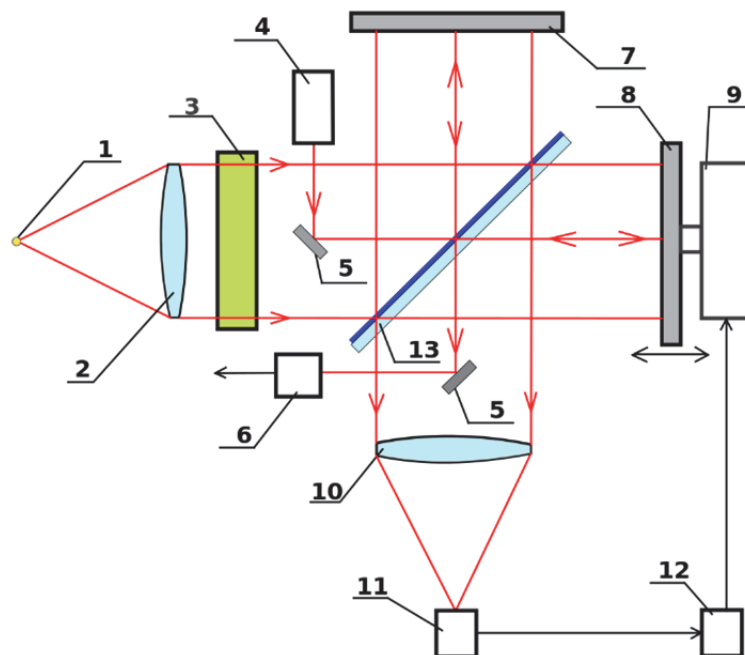


Рис. 29. Схема оптического Фурье-спектрометра:  
 1 – источник белого света или исследуемый источник;  
 2 – линза коллиматора; 3 – кювета с исследуемым веществом;  
 4 – опорный (эталонный) лазер;  
 5 – вспомогательные зеркала опорного пучка от лазера;  
 6 – фотоприемник опорного пучка; 7 – неподвижное зеркало;  
 8 – подвижное зеркало; 9 – механический привод подвижного зеркала;  
 10 – объектив фотоприемника; 11 – фотоприемник;  
 12 – управляющий и обрабатывающий интерферограмму компьютер;  
 13 – светоделительная пластина



Рис. 30. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS5

### ИК-спектроскопия пропускания.

Колебательные спектры органических соединений обычно имеют сложную структуру и содержат большое число полос разной формы и интенсивности (рис. 31).

Спектр можно разделить на четыре области:

- 3600-2800  $\text{см}^{-1}$  - область валентных колебаний X-H;
- 2800-1800  $\text{см}^{-1}$  - область колебаний тройных связей либо других относительно редких групп;
- 1800-1500  $\text{см}^{-1}$  - область колебаний двойных связей;
- ниже 1500  $\text{см}^{-1}$  - область отпечатков пальцев.

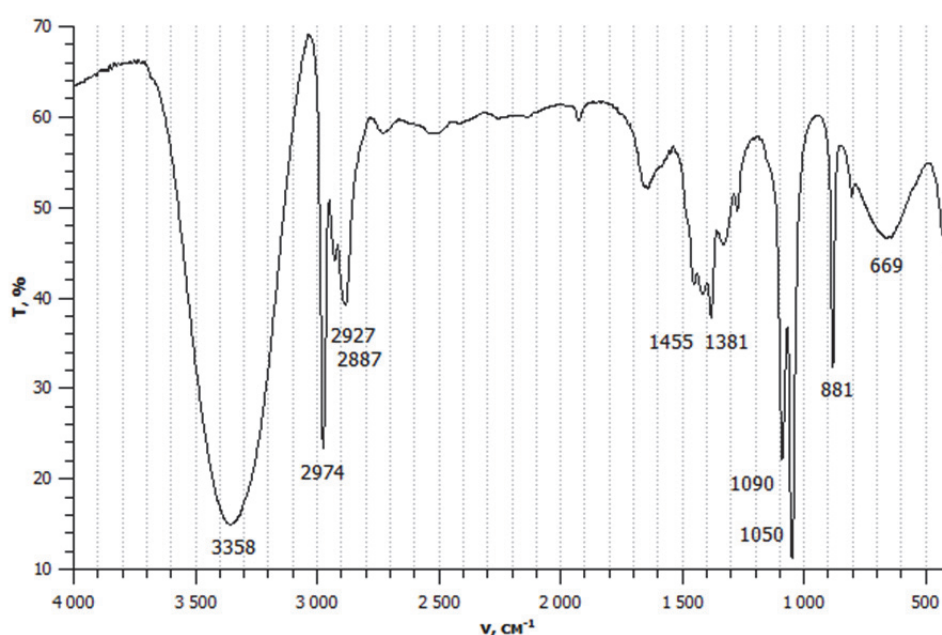


Рис. 31. ИК-спектр этанола, записанный из пленки вещества в режиме пропускания ( $T$ )

### ИК-спектроскопия отражения.

В традиционной инфракрасной спектроскопии исследуется спектр излучения, прошедшего через образец. Существуют также методы исследования инфракрасного излучения, отраженного от поверхности образца. Они основаны на изучении:

- нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО);
- зеркального отражения;
- скользящего отражения;
- диффузного отражения.

Существенным преимуществом таких методов является то, что удастся изучать образцы, непрозрачные для ИК-излучения, а также обходиться без процесса пробоподготовки и проводить анализ непосредственно в полевых условиях. Кроме того, такие анализы не являются разрушающими, что особенно значимо для изучения объектов судебной экспертизы.

Метод спектроскопии НПВО основан на отражении пучка на границе раздела двух фаз: фазы кристалла НПВО с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого образца с более низким показателем преломления (рис. 32). Наблюдаемые частоты поглощенного излучения будут совпадать с частотами, получаемыми в ИК-спектроскопии пропускания.

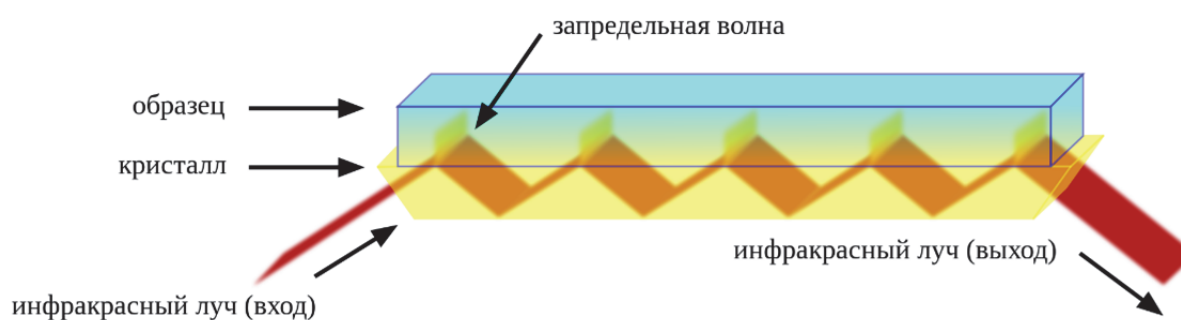


Рис. 32. Оптический путь ИК-излучения в кристалле НПВО

Для проведения спектроскопии НПВО инфракрасные спектрометры оборудуются специальной приставкой. В ней анализируемое вещество помещается в непосредственный контакт с кристаллом и фиксируется при помощи прижимного устройства. Далее через кристалл под специально подобранным углом подается инфракрасное излучение, интенсивность которого фиксируется на выходе из кристалла.

Спектроскопия НПВО позволяет анализировать как обычные жидкие образцы, водные растворы, пасты и гели, порошки и полимеры, которые прижимаются к кристаллу специальным устройством.

Регистрируемым параметром в инфракрасной спектроскопии *внешнего отражения* является интенсивность отраженного света. Если разделить это значение на интенсивность падающего излучения, получится величина, называемая коэффициентом

отражения. График зависимости коэффициента отражения от длины волны (или частоты излучения) содержит ту же информацию, что и классические ИК-спектры пропускания.

Спектроскопия *зеркального отражения* (рис. 32) применяется для материалов, нанесенных на отражающие металлические поверхности или поверхности из другого материала, который отражает инфракрасное излучение. Анализуются покрытия толщиной от 1 до 100 мкм.

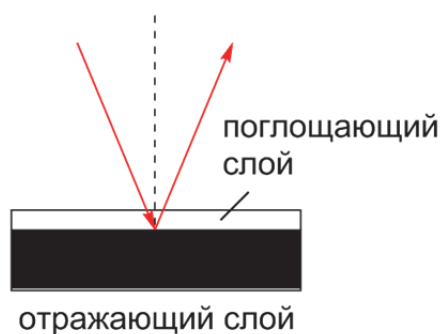


Рис. 33. Схема спектроскопии зеркального отражения

Спектроскопию *скользящего отражения* применяют для изучения очень тонких слоев на отражающей поверхности. Если в качестве отражателя выступает вода, то этим методом можно изучать мономолекулярные слои масел, жиров, липидов и т. д. на ее поверхности, при этом получая информацию о строении и пленок.

*Диффузное отражение* возникает на шероховатой поверхности и не сфокусировано в определенной точке, поэтому для работы с ним используются эллипсоидные зеркала, одно из которых фокусирует ИК-излучение на образце, а второе «собирает» отраженный свет и отправляет его на детектор (рис. 33). Спектроскопия диффузного отражения нашла применение в анализе порошков, а также волокнистых материалов (бумаги, ткани).



Рис. 33. Схема спектроскопии диффузного отражения

### ***Применение в судебной-экспертной практике***

К задачам судебной экспертизы, решаемых с помощью метода ИК-спектроскопии, относятся установление происхождения и марки автомобильных красок, анализ волокон с места преступления, исследование и сравнение типа чернил или тонеров на документах.

Из-за специфики анализируемых материалов эксперты применяют ряд модификаций инфракрасной спектроскопии. Например, часто используется ячейка с алмазными наковальнями (рис. 34), позволяющая под действием высокого давления расплющить даже очень небольшой образец (порядка 5 мкм) до приемлемой площади, позволяющей запись инфракрасного спектра пропускания.

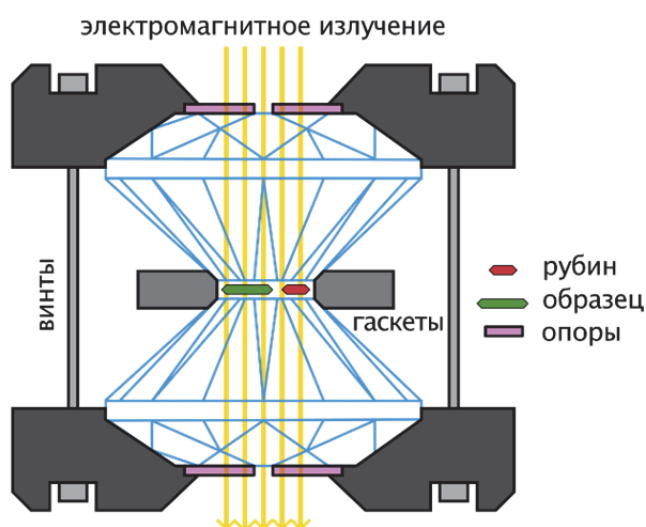


Рис. 34. Ячейка с алмазными наковальнями

Перспективы метода ИК-Фурье спектроскопии в целях решения задач современной судебно-экспертной практики обобщены и представлены в обзоре<sup>1</sup>.

Отмечено, что ИК-Фурье спектроскопии применяется при проведении экспертизы следующих объектов:

- наркотических средств и психотропных веществ (НСПВ), сильнодействующих и ядовитых веществ;
- косметических, лекарственных средств, веществ неуставленной природы;
- лакокрасочных и полимерных материалов;
- тонеров в штрихах документов, паст ручек;
- волокон.

Существует множество методических рекомендаций по применению данного метода при проведении судебной экспертизы вышеперечисленных объектов, и в большинстве из них ИК-Фурье спектроскопия признана качественным методом исследования.

В экспертизе НСПВ, сильнодействующих и ядовитых веществ ИК-Фурье спектроскопия решает одну из актуальных задач – идентификацию состава смесей, содержащих вещества, оборот которых законодательно запрещен или ограничен. Для этого необходимо идентифицировать каждый из компонентов смеси, как правило, состоящей из действующего вещества и наполнителя. При исследовании компонентов наполнителя, который в подавляющем большинстве случаев невозможно идентифицировать другими приборными методами, например хроматографическими, применяют ИК-микроскоп, совмещенный с ИК-спектрометром, или же приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

При проведении экспертизы *косметических средств, лекарственных препаратов и веществ неуставленной природы* данный метод применяется как индивидуально, так и в комплексе с рентгенофлуоресцентным методом анализа, газовой хроматографией, газовой хроматографией с мас-спектрометрическим детек-

---

<sup>1</sup> Баранникова И.Н. Метод ИК-Фурье спектроскопии в судебной экспертизе и перспективы его использования // Теория и практика судебной экспертизы. 2017. Т. 12. № 1. С. 85–91.

тированием или высокоэффективной жидкостной хроматографией. При проведении анализа веществ неустановленной природы преимущественно используется ИК-спектроскопия, так как в этом случае требуется минимум расходных материалов и можно идентифицировать широкий круг веществ: органических и многих неорганических соединений.

К часто встречающимся объектам криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий относятся *микронаслоения лакокрасочных материалов на предметах-носителях*. При расследовании дел о дорожно-транспортных происшествиях необходимо установить принадлежность микронаслоений лакокрасочных покрытий к проверяемым автомобилям. Сложность данных исследований связана с анализом микроколичеств объектов, а также с многослойностью и многокомпонентностью каждого из слоев. Для исследования лакокрасочных покрытий требуется применение комплекса различных методов, наиболее информативным из которых является ИК-спектроскопия. Она позволяет установить тип связующего (основного компонента лакокрасочных материалов), наполнителей, а иногда состав пигментов. Для этих целей используют ИК-Фурье спектрометры и специальные приставки (ИК-микроскоп и НПВО), что позволяет получить необходимую информацию при исследовании микрочастиц и микронаслоений. ИК-спектроскопия является эффективным методом анализа при проведении экспертизы синтетических клеев.

Метод используется для установления *вида и марки клея, а также для идентификации других полимеров*. Возможности ИК-спектроскопии позволяют определить полимерную основу синтетических клеевых материалов, а в некоторых случаях дополнительные компоненты: отвердители, пластификаторы, наполнители.

Одними из наиболее часто встречающихся объектов судебно-технических экспертиз документов являются *печатные тексты, выполненные на принтерах, копировальных аппаратах, многофункциональных устройствах*. Для решения широкого спектра задач экспертам необходима информация о химическом составе тонеров в штрихах документа. Химический состав тонеров как в

отечественной, так и в зарубежной практике исследуют методом ИК-Фурье спектроскопии. Метод применяется также для решения широкого спектра задач при исследовании паст для шариковых ручек. Метод ИК-Фурье спектроскопии с использованием ИК-микроскопа и приставки НПВО применяется в экспертизе волокон для установления групповой принадлежности и их идентификации, для чего созданы и пополняются спектральные базы данных.

*Анализа лакокрасочных покрытий автотранспортных средств.* Автором работы<sup>1</sup> с целью получения криминалистических характеристик систем ЛКП кузовов транспортных средств завода «ГАЗ» были получены ИК-спектры ряда образцов. В качестве объектов исследования выступали образцы ЛКП автобусов «ГАЗель» с эмалями Storm Gray, RAL 9016, «Чили», «Тунис», «Шафран», «Кипр», RAL 5002 (фирмы Sikkens), а также образцы ЛКП автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон» с эмалями типа «Кипр» фирмы Sikkens и белой 202 (Россия).

Для регистрации эмалей и грунтов представленных образцов ЛКП ИК-спектров использовали ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801» (ООО НПФ «Симекс») в диапазоне волновых чисел 4000–550 см<sup>-1</sup>, с числом сканирований 30, с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, с применением приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с алмазным элементом. Получали и обрабатывали спектры с помощью программного обеспечения ZaIR 3.5.

ИК-спектр эмали «Кипр» (фирмы Sikkens, цвет салатový) ЛКП автобуса «ГАЗель» (рис. 35) имеет полосы поглощения с волновыми числами, характерными для уретанов: 1686, 1519, 1453, 1237, 1070 (см<sup>-1</sup>) и для акрилов: 1721, 1453, 1378, 1237, 1160 (см<sup>-1</sup>). Кроме того, в ИК-спектре данной эмали имеется широкая полоса в диапазоне волновых чисел от 550 до 800 см<sup>-1</sup>, характерная для оксида титана. Наличие полос поглощения с волновыми числами 3026, 1493, 1453, 698 и 760 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии стирола в составе связующего данной эмали. Полученные данные позволяют заключить, что эмаль «Кипр» (фирмы

---

<sup>1</sup> Модина Л.И. К вопросу о технологии окрашивания транспортных средств и о составе используемых лакокрасочных материалов // Теория и практика судебной экспертизы. 2019. Т. 14. № 1. С. 80–86. <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2019-14-1-80-86>

Sikkens, цвет салатовый), используемая для окрашивания кузова автобуса «ГАЗель», изготовлена на основе акрил-уретан-стирольного связующего с оксидом титана в качестве наполнителя.

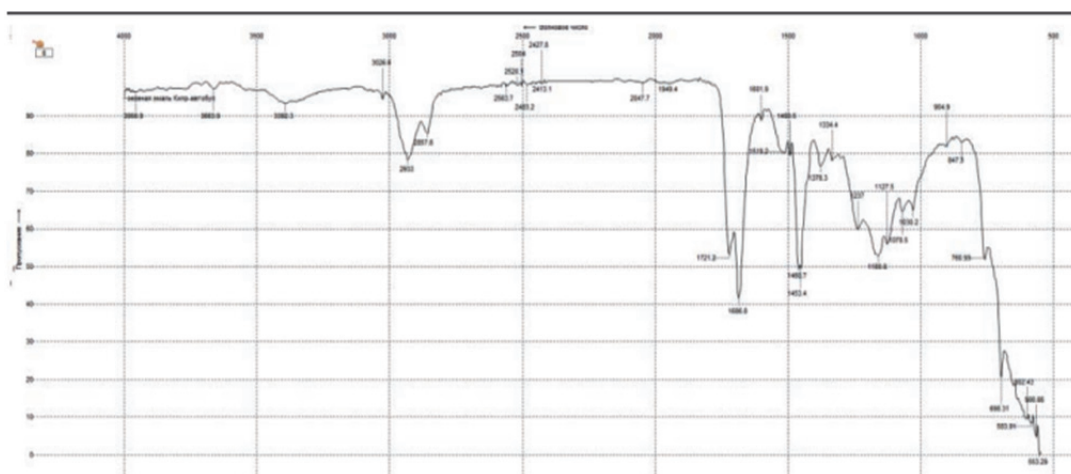


Рис. 35. ИК-спектр эмали «Кипр» (фирмы Sikkens, цвет салатовый) ЛКП автобуса «ГАЗель»

ИК-спектр эмали «Чили» (фирмы Sikkens, цвет темно-красный) ЛКП автобуса «ГАЗель» (рис. 36) имеет полосы поглощения с волновыми числами, характерными для уретанов: 1687, 1518, 1454, 1239, 1070 ( $\text{см}^{-1}$ ); для акрилов: 1722, 1454, 1386, 1239, 1159 ( $\text{см}^{-1}$ ); для стиролов: 3030, 1496, 1456, 761, 699 ( $\text{см}^{-1}$ ). Таким образом, эмаль «Чили» (фирмы Sikkens, цвет темно-красный), используемая для окрашивания кузова автобуса «ГАЗель», изготовлена на основе акрил-уретан-стирольного связующего.

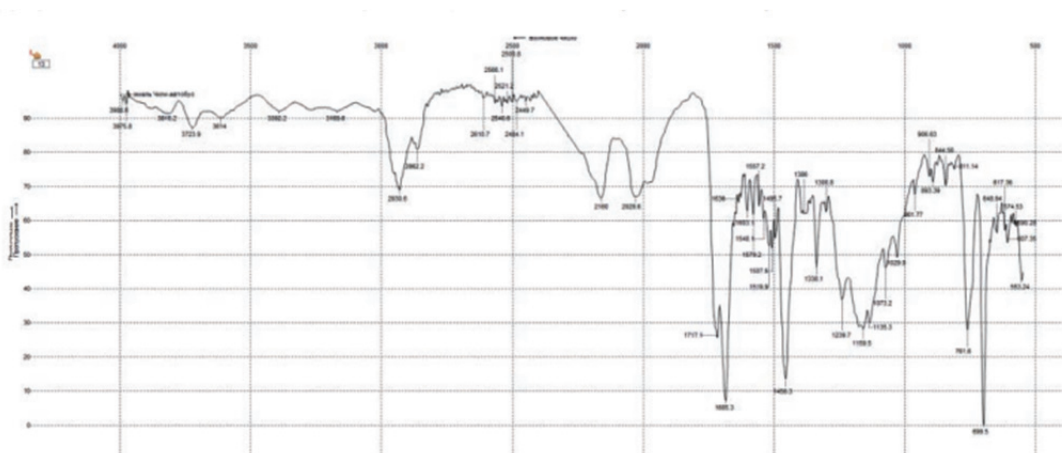


Рис. 36. ИК-спектр эмали «Чили» (фирмы Sikkens, цвет темно-красный) ЛКП автобуса «ГАЗель»

ИК-спектр (рис. 37) грунта ЛКП кузова автобуса «ГАЗель» имеет полосы поглощения 1508, 1242, 1180, 827 ( $\text{см}^{-1}$ ), характерные для эпоксидного связующего.

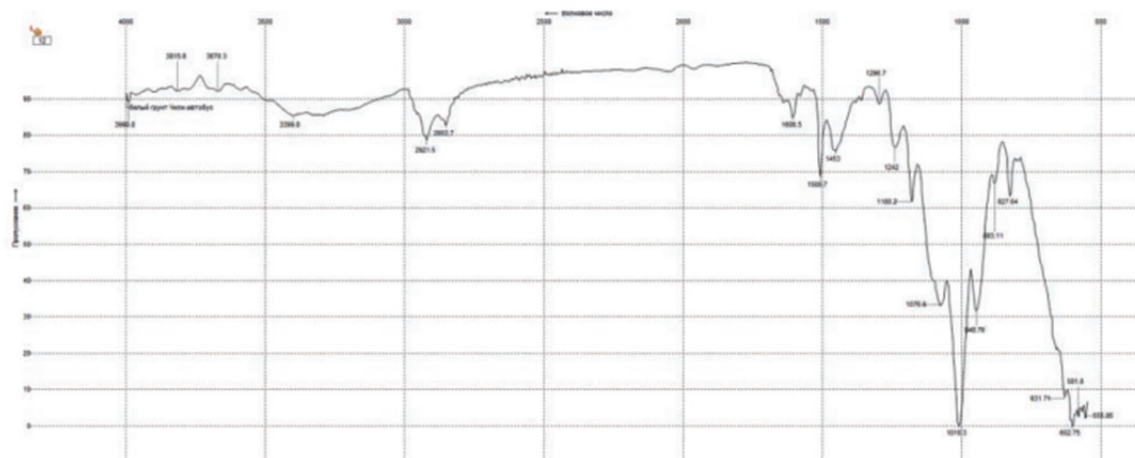


Рис. 37. ИК-спектр грунта белого цвета ЛКП кузова автобуса «ГАЗель»

ИК-спектры (рис. 38 и 39) эмалей, используемых для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон», имеют полосы поглощения, характерные для меламиноалкидных связующих: 1723, 1541, 1374, 1254, 1066, 813 ( $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, на полученных ИК-спектрах эмалей имеется широкая полоса поглощения с волновыми числами 550–800  $\text{см}^{-1}$ , характерная для оксида титана.

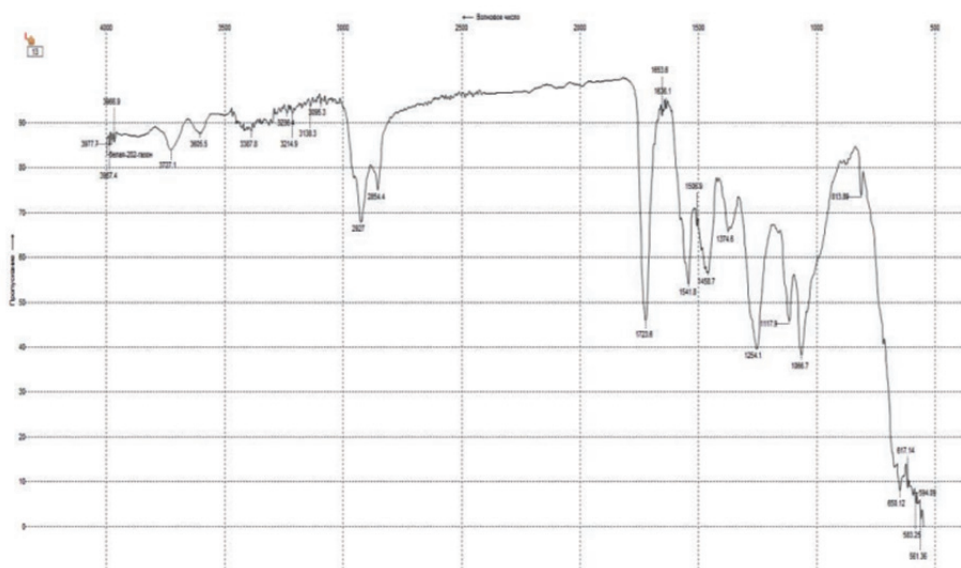


Рис. 38. ИК-спектр эмали белой 202, используемой для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон»

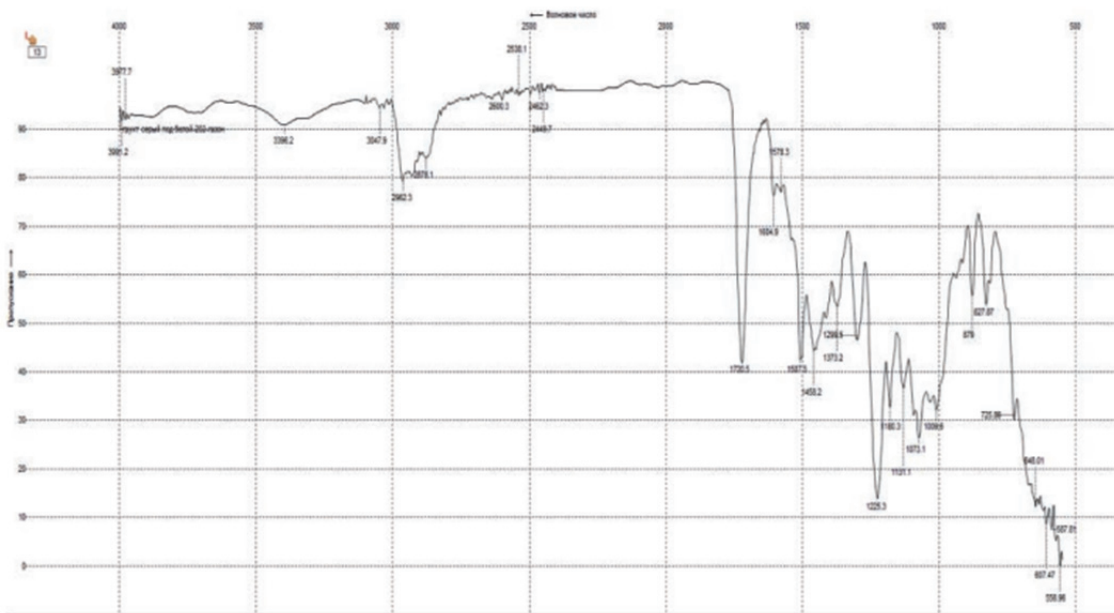


Рис. 39. ИК-спектр эмали типа «Кипр» (фирмы Sikkens, цвет салатový), используемой для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон»

В ИК-спектре грунтов (рис. 40), используемых для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон», имеются полосы поглощения, характерные для эпоксидного связующего: 1507, 1225, 1180, 827 (см<sup>-1</sup>), а также полосы поглощения (1720, 1458, 1373, 1130, 1073), свидетельствующие о наличии в составе грунта алкидного связующего. Таким образом, грунты, используемые для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон», изготовлены на основе алкидно-эпоксидных связующих. Наличие в ИК-спектре широкой полосы поглощения 550–800 см<sup>-1</sup>, а также полос поглощения 1458 и 879 см<sup>-1</sup> соответствующих форм свидетельствуют о наличии в составе грунта оксида титана и карбоната кальция (мела).

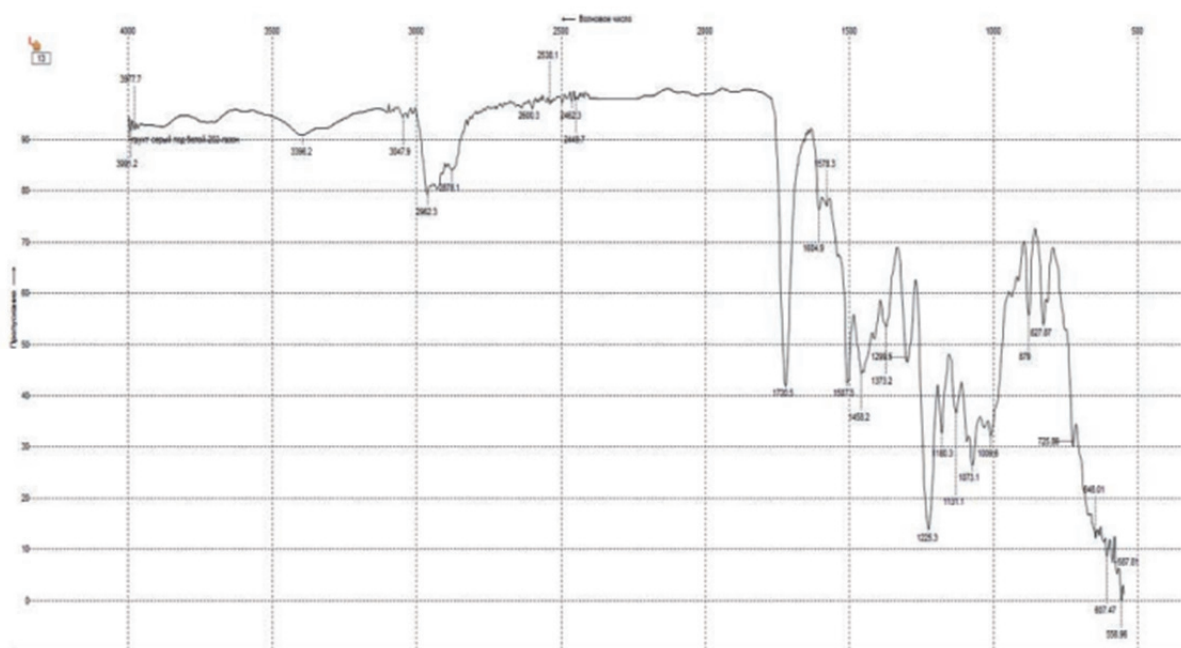


Рис. 40 - ИК-спектр грунта серого цвета, используемого для окрашивания кузовов и кабин автомобилей «ГАЗель» и «ГАЗон», с внешним покрытием эмали белой 202

*Применение в экспертной практике микроскопов, совмещенных с ИК-спектрометром.* Развитие инструментальных методов анализа привело к созданию ИК-микроскопов (рис. 41) – приборов, сочетающих микроскопическое исследование объектов с регистрацией ИК-спектров. Основными достоинствами ИК-микроскопии являются

- работа без пробоподготовки;
- экспресс-анализ объектов сложного состава;
- исследование образцов с размерами от десятков микрон;
- автоматизация измерений.



Рис. 41. ИК микроскоп Nicolet iN10MX  
(конструкция микроскопа объединяет  
в одном корпусе Фурье-спектрометр и микроскоп)

Сведение об эффективности и особенностях использования ИК-микроскопа как инструмента для решения задач судебно-экспертных исследований описана авторами работы<sup>1</sup>.

1. *Исследование фрагментов лакокрасочных покрытий (ЛКП)*. Этот тип образцов, часто встречающийся в практике экспертов-криминалистов, следует рассмотреть отдельно. ИК-микроскоп – самый эффективный, а иногда и единственный инструмент, позволяющий идентифицировать фрагменты красок, лаков и грунтов. Количество вещества в данном случае, как правило, очень мало, состав неоднородный: микрочастица может содержать несколько лакокрасочных слоев, всевозможные загрязнения, следы краски других автомобилей, участвовавших в ДТП. Алгоритм работы эксперта может быть разным, в зависимости от применяемой методики и наличия соответствующего оборудования:

– *регистрация спектров фрагментов после разделения*. Заключается в предварительном аккуратном механическом расслоении частицы (с использованием инструментального микроскопа и микротомного ножа) с последующим раскатыванием на

---

<sup>1</sup> Ежевская Т.Б., Бубликов А.В. Применение Фурье-спектрометрии с широкодиапазонными ИК-микроскопами в судебной экспертизе // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 26. № 2. С. 137–145.

зеркальных пластинах и регистрацией спектров «двойного пропускания» микрофрагментов. Позволяет получить спектры наилучшего качества, однако разделение на составляющие, даже при наличии достаточного опыта, весьма трудоемко и не всегда возможно;

– *регистрация спектров отражения от поверхности микрошлифа*. Частица ЛКП, представляющая собой «сэндвич» из нескольких слоев, устанавливается вертикально (на торец) и фиксируется в слое разогретого сургуча. После застывания наружный торец зашлифовывается и проба помещается на столик ИК-микроскопа. Оператор видит в поле зрения параллельные границы слоев на микрошлифе, и его задача – снять спектры зеркально-диффузного отражения каждого из компонентов, поочередно выделив их с помощью ножевой диафрагмы в виде узкой щели. Этот способ также требует аккуратности и достаточно трудоемок. Получаемые спектры весьма посредственны по качеству, зашумлены вследствие интенсивного диафрагмирования и диффузного рассеяния, иногда имеют искажения формы полос, но когда целью является сравнительный анализ, а не достоверная идентификация по спектральной базе, они пригодны для дальнейшей работы;

– *регистрация спектров НПВО*. Продуктивная методика, позволяющая осуществить неразрушающий анализ наружных слоев и притиров посторонней краски. Пробоподготовка минимальная. Недостаток в том, что многие фрагменты ЛКП достаточно твердые и бесформенные, что мешает хорошо прижать их к кристаллу, результат – спектры правильной формы, но со слабо выраженными полосами поглощения.

2. *Исследование материалов документов*. Фрагменты текста на бумаге также очень специфический и актуальный объект исследования в криминалистике. По ИК-спектру можно сделать вывод о составе (идентичности) основных компонентов пасты: красителей, смол и растворителей для свеженанесенных штрихов и проб, взятых непосредственно из стержней; только красителей и смол для паст штрихов с большой давностью выполнения; определить время, прошедшее с момента нанесения надписи. – Регистрация ИК-спектров пропускания после экстрагирования штриха с бумаги. Штрих удаляется при помощи диметилформамида (ДМФА) и осаждается из раствора на стальную полирован-

ную подложку с последующим высушиванием. Эта методика применяется повсеместно, ее очевидные минусы: достаточно трудоемкая пробоподготовка (нанесение и высушивание производится многократно, слой на слой), частичное разрушение исследуемого документа при отборе фрагментов, возможное влияние на результаты анализа химических компонентов бумаги:

– *регистрация спектра НПВО пасты на бумажном носителе*. Прижимая штрих к кристаллу НПВО, можно зарегистрировать спектр тонкого поверхностного слоя пасты, избежав влияния собственного поглощения бумаги. Если кристалл прозрачен в видимом диапазоне, например, изготовлен из алмаза или сульфида цинка (ZnS) и не выводится из поля зрения при наводке, появляется возможность достаточно быстро снять спектры от разных участков документа, выбрать наиболее выраженные и сопоставить их, обращая внимание на соотношение интенсивностей характерных пиков. Необходима действенная методика для надежной интерпретации результатов;

– *регистрация спектра диффузного отражения пасты на бумажном носителе*. Измерение происходит обязательно с вычитанием спектра бумаги от соседнего участка. Удобно проводить исследования на микроскопе со стеклянной диафрагмой. Однако имеются следующие недостатки:

влияние неоднородности состава бумаги даже в пределах небольшого участка;

влияние профиля поверхности: например, пишущая часть ручки «заглаживает» микронеровности, а на чистых участках поверхность более шероховатая, поэтому в разностном спектре останутся некомпенсированные отличия;

влияние сильного поглощения излучения бумагой на качество спектра (снижается отношение сигнал/шум).

Для использования этого неразрушающего метода также требуется тщательная проверка и разработка методики: сопоставление результатов с теми, которые получены экстрагированием, исследование всевозможных сочетаний разных типов паст и бумаги.

## Глава 3. Хроматографические методы анализа и капиллярный электрофорез

### § 1. Теоретические основы и сущность хроматографии<sup>1</sup>

В настоящее время хроматографические методы анализа широко используются в различных отраслях, в том числе и судебно-экспертной деятельности.

#### **Классификация хроматографических методов.**

Хроматография – это физико-химический метод разделения и концентрирования, характерной особенностью которого является многократность повторения процессов сорбции и десорбции компонентов, содержащихся в подвижной фазе, на поверхности неподвижной фазы. В каждый момент времени на любом месте сорбента наступает динамическое сорбционное равновесие, когда концентрации отдельного компонента в подвижной фазе отвечает определенное количество сорбированного вещества, т. е. вещества в неподвижной фазе, в соответствии с его константой распределения между подвижной и неподвижной фазами. Константа распределения

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

где  $c_1$  – концентрация вещества на сорбенте (в неподвижной фазе);  $c_2$  – концентрация вещества над сорбентом (в подвижной фазе).

Классификацию хроматографических методов (рис. 42) проводят по четырем признакам в зависимости от: 1) природы подвижной и неподвижной фазы (название метода); 2) аппаратного оформления (вид хроматографии); 3) метода проведения – элюентная, вытеснительная и фронтальная хроматография; 4) по механизму сорбции – молекулярная и хемосорбционная.

---

<sup>1</sup> Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Смит Р.А. Хроматографические методы анализа: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 85 с.

Название метода	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Метод фиксации неподвижной фазы	Вид хроматографии
Адсорбционная (жидкостная)	жидкость	твердое тело	послойно в колонке	колоночный
Распределительная (жидкостная) хроматография	жидкость	жидкость	адсорбция на пористом веществе	колоночный
Бумажная хроматография	жидкость	жидкость	удерживается волокнами бумаги	плоскостной
Тонкослойная хроматография	жидкость	жидкость или твердое тело	сорбент или твердый носитель, нанесенный на стеклянную пластинку или фольгу	плоскостной (планарный)
Газо-адсорбционная хроматография	газ	твердое тело	послойно в колонке	колоночный
Газо-жидкостная хроматография	газ	жидкость	адсорбция на пористом веществе или в капилляре	колоночный
Гель-хроматография	жидкость	жидкость	удерживается в порах твердого полимера	колоночный
Ионообменная хроматография	жидкость	твердое тело	послойно в колонке	колоночный

Рис. 42. Классификация хроматографических методов анализа

Элюентная (проявительная) хроматография – наиболее распространенный метод, при котором порцию анализируемой смеси А + В вводят в верхнюю часть колонки в поток подвижной фазы Е, после чего компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами (рис. 43 а). Поскольку сорбция является обратимой, осуществляется непрерывный переход из подвижной фазы в неподвижную, и наоборот. Компонент в подвижной фазе продвигается сквозь слой сорбента, и скорость прохождения колонки веществом с большей сорбционной способностью ниже, чем с меньшей. Различие в скоростях приводит к разделению компонентов на полосы, расположенные вдоль всей длины колонки. Продвижение полос к выходу из колонки происходит в подвижной фазе (рис.43 б, в, г). Процесс вымывания вещества называется элюированием. Если в конце колонки

поместить прибор – детектор, регистрирующий изменение концентрации в потоке, и откладывая значение величины сигнала  $C$  от времени, получится серия пиков. Такой график называется дифференциальной хроматограммой (рис.43 д). Хроматограмму можно использовать для качественного и количественного определения состава смеси.

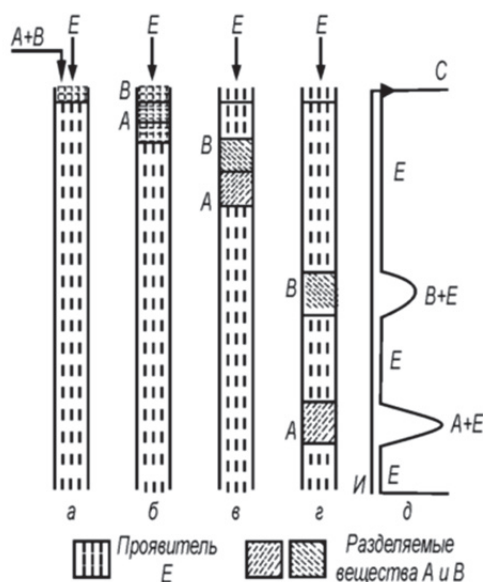


Рис. 43. Элюентная хроматография:  
 а – ввод смеси веществ А и В в хроматографическую колонку  
 в поток подвижной фазы Е;  
 б, в, г – прохождение веществ через слой неподвижной фазы  
 в потоке подвижной фазы Е;  
 д – дифференциальная хроматограмма

### Колоночная адсорбционная хроматография.

Адсорбентами называют твердые тела, на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемого вещества – сорбата (рис. 44).

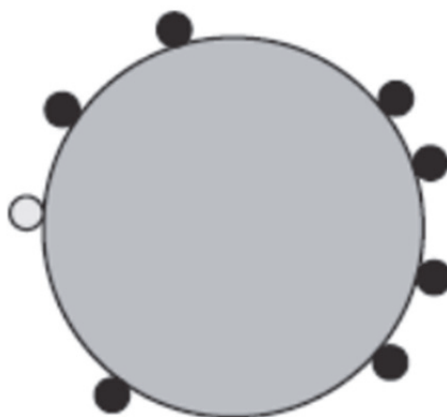


Рис. 44. Схематическое изображение процесса закрепления вещества на сорбенте при адсорбционной хроматографии

Раствор смеси веществ, подлежащих разделению, пропускают через стеклянную трубку, т. е. адсорбционную колонку (в случае проведения колоночной хроматографии), заполненную адсорбентом (силикагелем,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$  и др.). В результате различной способности к адсорбции и, соответственно, десорбции веществ, входящих в состав смеси, они будут адсорбироваться на различной высоте столба адсорбента, образуя хроматографические зоны. При этом вещества, которые легче адсорбируются, будут располагаться в верхней части колонки, а те, которые адсорбируются труднее, образуют нижнюю зону.



А н и м а ц и о н н а я м о д е л ь :  
«Процесса хроматографического разделения»

[ПРОСМОТР](#)

Если адсорбент был бесцветным или белым, а адсорбируемые вещества – окрашенными, то на адсорбенте появляются цветные зоны, образующие хроматограмму. Примером может служить опыт Цвета по разделению компонентов хлорофилла на колонке, заполненной карбонатом кальция (рис. 45).



Рис. 45. Разделение компонентов хлорофилла на колонке, заполненной  $\text{CaCO}_3$

В случае веществ, способных флуоресцировать в УФ-лучах, зоны можно наблюдать (проявлять) при облучении колонки. Если адсорбируемые вещества бесцветны, то образуемые ими зоны тоже бесцветны. В этом случае их приходится «проявлять» пропусканием через колонку реактива, который образует с адсорбируемыми веществами или ионами цветные соединения, окрашивая бесцветные зоны в соответствующие цвета.

#### **Тонкослойная адсорбционная хроматография.**

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – плоскостной вид хроматографии (планарная хроматография) – представляет собой твердожидкостную адсорбционную хроматографию, в которой сорбент находится в виде тонкого слоя на пластинке (стеклянной, полимерной или фольге). В качестве сорбента используют силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и другие вещества. Толщина слоя мелкозернистого сорбента составляет 1 мм. Слой сорбента может быть закрепленным или незакрепленным.

Метод широко используется для качественного и полуколичественного экспрессного контроля и диагностики. По чувствительности и возможности определения веществ в сложных смесях и в малых количествах ТСХ превосходит все известные приемы аналитической химии. Для проведения анализа каплю раствора анализируемой смеси наносят на слой сорбента недалеко от конца пластинки. Затем этот конец стеклянной пластинки опускают в

хроматографическую камеру с растворителем (пластинку располагают наклонно под углом  $20\text{--}30^\circ$ ). Под влиянием капиллярных сил растворитель движется вдоль пластинки, а компоненты анализируемой смеси движутся вместе с растворителем, но с различной скоростью, разделяясь на отдельные зоны (хроматографические пятна). После того, как фронт растворителя пройдет расстояние, несколько меньшее длины пластинки, пластинку вынимают из растворителя, подсушивают, определяют положение хроматографических пятен (визуально, при УФ-освещении или после проявления подходящим реагентом) и рассчитывают для отдельных компонентов смеси величину  $R_f$  – отношение расстояния от старта до середины пятна  $l$  к расстоянию от линии старта до линии финиша растворителя  $L$  (рис. 46). Данные величины  $R_f$  сравнивают с величинами, полученными в опыте с чистым компонентом (веществом – стандартом). Величина  $R_f$ , качественно характеризующая вещество, может изменяться в пределах  $0,00\text{...}1,00$ , и чем ближе ее значение к нулю, тем хуже разделение данного вещества. Лучше, если ее значение находится в пределах  $0,2\text{...}0,7$ , иногда и до  $0,8$ .

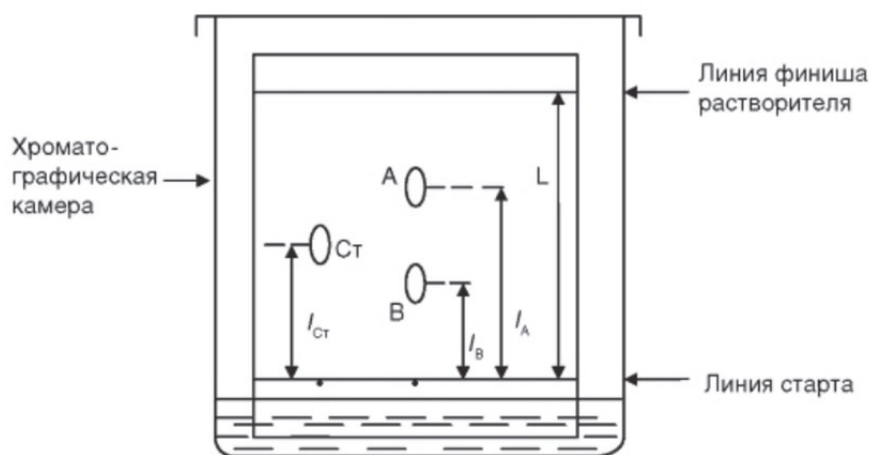


Рис. 46. Схема процесса разделения смеси веществ А и В и вещества стандарта Ст в тонком слое сорбента



А н и м а ц и о н н а я м о д е л ь :  
 «Процесс хроматографического разделения смеси веществ в тонком слое сорбента»

[ПРОСМОТР](#)

Техника анализа методом ТСХ заключается в следующем. Пробу вещества наносят из микропипетки через отверстия в специальном шаблоне. Хроматографирование проводят в специальной камере. При отсутствии камеры можно воспользоваться чашкой Петри и химическим стаканом.

Для обнаружения на хроматограмме бесцветных веществ обычно пользуются осветителями с УФ-излучением, соответствующим длине волны 254 или 365 нм.

Наиболее распространенный химический метод обнаружения хроматографических пятен заключается в опрыскивании пластины из пульверизатора реагентом, дающим цветные реакции с исследуемыми веществами.

### **Распределительная хроматография.**

Распределительная хроматография основана на различии коэффициентов распределения компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися фазами (жидкость – жидкость, газ – жидкость). При этом одна из них (неподвижная фаза) находится в порах твердого вещества (носителя), а вторая (подвижная фаза) представляет собой другой растворитель, не смешивающийся с первой (рис 47).

В качестве неподвижного растворителя чаще всего используют воду, которая находится в порах носителя. Неподвижная фаза может быть гидрофильная (силикагель, целлюлоза) или гидрофобная (тефлон, полиэтилен, поливинилхлорид).

В зависимости от характера носителя, который используется в распределительной хроматографии, различают следующие ее варианты: колоночную, бумажную, тонкослойную.

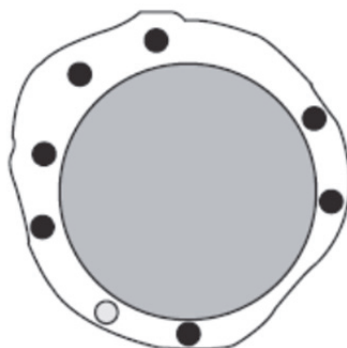


Рис. 47. Схематическое изображение процесса распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами при распределительной хроматографии

При достаточной длине колонки можно произвести полное разделение компонентов любой смеси. А после элюирования разделенных компонентов в отдельные фракции (элюаты) можно определить количество компонентов смеси (оно соответствует количеству элюатов), установить их качественный состав, определить количество каждого из них, используя соответствующие методы количественного анализа.

### **Бумажная хроматография.**

Бумажная хроматография относится к плоскостным видам хроматографии. Техника ее выполнения аналогична тонкослойной хроматографии, используя полоску фильтровальной бумаги (рис. 48).

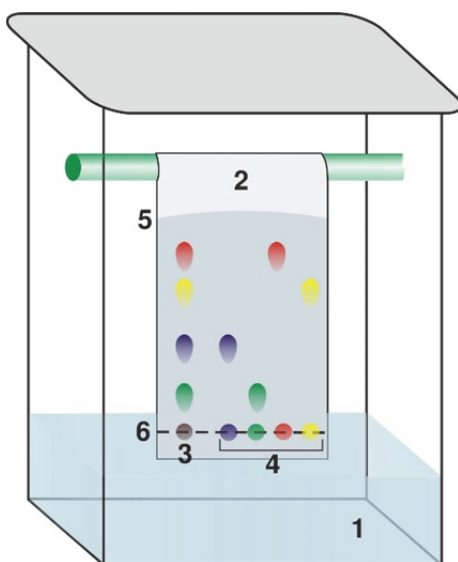


Рис. 48. Бумажная хроматография:  
1 – растворитель, 2 – бумага, 3 – образец исследуемой смеси,  
4 – образцы потенциальных компонентов,  
5 – капиллярное продвижение растворителя,  
6 – стартовая линия для образцов



Анимационная модель:  
«Процесс хроматографического разделения компонентов чернил в варианте бумажной хроматографии»

[ПРОСМОТР](#)

## § 2. Газовая хроматография

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой здесь служит инертный газ (газ-носитель), который проходит через неподвижную фазу. Подвижной фазой могут быть водород, гелий, аргон, азот – эти газы-носители не взаимодействуют с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают: – газотвердофазную (газоадсорбционную) хроматографию (неподвижная фаза – силикагель, алюминия оксид, уголь, пористое стекло и др.); – газожидкостную хроматографию (неподвижная фаза – жидкость, нанесенная на твердый носитель).

Процесс разделения основан на различиях в адсорбируемости в случае газоадсорбционной или растворимости (или абсорбируемости) при газожидкостной хроматографии разделяемых компонентов.

Анализ смесей проводят на газовом хроматографе, принципиальная схема и внешний вид которого представлена на рис. 49, 50.

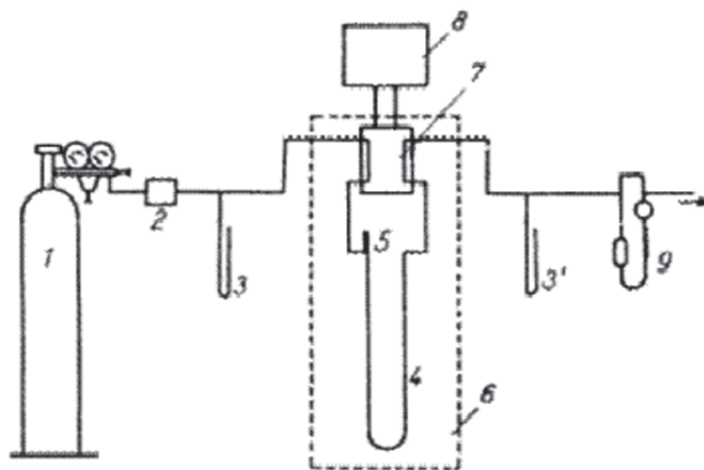


Рис. 49. Принципиальная схема газового хроматографа  
1 – баллон высокого давления с газом-носителем с присоединенным редуктором для снижения давления;  
2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры;  
4 – хроматографическая колонка;  
5 – устройство для ввода пробы (испаритель); 6 – термостат;  
7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер



Рис. 50. Внешний вид газового хроматографа

Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно подается из баллона 1 через блок подготовки газов 2, в котором происходит осушение газа-носителя и стабилизация потока, в хроматографическую колонку 4 в термостате 6. Давление газа-носителя измеряется манометрами 3 и 3', скорость потока – расходомером 9. Газообразную анализируемую пробу вводят дозатором в поток газа-носителя, жидкую – шприцем через резиновую мембрану в испаритель 5. Из испарителя проба переносится газовым потоком в хроматографическую колонку 4. Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга газом-носителем. Изменение состава выходящей из колонки смеси фиксируется детектором 7, устройством, в котором образуется электрический сигнал при изменении какого-либо химического или физического свойства выходящей из колонки смеси компонента и газа-носителя. Колонки и детектор помещены в термостат 6. Полученный сигнал записывается на движущейся ленте регистратора (самописца) 8, в результате получается *дифференциальная хроматограмма* – зависимость величины сигнала детектора  $U, V$ , от времени выхода компонента  $t$ , мин, пример которой приведен на рис. 51.

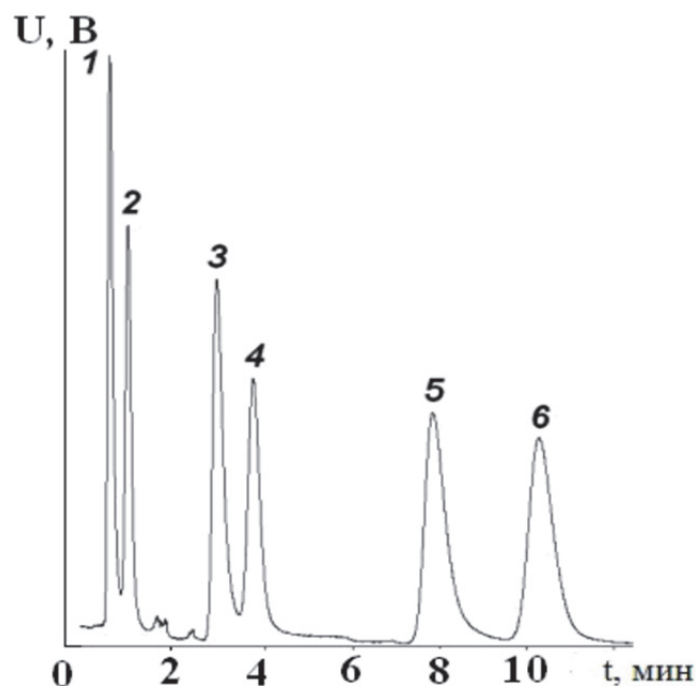


Рис. 51. Дифференциальная хроматограмма смеси насыщенных и ароматических углеводородов  $C_6 - C_8$ :  
 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – толуол, 4 – гептан, 5 – этилбензол, 6 – октан

Для введения точного количества образца пробы в хроматограф предназначен дозатор. В качестве дозатора газообразных проб используют 26 специальное устройство – кран-дозатор, жидких – микрошприц (рис. 52). Объем вводимой пробы: от 0,1 мкл до 50 мкл для жидких и от 0,5 см<sup>3</sup> до 20 см<sup>3</sup> для газообразных проб. Жидкие пробы обычно вводят через изолированно обогреваемый испаритель 5 (см. рис. 49), имеющий минимальный объем, чтобы мгновенно испарить образец и ввести его в колонку. Температура испарителя, которая обычно гораздо выше температуры колонки, должна быть оптимальной, чтобы проба испарялась полностью, но вместе с тем не подвергалась разложению. Обычно температура испарителя выбирается равной или на 30–50 °С выше температуры кипения наиболее высококипящих компонентов смеси.



Анимационная модель:  
 «Принцип метода газовой хроматографии»  
[ПРОСМОТР](#)



Рис. 52. Микрошприцы для хроматографии

Колонки, применяемые в газовой хроматографии, могут быть прямые, U-образные или в форме спирали; стеклянные, металлические или пластмассовые – в зависимости от агрессивности исследуемой смеси и температуры кипения компонентов. Длина колонок, заполненных твердым носителем, составляет 1–10 м, диаметр 3–5 мм.

В существующих хроматографических детекторах для получения электрического сигнала используются различные физические, химические или физико-химические свойства анализируемых веществ.

В практике газовой хроматографии широко применяют детектор, основанный на получении сигнала в результате изменения электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности газа (катарометр), и пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

В газовой хроматографии качественный и количественный анализ проводится по полученным графикам зависимости величины сигнала детектора от времени – хроматограммам. Дифференциальная хроматограмма состоит из ряда последовательных пиков, число которых должно соответствовать числу компонентов анализируемой смеси (рис. 51).

## **Параметры хроматографических пиков и идентификация веществ<sup>1,2</sup>**

Хроматографический пик представляет собой резкое возрастание концентрации вещества с последующим уменьшением до базовой линии. Происходит это в момент прохождения вещества через детектор. Пики тем четче, чем больше разделительная способность системы и чем сильнее различаются свойства компонентов смеси, и в теории представляют собой гауссовские кривые.

Различные вещества имеют различные пики ввиду индивидуальных свойств. Вследствие неоднородной реакции с подвижной фазой время прохождения через колонку компонентов различается. Каждый пик на диаграмме отражает отдельное вещество или группу веществ, прошедших колонку за определенное время.

Время прохождения вещества зависит от его сродства к подвижной и неподвижной фазе. Само же сродство определяется протекающими между веществом и фазами реакциями, размером компонента смеси, температурой и скоростью элюента. Поэтому, для каждой системы абсолютное время прохождения веществ разное, и зависит от каждого параметра анализа.

В процессе хроматографического исследования оцениваются основные параметры пика (рис. 53):

- время удерживания – время от начала анализа до максимума пика;
- площадь – область, заключенная между пиком и ограничивающей его базовой линией;
- высота – расстояние между базовой линией и максимумом пика;
- ширина пика на половине его высоты.

---

<sup>1</sup> <https://chromatograf.ru/2021/01/21/osnovnye-parametry-hromatograficheskikh-pikov/>

<sup>2</sup> <https://www.meta-chrom.ru/company/articles/piki/>

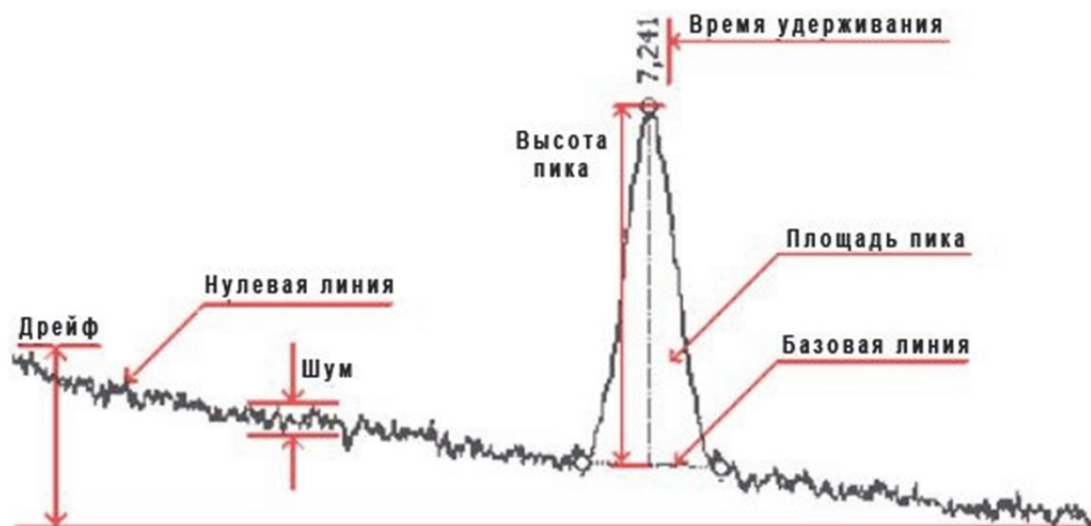


Рис. 53. Параметры хроматографического пика

Идентификация – отнесение пиков на хроматограмме к тому или иному компоненту из списка компонентов рабочего метода. При этом производится сравнение рассчитанных параметров удерживания всех обнаруженных на хроматограмме пиков с информацией, хранящейся в таблице компонентов. Идентификация компонентов по одному или по нескольким детекторам осуществляется следующими способами:

- по абсолютному времени удерживания;
- по относительному времени удерживания;
- по относительному объему удерживания;
- по времени удерживания и соотношению интенсивностей пиков на параллельно (последовательно) работающих детекторах;
- по индексам удерживания (Ковача);
- по температурам кипения.

Наиболее простой способ идентификации – по времени удерживания, то есть сравнение времени удерживания анализируемого компонента со временем удерживания известного соединения при строго заданных условиях анализа. Иными словами, сопоставив полученные и библиотечные времена удерживания, делают вывод о наличии или отсутствии искомого вещества. Для подтверждения точности полученных данных результаты должны быть повторяемы. Для проведения идентификации пика

по времени удерживания в библиотеке компонентов должна содержаться информация:

- наименование компонента;
- время удерживания;
- окно поиска по времени (в единицах времени).

Окно поиска – границы области, в которой будет осуществляться поиск пика как в положительную, так и в отрицательную сторону от заданного в таблице параметра удерживания.

При задании окна необходимо стремиться, чтобы его ширина была достаточной для попадания пика в окно при неизбежных изменениях времени удерживания, но и не слишком большой, чтобы в него не попадали соседние пики.

В случае если в окно поиска попадают несколько пиков, то среди них выбирается пик, имеющий максимальную вероятность идентификации (наиболее интенсивный или ближайший к библиотечному времени).

### **§ 3. Высокоэффективная жидкостная хроматография<sup>1</sup>**

Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (обычно 3–5 мкм, сейчас до 1,8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 мин).

Разработка этого метода позволила проводить хроматографический анализ высококипящих (при ~ 400 °С) или неустойчивых соединений, которые не разделяются методом газовой хроматографии. В качестве сорбентов применяются: силикагели, пористые полимеры (сополимер стирола и дивинилбензола, полиметакрилаты, целлюлозы и др.), пористые углеродные сорбенты, оксид титана, оксид циркония, оксид алюминия. Силикагель является наиболее часто применяемым сорбентом для изготовления колонок в методе ВЭЖХ.

---

<sup>1</sup> Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Смит Р.А. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие. ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 85 с.

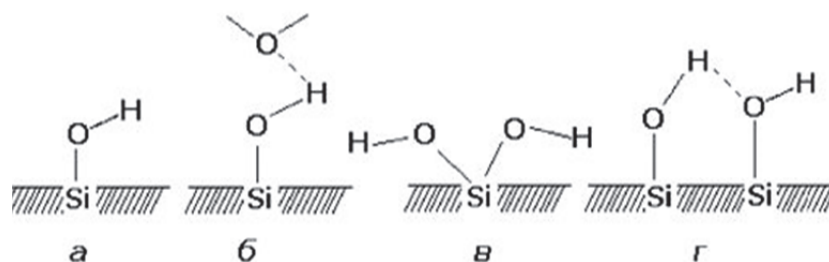


Рис. 54. Поверхность силикагеля:  
 а) свободная ОН-группа; б) связанная ОН-группа;  
 в) геминальная ОН-группа; г) реакционноспособная ОН-группа

Силикагель  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет аморфную структуру (рис. 54), его внутренняя поверхность энергетически неоднородна из-за наличия нескольких типов беспорядочно распределенных силанольных ОН-групп. Кроме ОН-групп в адсорбционных процессах участвуют и поверхностные силоксановые группы  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Присутствующая в силикагеле вода удерживается в нем в результате взаимодействия с поверхностными силанольными группами и за счет капиллярной конденсации.

Жидкостная адсорбционная хроматография основана на конкурентном взаимодействии полярных групп вещества и молекул растворителя с активными центрами адсорбента на его внутренней поверхности.

В процессе хроматографического разделения наблюдаются следующие закономерности<sup>1</sup>. Удерживание возрастает:

- а) с увеличением полярности сорбата;
- б) с уменьшением числа атомов углерода в его молекуле;
- в) по мере уплощения молекулы и при увеличении числа  $\pi$ -электронов (для полиядерных соединений).

Удерживание уменьшается:

- а) с увеличением степени экранирования полярных групп сорбата *орто*-заместителями;
- б) при увеличении полярности подвижной фазы.

В зависимости от природы подвижной и неподвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографию.

<sup>1</sup> URL: <https://www.prochrom.ru/ru/?idp=111>

В нормально-фазовой ВЭЖХ неподвижная фаза – полярная (чаще всего силикагель), а подвижная фаза – неполярная (гексан либо смеси гексана с более полярными органическими растворителями – хлороформом, спиртами и т. д.). Удерживание веществ растёт с увеличением их полярности. Разделения компонентов достигают, меняя элюирующую силу подвижной фазы, которая зависит от энергии взаимодействия компонентов подвижной фазы с поверхностью неподвижной. В нормально-фазовой хроматографии элюирующая способность подвижной фазы увеличивается с ростом ее полярности.

В обращенно-фазовой хроматографии неподвижная фаза – неполярная (гидрофобные силикагели с привитыми группами C8, C18); подвижная фаза – полярная (смеси воды и полярных растворителей: ацетонитрила, метанола, тетрагидрофурана и др.). Удерживание веществ растёт с увеличением их гидрофобности (неполярности). Наименьшей элюирующей способностью обладает вода, а для повышения элюирующей способности в подвижную фазу вводят ацетонитрил, метанол и другие растворители. Чем больше содержание органического растворителя, тем выше элюирующая способность подвижной фазы. Обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) имеет ряд преимуществ перед другими вариантами жидкостной хроматографии: это очень гибкий метод, так как, изменяя состав водно-органических смесей, используемых в качестве подвижной фазы, можно на одной колонке обеспечить разделение соединений различной природы; – селективность данного метода почти всегда значительно выше, чем других вариантов хроматографии для всех соединений, кроме сильнополярных; – при использовании гидрофобизированных силикагелей быстро устанавливается равновесие между подвижной и неподвижной фазами, эти сорбенты отличаются высокой эффективностью разделения; – можно осуществлять разделение соединений, растворимых как в воде, так и в органических растворителях; – возможность использования в подвижной фазе буферных растворов может улучшить селективность и эффективность разделения ионогенных соединений.

Современные жидкостные хроматографы обеспечивают достаточно высокую скорость анализа, низкий предел обнаружения вещества (10<sup>-9</sup> – 10<sup>-10</sup> г), высокую эффективность колонки, воз-

возможность разделять любые вещества (кроме газов). Схема прибора и его внешний вид представлены на рис. 55, 56. Прибор работает следующим образом. Насос высокого давления создает регулируемый поток элюента через колонку, помещенную в термостат. Через кран-дозатор шприцем в поток элюента вводится анализируемая проба, которая потоком растворителя переносится в колонку и разделяется на компоненты.



Рис. 55. Принципиальная схема реализации метода ВЭЖХ



Рис. 56. Внешний вид системы ВЭЖХ

Поток после выхода из колонки поступает в детектор, где регистрируется или оптическая плотность, или показатель преломления каждого компонента смеси. Хроматографические пики записываются электронным автоматическим устройством. Детекторы, применяемые в жидкостной хроматографии, предназначены для непрерывного определения концентрации растворенного вещества в подвижной фазе на выходе из колонки. Они бывают нескольких типов: 1) детекторы, измеряющие на выходе из колонки изменение каких-либо физических свойств растворителя, обусловленное присутствием в нем постороннего вещества, – рефрактометрический детектор, детектор по электрической проводимости и диэлектрической проницаемости и др.; 2) детекторы, чувствительные к таким физическим свойствам растворенного вещества, которыми не обладает подвижная фаза, – спектрофотометрический (УФ-, ИК- или флуоресцентный), полярографический, масс-спектрометрический детектор и др.; 3) детекторы транспортного типа, например, ионизационный, при работе с которыми необходимо удалять растворитель.

## § 4. Хромато-масс-спектрометрия

### *Теоретические основы и сущность метода<sup>1,2</sup>*

Хромато-масс-спектрометрия – метод анализа смесей веществ и определения их следовых количеств объема жидкости, основанный на комбинации двух самостоятельных методов – хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение строения вещества. Известны два варианта хромато-масс-спектрометрии, представляющие собой комбинацию масс-спектрометрии либо с газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ), либо с высокоэффективной жидкостной хроматографией.

Как газовый хроматограф, так и масс-спектрометр представляют собой в принципе относительно несложные приборы, а получаемые с помощью каждого из них аналитические данные просты для понимания и использования (рис. 57). Когда эти два прибора напрямую соединяют в единую хромато-масс-спектрометрическую систему (рис. 60), возможности такой системы не равны просто сумме возможностей каждого прибора; аналитические возможности увеличиваются экспоненциально.

---

<sup>1</sup> URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5093.html#:~:text=ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ%2C%20метод%20анализа%20смесей%20гл.,определение%20строения%20в-ва%2C%20количеств.%20анализ>

<sup>2</sup> URL: <https://chromatec.ru/upload/iblock/4eb/4eb47aa565f2979fb994a829ee789db0.pdf>

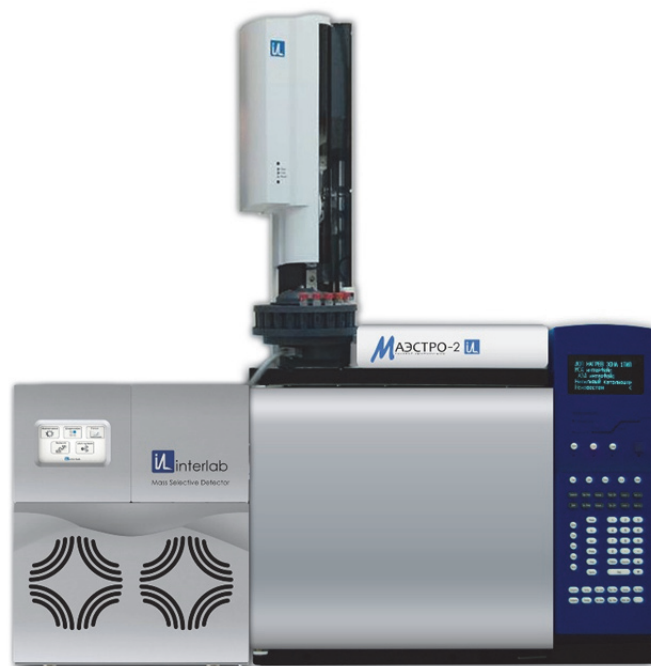


Рис. 57. Внешний вид хромато-масс-спектрометра

Для того чтобы реализовать весь потенциал, заключенный в громадном количестве данных, генерируемых хромато-масс-спектрометром, необходим специализированный компьютер. С подключением компьютера к прибору становятся возможными многие операции с данными, увеличивающие их аналитическую ценность. Полученные с помощью масс-спектрометрического детектора спектры, дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут дать иные газохроматографические детекторы.

**Принцип масс – спектрометрии.** Масс-спектрометрию можно рассматривать как совокупность двух отдельных процессов: ионизации и разделения ионов по массам и регистрации образующихся ионов. Многочисленные методы ионизации можно сочетать с различными способами разделения ионов в зависимости от поставленных задач. На рис. 61 поясняется принцип действия магнитного масс-спектрометра. При бомбардировке электронами молекул в газообразном состоянии связи в молекулах разрываются и образуются ионы. Вид и количество образующихся фрагментов характерны для данной молекулы. При наложении магнитного поля положительно заряженные частицы ускоряются и дви-

жуются по изогнутым кривым, радиус кривизны которых пропорционален корню квадратному из массы иона (см. рис. 58 и анимационную модель).

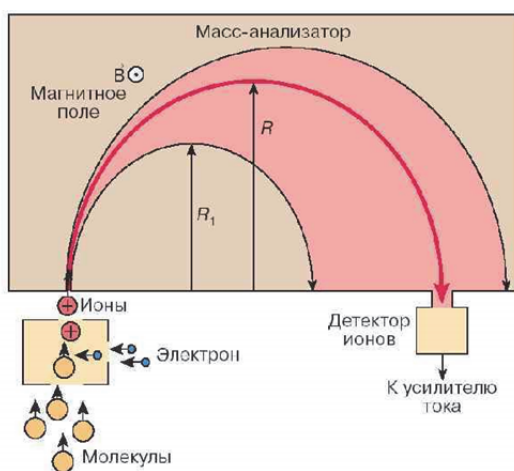


Рис. 58. Разделение ионов по массе в магнитном поле



Анимационной модель:  
«Физический принцип разделения заряженных частиц в магнитном поле»

[ПРОСМОТР](#)

При некотором постоянном магнитном поле поток ионов, содержащий ионы с идентичным отношением масса/заряд, попадает на коллектор. Здесь при разряде ионов возникает ток, пропорциональный относительно количеству ионов с соответствующей массой. Изменением магнитного поля постепенно переводят на коллектор потоки ионов с другим отношением масса (заряд). Ток коллектора записывается и дает масс-спектр (рис. 59, 62).

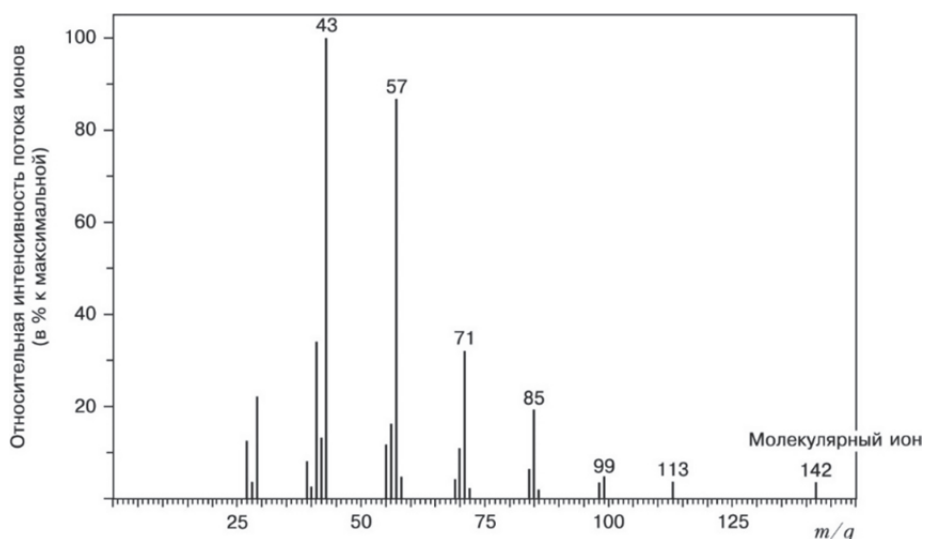


Рис. 59. Общий вид масс-спектра

Масс-спектр служит для идентификации молекулы. Идентифицирование проводят с помощью библиотеки масс-спектров, чаще всего заложенной в память ЭВМ, которая одновременно и управляет работой детектора.

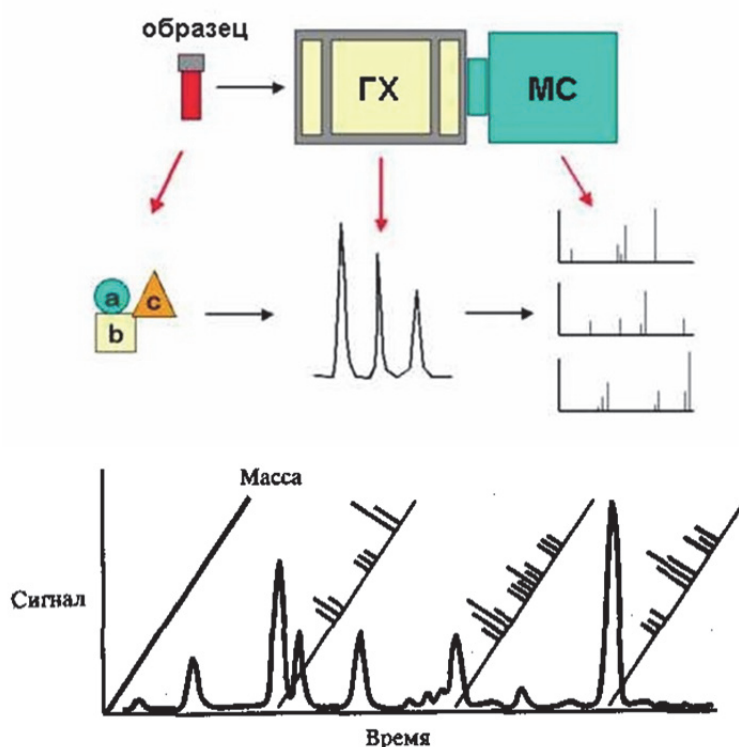


Рис. 60. Принципиальная схема анализа методом ГХ/МС

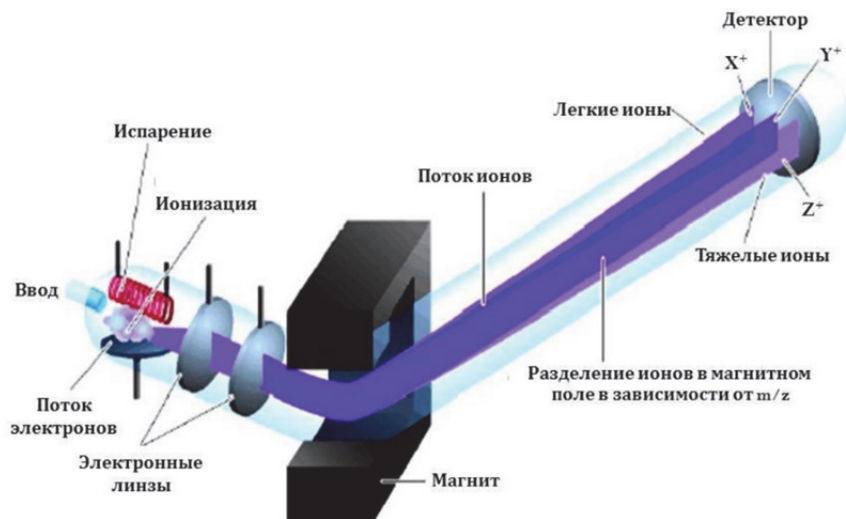


Рис. 61. Принцип действия масс-селективного детектора

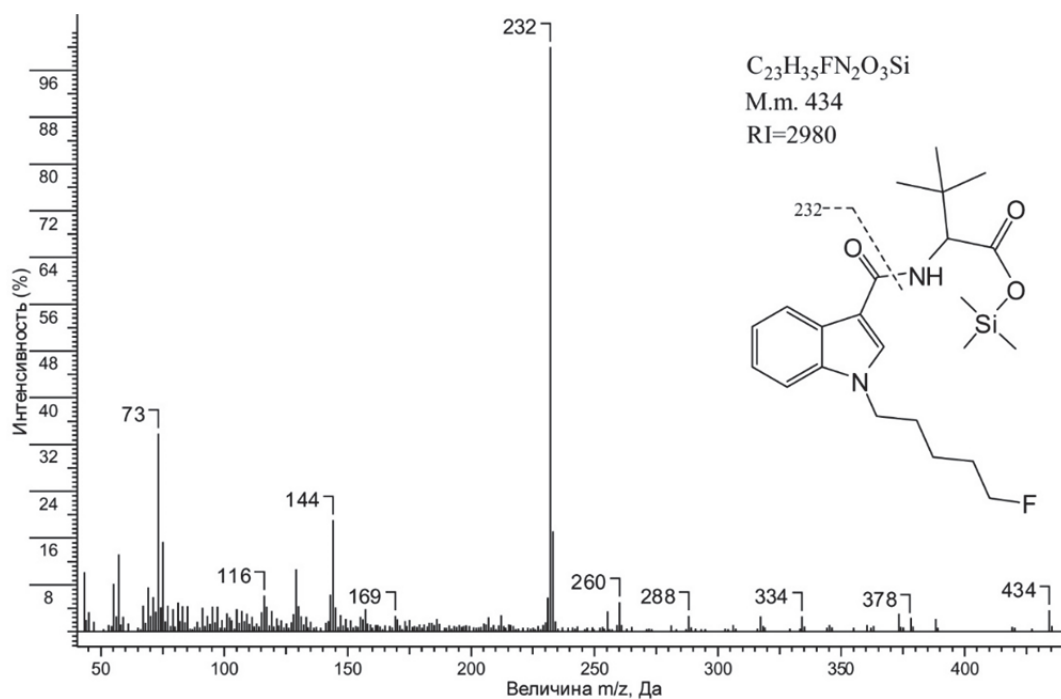
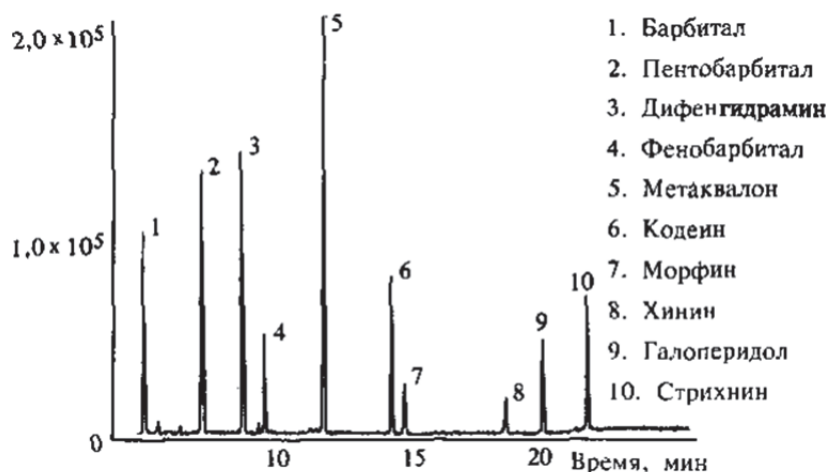
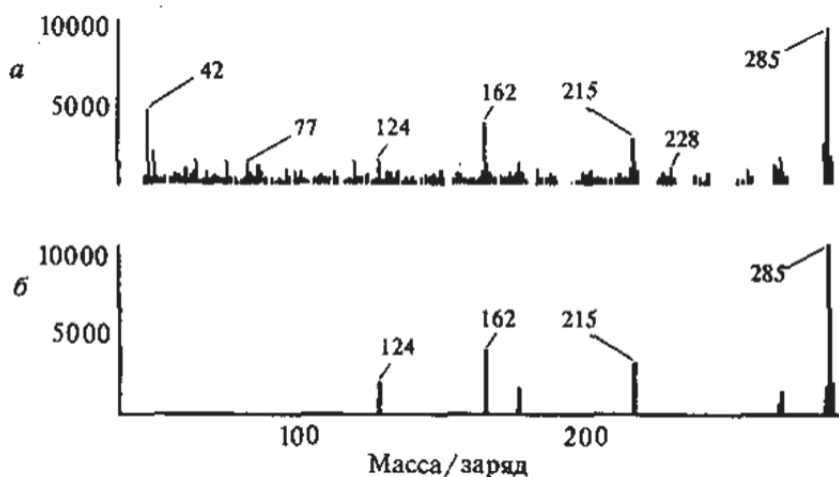


Рис. 62. Пример масс-спектра

Пример применения хромато-масс-спектрометрии для разделения смеси лекарственных веществ и идентификации в ней морфина приведен на рис. 63.



*хроматограмма смеси лекарственных веществ*



*сравнение масс-спектра, соответствующего пику № 7(а), с библиотечным масс-спектром морфина (б)*

Рис. 63. Идентификация морфина в смеси лекарственных веществ методом хромото-масс-спектрометрии

**Библиотеки масс-спектров.** Для проведения автоматического сопоставления экспериментального масс-спектра со спектрами, представленными в базе данных, предназначены программы библиотечного поиска (рис. 64). Для каждого соединения в компьютерной базе данных (библиотеке), помимо масс-спектра, представлена также дополнительная информация, например название, молекулярная масса, структурная формула, индекс удерживания и т. д.

На сегодняшний день существуют две основные универсальные библиотеки масс-спектров: NIST/EPA/NIH (NIST14, <http://www.nist.gov/srd/nistla.cfm>) Национального института стандартов США и Wiley, которая в настоящее время поддерживается и редактируется в Германии компанией VCH Data Group (John Wiley and Sons). В библиотеках Wiley все масс-спектры, включая повторы, находятся в одном файле, причем в базе присутствуют даже заведомо искаженные экспериментальные спектры. По мнению авторов, если такой спектр получен в каком-то конкретном эксперименте, он может быть получен и в будущем. В библиотеках NIST повторные масс-спектры находятся в отдельном файле (replib), хотя некоторые производители масс-спектрометров (Agilent, Shimadzu, Waters) при использовании их собственного программного обеспечения объединяют файлы, содержащие основные и дополнительные спектры, в один. База данных NIST14 (выпущенная в 2014 году) содержит 276 248 масс-спектров 242 466 соединений. В последней версии базы данных Wiley (девятое издание) содержится 669 092 масс-спектра более чем 592 000 соединений.

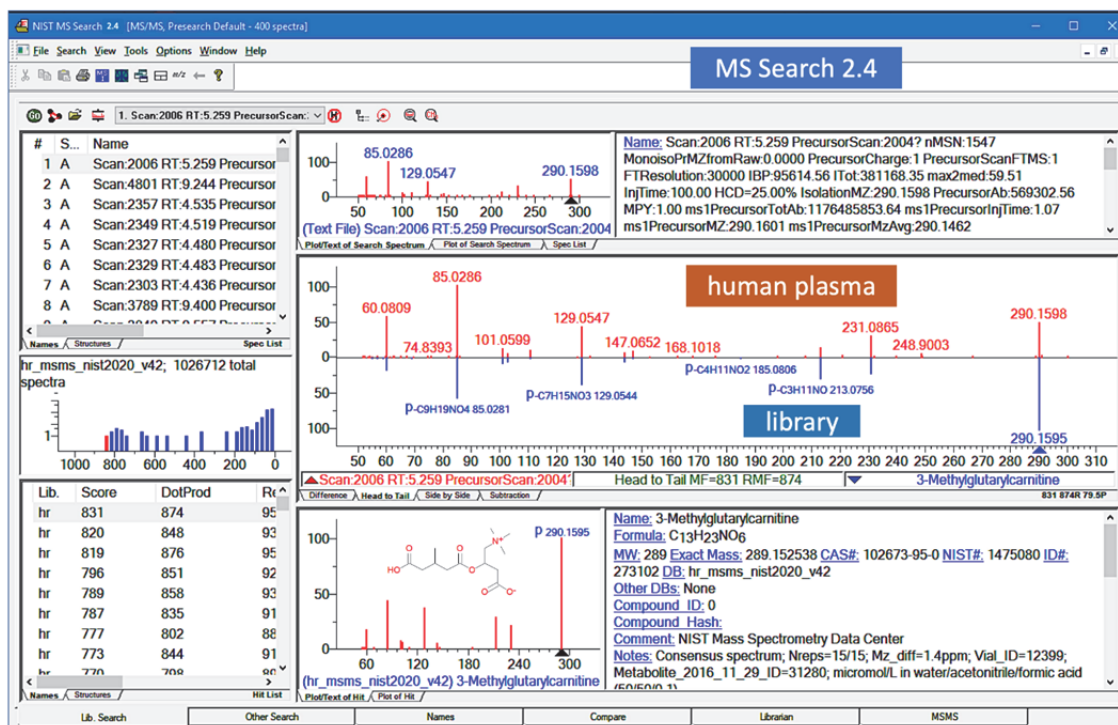


Рис. 64. Идентификация веществ по масс-спектру путем сравнения с библиотечным масс-спектром в программной среде NIST

## § 5. Применение хроматографических и гибридных методов анализа в судебно-экспертной практике

**ВЭЖХ – исследование морфина.** Семена пищевого мака, в большинстве случаев расфасованные в заводские упаковки, являются объектами экспертного исследования в целях выявления примесей наркотических средств в реализуемой товарной продукции микроскопическим исследованием было установлено, что вещество, содержащее морфин, в ряде случаев производства экспертизы находится на поверхности самих семян мака (рис. 65).



Рис. 65. Семена мака с нанесенным веществом (увеличение 200 крат)

Предложена методика качественного и количественного определения морфина, нанесенного на семена пищевого мака, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии<sup>1</sup>.

Определение морфина проводили на жидкостном хроматографе «Agilent 1200» с использованием аналитической обращенно-фазовой колонки «Zorbax Eclipse XDB-C18» длиной 150 мм, диаметром 4,6 мм, диаметром зерна фазы 5 мкм (производство «Agilent») в режиме изократического элюирования подвижной фазой водный буферный раствор ацетонитрил (98:2) при температуре 25°C со скоростью 1,2 мл/мин. Состав буферного раствора: в 1 л воды растворяли 5,0 мл 82% ортофосфорной кислоты и 1 мл диэтиламина (рН=3). Детектирование осуществляли с использованием УФ-детектора с изменяемой длиной волны на длине волны 210 нм, что соответствует максимуму поглощения морфина (рис. 66).

---

<sup>1</sup> Шевырин В.А. Определение морфина на семенах мака методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Судебная экспертиза. 2012. Т. 30. № 2. С. 113–119.

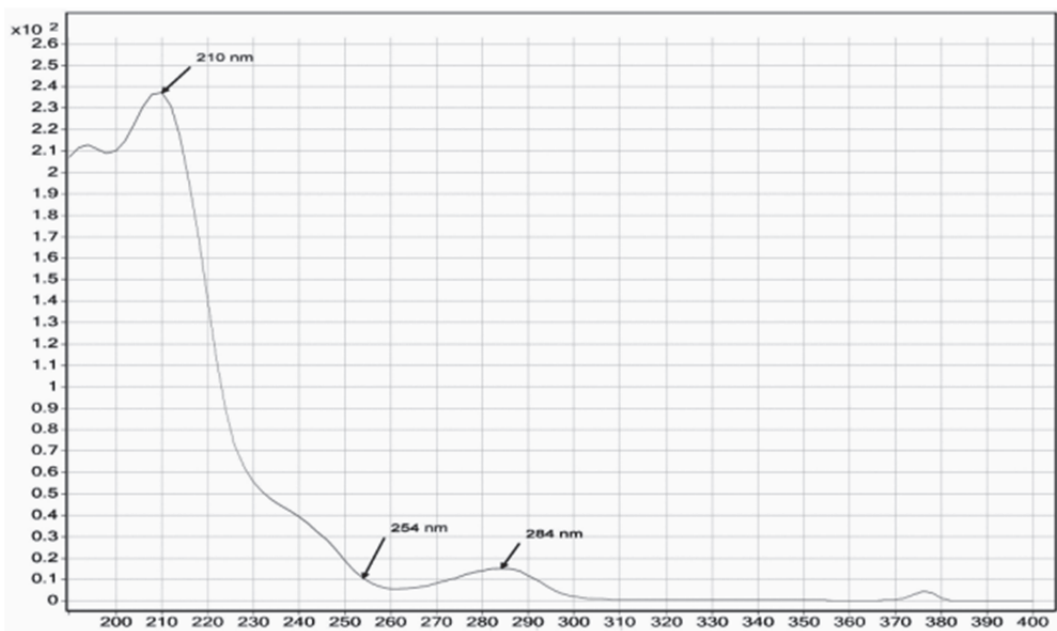


Рис. 66. УФ-спектр морфина

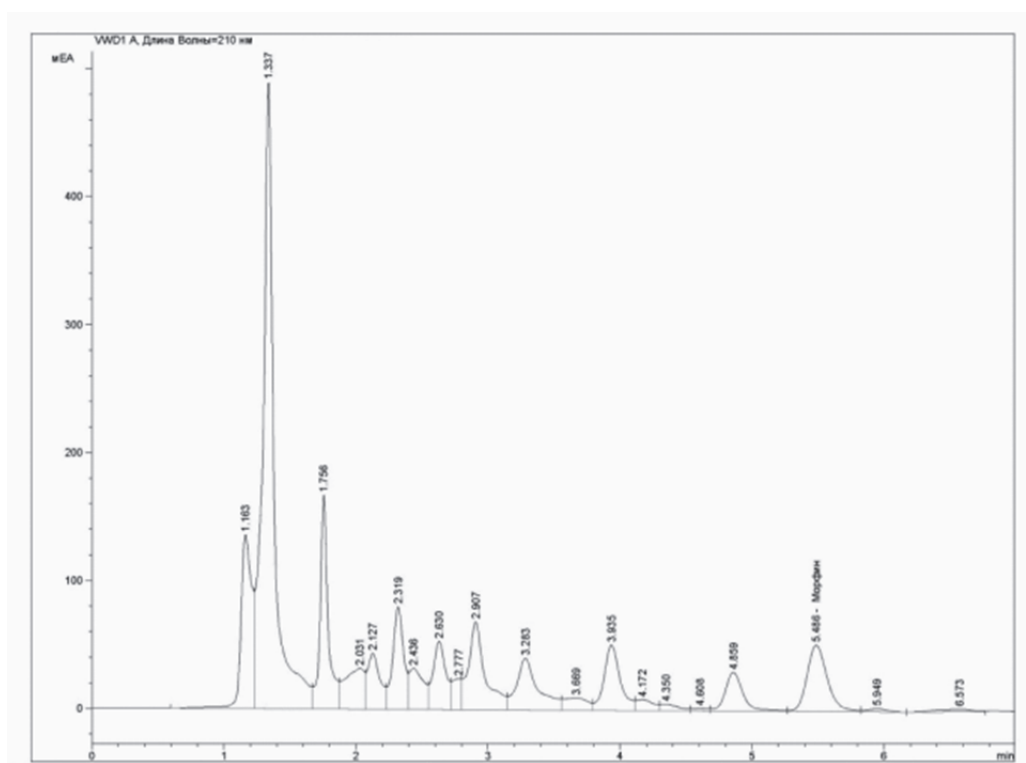


Рис. 67. Хроматограмма экстракта, полученного при обработке семян мака с наложением наркотического вещества

Ввод пробы производят с помощью ручного инжектора с петлей-дозатором объемом 20 мкл. Экстракцию морфина с семян мака проводили с использованием приготовленного водного буферного раствора. Концентрация морфина в семенах мака колебалась от 0,01 до 0,02% масс. Время единичного анализа – 10 минут. Типичная хроматограмма анализируемого объекта приведена на рис. 67.

**Исследование материалов письма.** Хроматографическое исследование материалов письма проводится с целью их дифференциации или идентификации, установления давности нанесения реквизитов. Для решения вопроса об отнесении материала письма в исследуемых штрихах определяют количественное и качественное содержание красителей. При установлении абсолютной давности документа или соответствия нанесения реквизитов документа дате составления, при решении вопроса о естественном или искусственном старении документа анализируют содержание летучих компонентов в штрихах или характер деградации красителей.

*Определение давности документа по содержанию летучих компонентов в штрихах*

Установление времени выполнения реквизитов документов методом газовой хроматографии – термодесорбции на основе определения содержания летучих растворителей в штрихах реквизитов документов нашло широкое распространение в судебно – экспертной практике<sup>1,2</sup>. В зависимости от временного периода изготовления документа (реквизитов в документе) и условий хранения документа растворитель (растворители) практически полностью испаряется (улетучивается) из штрихов реквизитов, поэтому на данном физико – химическом свойстве (улетучивания) растворителя (растворителей) основано определение времени (давности) выполнения реквизитов в документе. В качестве признака старения штриха выбрано уменьшение относительного содержания растворителя в штрихе – количества растворителя,

---

<sup>1</sup> URL: <https://chromatec.ru/library>

<sup>2</sup> Тросман Э.А. и др. Методика «Определение давности выполнения реквизитов документов по относительному содержанию в штрихах летучих растворителей // Теория и практика судебной экспертизы. 2013. Т. 30. № 2. С. 80–88.

приходящегося на массу красящего вещества в штрихе (С). Процесс естественного старения штрихов, имеющих одинаковую конфигурацию, характеризующихся одинаковым распределением красящего вещества в штрихах, удовлетворительно описывается уравнением степенной функции

$$C = Ax^{-b},$$

где  $x$  – возраст штриха на момент начала исследования; значения коэффициента  $A$  и показателя степени  $b$  находят в результате анализа статистических данных о процессе старения штрихов, выполненных красящим веществом конкретного рода, вида, рецептуры.

Временная зависимость относительного содержания растворителей от возраста штрихов проиллюстрирована на рис. 68 и 69 на примере паст для шариковых ручек.

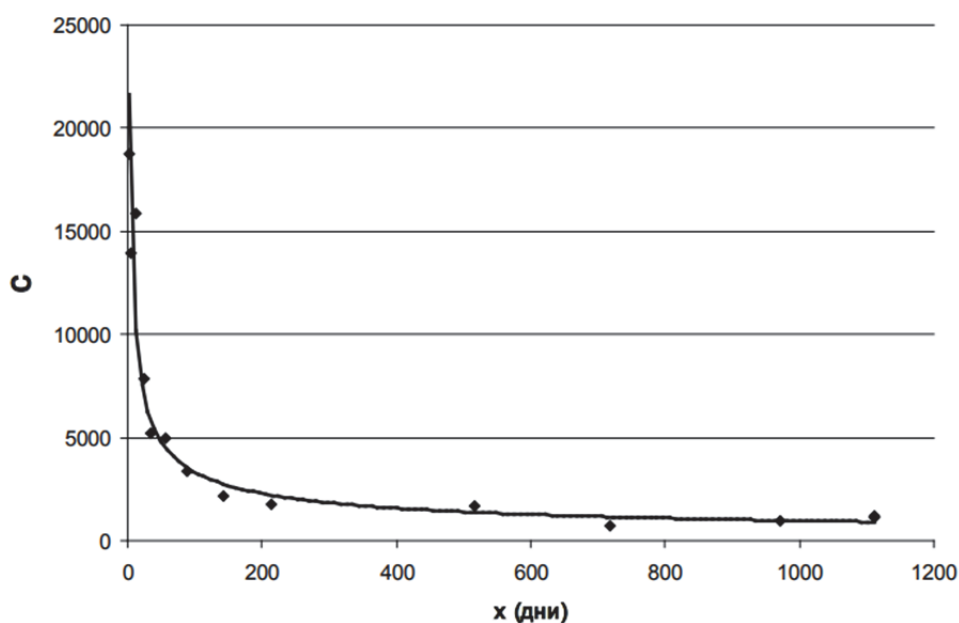


Рис. 68. Зависимость относительного содержания 2-феноксиэтанола (С) от возраста штрихов (х) для штрихов пасты для шариковых ручек фиолетового цвета; кривая соответствует уравнению:  $C = 38950 x^{-0,535}$ , коэффициент корреляции 0,95

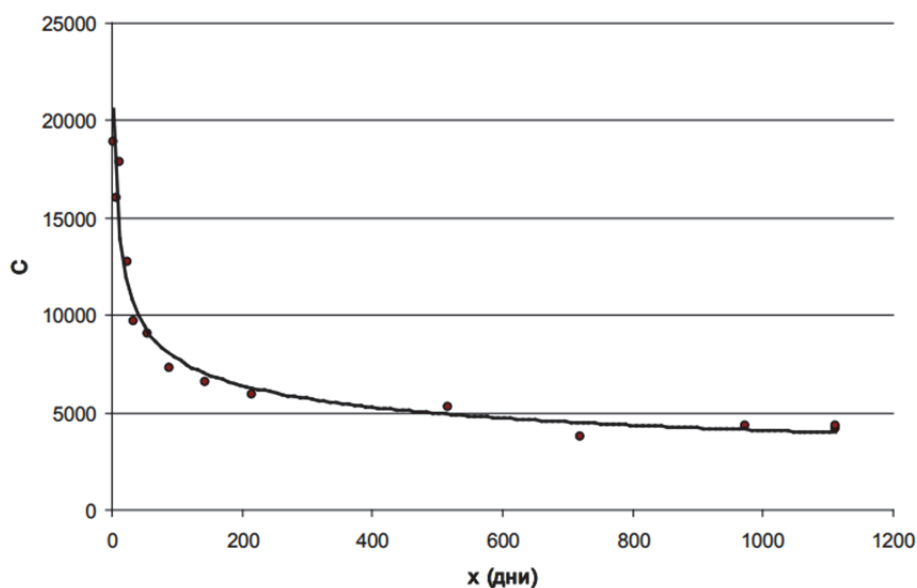


Рис. 69. Зависимость относительного содержания гексиленгликоля (С) от возраста штрихов (х) для штрихов пасты для шариковых ручек фиолетового цвета; кривая соответствует уравнению:  $C = 27902 x^{-0,278}$ , коэффициент корреляции 0,96

Описан способ количественного определения индивидуальных летучих растворителей (летучих органических соединений: 2-феноксиэтанола, глицерина, гликолей) в диапазоне от 0,001 мкг до 1 мкг в штрихах (что находится в диапазоне содержания растворителя (растворителей) в штрихах реквизитов документов, от реквизитов документов небольшой давностью выполнения до 1-10 дней до реквизитов документов давностью выполнения более 24-36 месяцев, в зависимости от состава используемых материалов документов). Особенностью методики является применение современной системы термодесорбции, криогенного охлаждения (криогенного концентрирования продуктов десорбции из исследуемых штрихов реквизитов документов) и прямой ввод продуктов десорбции непосредственного в капиллярную колонку (без использования дополнительных соединений, кранов переключений, тройников, клапанов), все это позволяет перенести все исследуемые компоненты в колонку без потерь и провести эффективное разделение компонентов, что значительно понижает предел обнаружения исследуемых летучих компонентов (растворителей).

Объектами исследования являются:

- штрихи рукописных реквизитов, выполненные чернилами разных видов, пастами для шариковых ручек, гибридными материалами письма, материалами письма со специальными свойствами;
- штрихи оттисков печатей и штампов, выполненные штемпельными красками;
- штрихи печатных текстов, выполненные чернилами для струйного способа печати, тонерами для электрофотографических устройств;
- основа документов – бумага разных видов.

Размеры вырезок от 0,5 до 10 мм в длину (возможность исследования микропроб практически без повреждения реквизита документа для предварительной оценки возраста реквизитов в исследуемом документе).

Высокая чувствительность метода позволяет количественно и воспроизводимо обнаруживать следовое и ультраследовое содержание растворителя (растворителей) – менее 1 нг в исследуемых штрихах.

Примеры хроматограмм, регистрируемых согласно описанной методике, приведены на рис. 70–72.

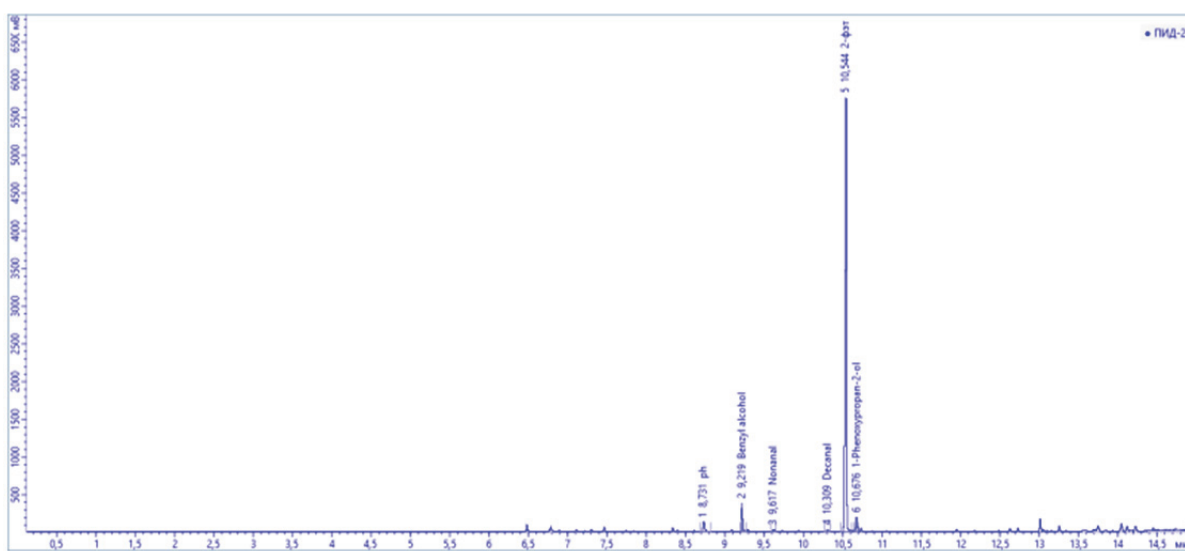


Рис. 70. Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек *Сorvina 51* (черн.), размеры штриха 8,0 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,137 мкг

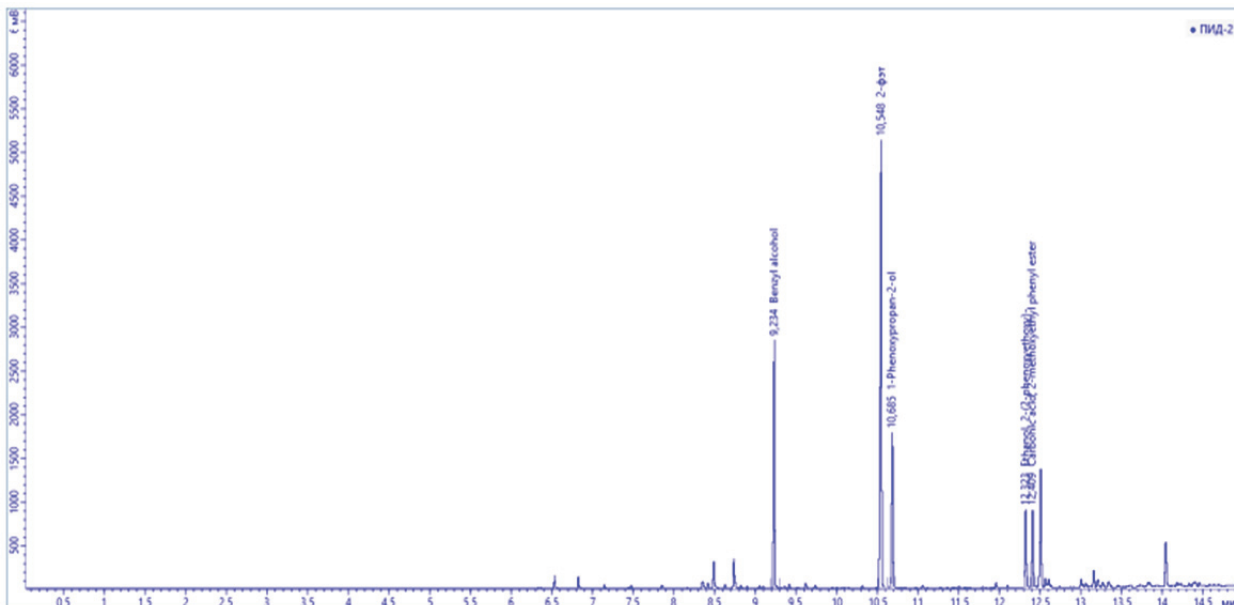


Рис. 71. Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек WENXUAN Ball Point Pen 555A (син.), размеры штриха 5,2 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,116 мкг

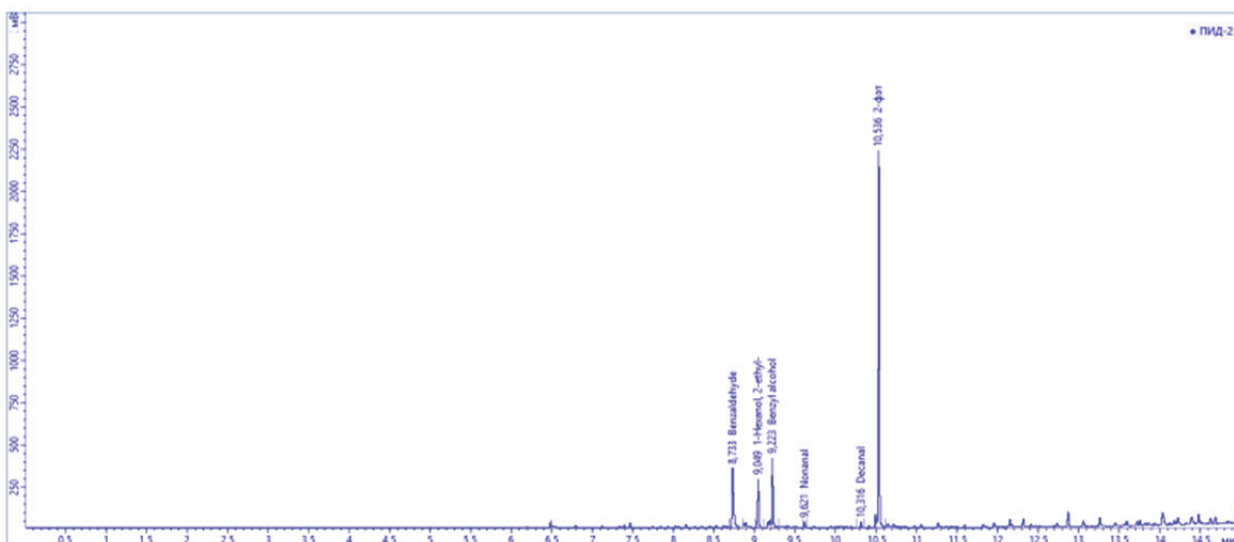


Рис. 72. Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек Eich Krause U-18 (фиол.), размеры штриха 8,0 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,0431 мкг

*Определение состава и содержания красителей в материалах письма и штрихах реквизитов документов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии*

Разработана методика ВЭЖХ-определения абсолютного содержания триарилметановых красителей синего и фиолетового цветов, а также красителей типа кислотного фиолетового С, кислотного ярко-голубого З, родамина Ж и родамина С входящих в состав материалов письма<sup>1</sup>. ВЭЖХ-анализ красящих веществ в составе штрихов позволяет решать ряд криминалистических задач:

1. Определение содержания красителей в штрихах реквизитов документов выполненных пастами для шариковых ручек, чернилами для струйного способа печати, штемпельными красками, водорастворимыми чернилами;

2. Идентификация и определение различных красителей в материалах письма и в штрихах реквизитов документов. Дифференциация образцов красителей в материалах письма и штрихах реквизитов различных цветов, типов и производителей для выявления их классификационных признаков и подтверждения характеристичных компонентов. Сравнительный анализ красителей в реквизитах в различных документах на предмет установления их общей групповой (родовой) принадлежности по составу материалов письма использованных для изготовления данных реквизитов;

3. Изучение временных изменений отдельных компонентов красителей в штрихах реквизитов документов при длительном хранении документов (более 24 мес. и при наличии образцов сравнения документов, выполненных аналогичными по составу материалами письма и в проверяемый временной период). Изучение изменения состава красителей на хроматограммах под влиянием светового и термического агрессивного воздействия (использование способов искусственного старения) на штрихи реквизитов документов.

Объектами исследования при этом являются:

– материалы письма разного вида: пасты для шариковых ручек, чернила для струйного способа печати, штемпельные краски, водорастворимые чернила;

---

<sup>1</sup> URL: <https://chromatec.ru/library>

– штрихи рукописных реквизитов, выполненные чернилами разных видов, пастами для шариковых ручек, гибридными материалами письма, материалами письма со специальными свойствами;

– штрихи оттисков печатей и штампов, выполненные штемпельными красками:

– штрихи печатных текстов, выполненные чернилами для струйного способа печати, тонерами для электрофотографических устройств.

– основа документов – бумага разных видов, размеры вырезок от 3 до 10 мм в длину, что создает возможность исследования микропроб с минимальным повреждением реквизита документа.

Сущность методики заключается в следующем. Проба вводится в инжектор жидкостного хроматографа где отбирается доза 20 мкл и вводится под определенным давлением и потоком элюента в хроматографическую колонку. Здесь на фазе хроматографической колонки при температуре плюс 45°С происходит разделение смеси красителей до отдельных компонентов красителей. Далее компоненты красителей элюируются потоком элюента, выходят из колонки отдельными хорошо разделенными пиками и направляются на спектрофотометрический или диодно-матричный детектор, где происходит их регистрация.

Итоги апробации методики в судебно – экспертных учреждениях свидетельствуют о том, что методика применима для решения большинства задач судебно-технической экспертизы документов в части исследования красителей в материалах письма, и перспективна для решения новых задач технической экспертизы документов, методика проста в работе и эффективна по данным получаемых результатов исследования красителей в материалах письма (примеры хроматограмм см. на рис. 73–75). Предложенная методика определения основных красителей, минорных компонентов, входящих в составы паст шариковых ручек, чернил для штемпельных красок, чернил для капиллярных и гелиевых ручек обеспечивает экспрессную и высокоэффективную дифференциацию красителей в штрихах реквизитов документов, а также определение абсолютного содержания (массы) красителя в ис-

следуемой пробе (исследуемом штрихе), используя метод абсолютной градуировки. С учетом разработанной ранее хроматографической методики "Определения содержания летучих растворителей в штрихах реквизитов документов и установление времени выполнения реквизитов документов", предлагается комплексный подход к схеме анализа реквизитов документов выполненных пастами для шариковых ручек, чернилами для струйного способа печати, штемпельными красками, водорастворимыми чернилами, тонерами для электрофотографических устройств. Такая схема позволяет получать комплексную информацию о составе красителей и летучих растворителей в штрихах реквизитов документов и проводить идентификацию при наличии датированных компонентов (образцов-реквизитов) в них с высокой достоверностью за единственный анализ и соответственно делать более точные, объективные и научно-обоснованные по результатам исследований выводы: о времени выполнения реквизитов документов в документе; о применении к данному документу технологии искусственного состаривания (в виде агрессивного светового или термического воздействия на документ), а при наличии датированных образцов материалов письма в реквизитах позволяет отследить и зафиксировать временные изменения в составе красителей в исследуемых реквизитах документов с временными интервалами в 12–24 месяца.

При исследовании состава современных материалов письма с использованием данного метода эффективно разделяются красители тетраметилпарарозанилан, метилвиолет, кристалвиолет, Виктория голубой В, кислотный фиолетовый С, кислотный ярко-голубой З и др. Высокая чувствительность метода и спектрофотометрического детектора жидкостного хроматографа позволяет количественно и воспроизводимо обнаруживать следовое содержание красителей – менее 15 нг в исследуемых штрихах, а также дает возможность исследовать малый объем вводимой пробы, анализировать слабо окрашенные штрихи и значительно уменьшить размер вырезок штрихов.

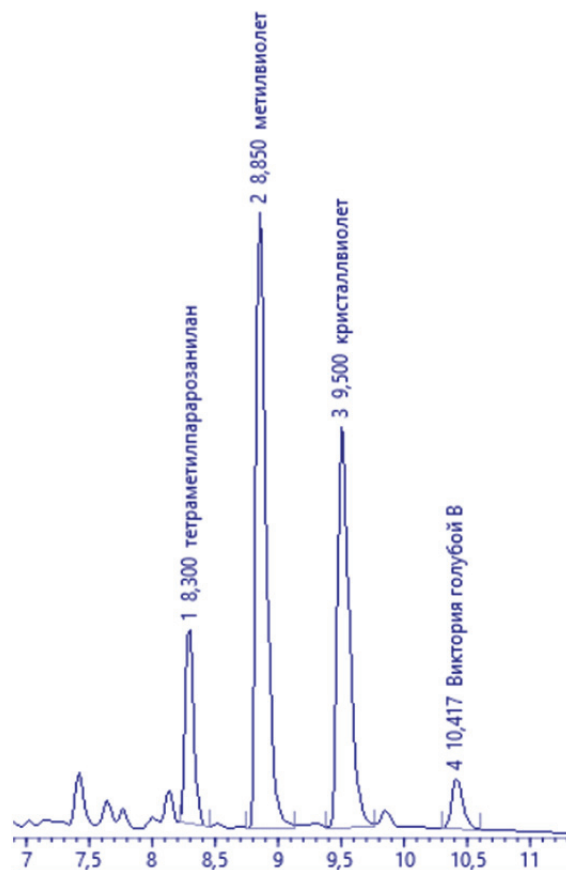


Рис. 73. Фрагмент хроматограммы штриха, выполненного пастой для шариковых ручек Corvina 51 синего цвета

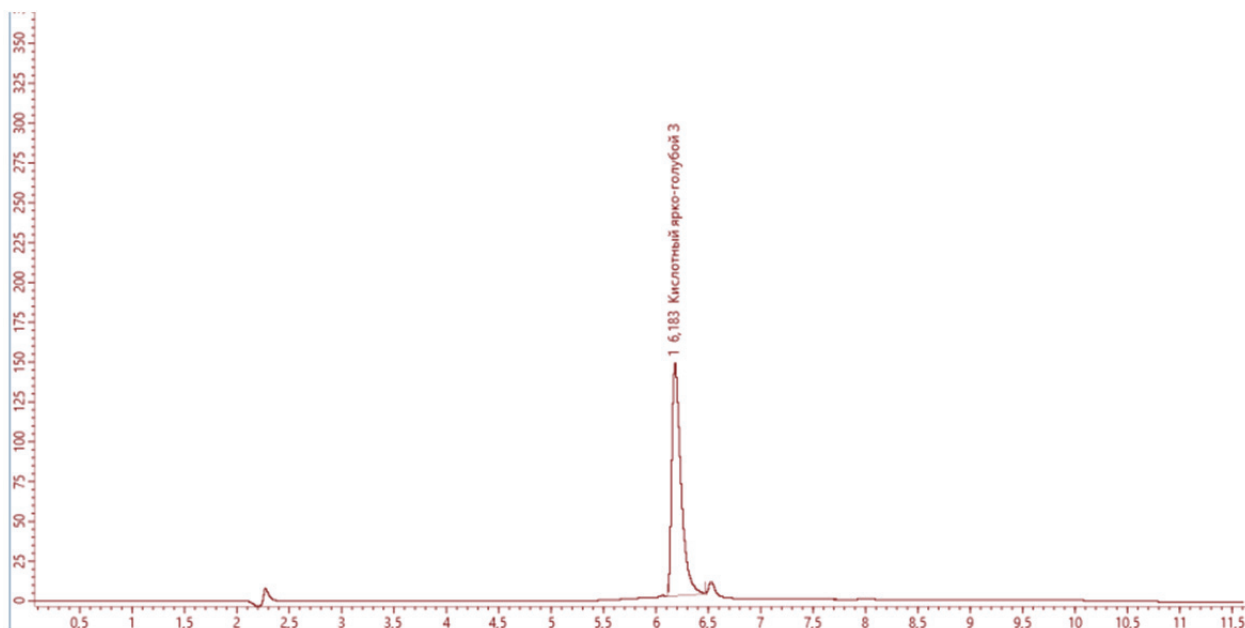
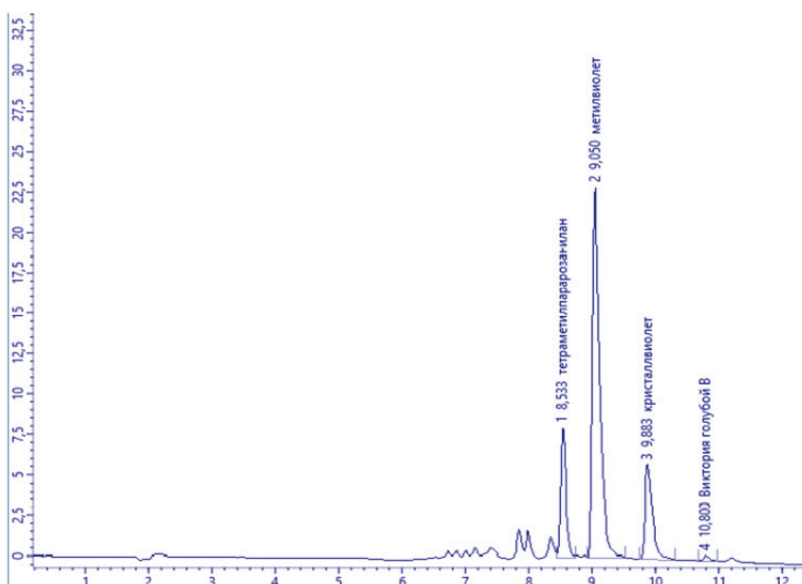
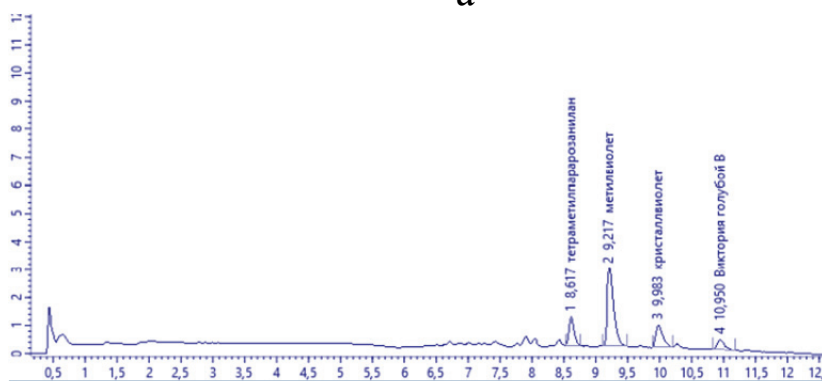


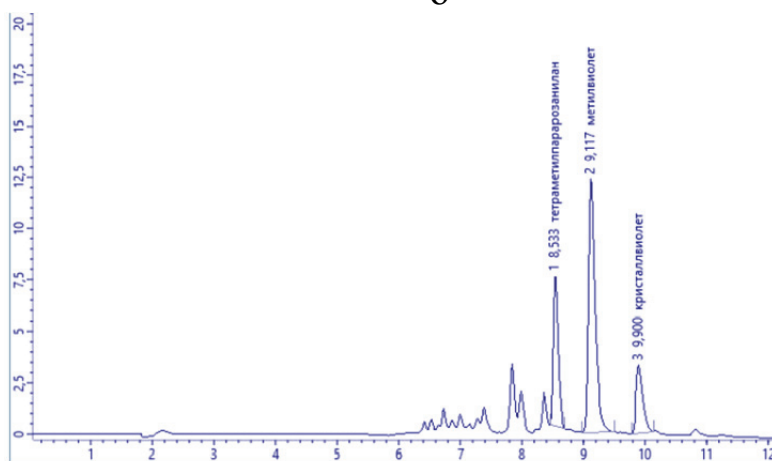
Рис. 74. Фрагмент хроматограммы штриха отиска, выполненного штемпельной краской синего цвета информат



а



б



в

Рис. 75. ВЭЖХ-исследование характера деградации красителей на примере паст шариковых ручек Erich Krause:  
 а – свеженанесенный штрих;  
 б – световое воздействие в течение 1 месяца (комнатное освещение);  
 в – частичное термическое воздействие

**Экспертиза наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров.** По уголовным делам о незаконном обороте наркотических средств обязательно проводится судебная химическая экспертиза. При проведении химической судебной экспертизы определяется вид наркотического средства или психотропного вещества, масса и размер (значительный, крупный, особо крупный).

Наиболее типичными вопросами, выносимыми при этом на разрешение экспертизы, формулируются следующим образом:

1. Является ли изъятое 01.01.2022 г. у Иванова И.И. вещество наркотическим средством или психотропным веществом? Если да, то, каким именно?

2. Какова масса изъятого 01.01.2022г. у Иванова И.И. наркотического средства или психотропного вещества?

Экспертиза наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров является разновидностью криминалистической экспертизы веществ, материалов и изделий. Решение вопроса об установлении природы вещества осуществляется посредством физико-химических исследований с применением методов хроматографического анализа, хромато-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, а также метода качественных цветных реакций.

## ФРАГМЕНТЫ ЭКСПЕРТНЫХ ЗАКЛЮЧЕНИЙ

### *Исследование амфетамина*

**Обстоятельства дела:** 30.05.2016 г. в ходе обыска жилища гражданина Феодосова И.В., проживающего по адресу: Краснодарский край, станица Динская, ул. Революционная, д. 1, обнаружен и изъят прозрачный полимерный пакет с линейным замком-застежкой и красной полосой, в котором находится порошкообразное вещество белого цвета.

**На экспертизу представлено:** порошкообразное вещество в полимерном пакете с линейным замком-застежкой и красной полосой в опечатанном полимерном пакете.

Упаковка на момент осмотра видимых нарушений целостности не имеет.

### **Перед экспертом поставлены вопросы:**

1. «Является ли порошкообразное вещество цвета наркотическим средством, психотропным, сильнодействующим или ядовитым веществом?»;

2. «Если да, то каким именно, и какова его масса?».

*(Вопросы изложены в редакции инициатора исследования).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Осмотр и описание объекта исследования**

Прозрачный полимерный пакет, перевязанный нитью белого цвета, концы которой оклеены биркой из бумаги белого цвета с подписями и машинописным и рукописным пояснительным текстом (машинописный текст выполнен красящим веществом черного цвета, рукописный – синего): «По уголовному делу № XXX Следователь /подпись/ И.И. Иванов Поняты: 1) /подпись/ П.П. Петров 2) /подпись/ С.С. Сидоров» (см. приложение иллюстрация № 1).

Упаковка (пакет) видимых нарушений и повреждений целостности не имеет.

При вскрытии пакета в нем обнаружен прозрачный полимерный пакет с застежкой (размеры пакета 84мм\*46мм), в котором находится порошкообразное вещество белого цвета массой 1,66г (см. приложение иллюстрация № 2).

Масса устанавливалась на лабораторных электронных весах LP-3200D-FF фирмы «Sartorius AG»; класс точности I; дискретность взвешивания – 0,001г.

Измерение линейных размеров осуществлялось с использованием линейки измерительной ГОСТ 427-75.

Фотосъемка проводилась фотоаппаратом «Nikon COOLPIX AW110».

### **Отбор пробы**

Ввиду того, что масса представленного на исследование порошкообразного вещества составляет менее 25г (а именно 1,66г), представительную пробу от объекта не отбирали, порошкообразное вещество исследовали в полном объеме.

Перед исследованием порошкообразное вещество гомогенизировали перетиранием в керамической чашечке до однородного состояния.

### **Пробоподготовка**

От отобранной представительной пробы отбирали навески массами 0,01г и 0,01г. К одной части навески массой 0,01г прибавляли 1,0мл хлороформа (осч) и каплю 25-% водного раствора аммиака (осч), экстракцию проводили при нагревании смеси до кипения, с последующим выдерживанием при комнатной температуре, затем полученный экстракт исследовали методом хромато-масс-спектрометрии, другую часть навески массой 0,01г исследовали методом аналитической химии.

### **Исследование методом качественных реакций**

Исследование проведено с целью предварительного выявления в исследуемом веществе наркотически активных компонентов.

Отобранную часть навески массой 0,01г помещали в фарфоровую чашку и добавляли несколько капель свежеприготовленного реактива Марки (1 мл формалина (хч) в 9 мл концентрированной серной кислоты (хч)), наблюдая при этом желто-оранжевое окрашивание, переходящее со временем в коричневое. Данная качественная реакция характерна для амфетамина или метамфетамина.

### **Исследование методом хромато-масс-спектрометрии**

Проведено с целью определения качественного компонентного состава порошкообразного вещества и установления возможного присутствия в нем наркотических средств, психотропных, сильнодействующих, ядовитых веществ и прекурсоров.

Анализ проводили на газовом хроматографе фирмы «Agilent Technologies» модели 6850 Network GC System (серийный № US10543006) с масс-селективным детектором «Agilent Technologies» модели 5973 Network.

#### Условия анализа:

колонка – кварцевая капиллярная – “НР-5МС” (иммобилизованная диметилсиллоксановая фаза, 30 м x 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм);

газ-носитель – гелий; объем вводимой пробы 1 мкл;

температура инжектора - 280 °С,

интерфейса детектора - 290 °С;

начальная температура термостата колонки – 100 °С, выдержка 3 мин, затем подъем температуры до 280 °С со скоростью 10 град/мин.

Пробу вводили с делением потока 1:40 с задержкой растворителя 4,5 мин.

Предварительное обнаружение компонентов в экстракте проводили в режиме регистрации по полному ионному току в режиме электронного удара (70эВ). Диапазон масс – 30-450 m/z.

Хроматограмму экстракта исследовали с целью установления качественного состава (см. приложение иллюстрация №3).

Полученный масс-спектр сравнивали с библиотечными масс-спектрами (библиотеки масс-спектров Nist 98L.; Wiley7, Nist0.5L.) (иллюстрации № 4, 5).

На полученной хроматограмме экстракта исследуемого объекта обнаружен пик, соответствующий по времени удерживания и масс-спектру амфетамину (см. приложение иллюстрации № 4,5).

#### **Обобщение результатов исследования**

В результате исследования, проведенного методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в составе представленного порошкообразного вещества выявлен амфетамин.

**Амфетамин** (постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 2010 года, № 486) включен в «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681, и отнесен к психотропным веществам, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (Список I Перечня).

Таким образом, результаты проведенных исследований являются основанием для вывода о том, что порошкообразное вещество массой 1,66 г в полимерном свертке, представленное на экспертизу содержит в своем составе психотропное вещество – амфетамин, включенное в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681».

## ВЫВОД

1. Порошкообразное вещество белого цвета массой 1,66 г в прозрачном полимерном пакете с линейным замком-застежкой, изъятое 30.05.2016 г. в ходе обыска жилища гражданина Феодосова И.В., проживающего по адресу: Краснодарский край, станция Динская, ул. Революционная, д. 1, содержит в своем составе психотропное вещество – **амфетамин**, включенное в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681».

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица иллюстраций к заключению эксперта

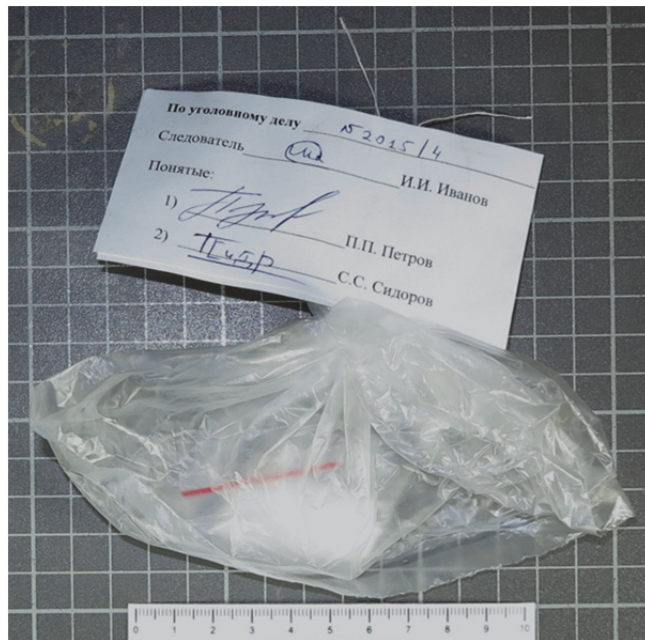


Иллюстрация № 1 – общий вид упаковки

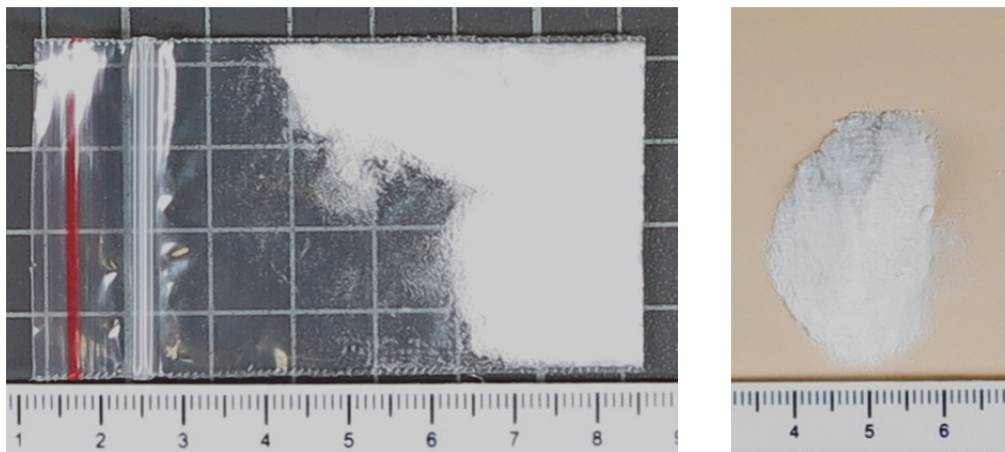


Иллюстрация № 2 – порошок белого цвета,  
обнаруженный в упаковке

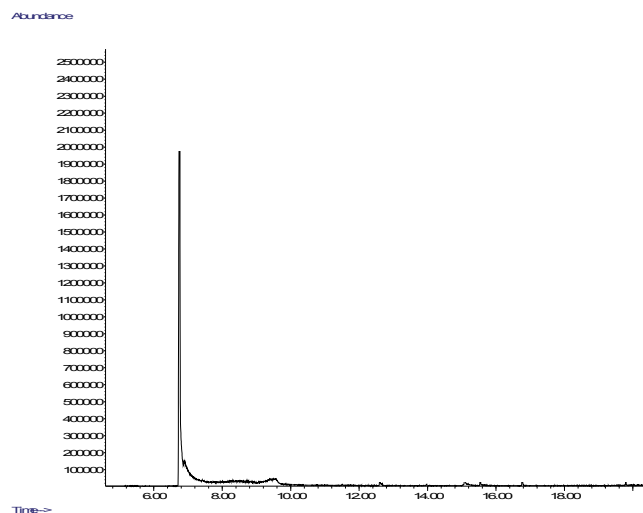


Иллюстрация № 3 – Хроматограмма экстракта исследуемого объекта

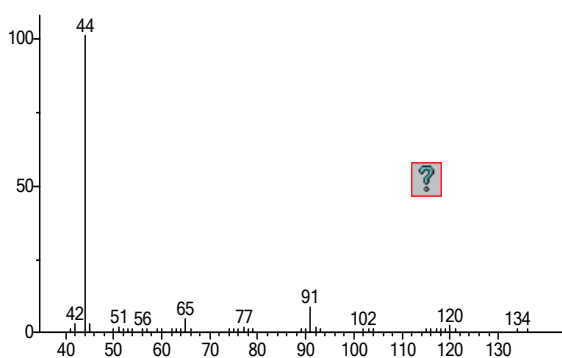


Иллюстрация № 4 – Масс-спектр пика исследуемого объекта

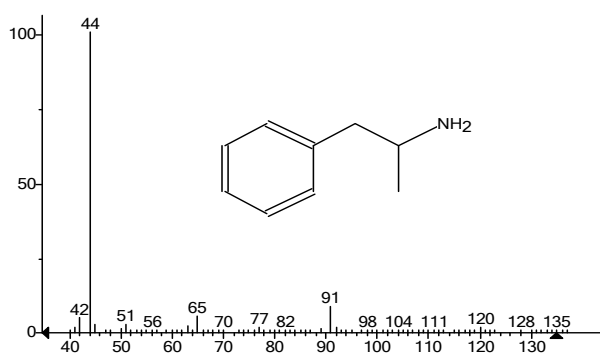


Иллюстрация № 5 – Масс-спектр амфетамина из библиотеки масс-спектров

### *Исследование героина*

**Обстоятельства дела:** 30.05.2016 г. в ходе личного досмотра гражданина Пивоварова А.Л. 1985 г.р., произведенного на первом этаже ТРЦ «Галерея», расположенного по адресу: г. Краснодар, ул. Головатого 105, был изъят полимерный пакет, содержащий порошкообразное вещество светло-желтого цвета.

**На экспертизу представлено:** растительная масса в бумажном свертке в опечатанном полимерном пакете.

Упаковка на момент осмотра видимых нарушений целостности не имеет.

#### **Перед экспертом поставлены вопросы:**

1. «Является ли измельченная масса растительного происхождения серо-зеленого цвета наркотическим средством?»;

2. «Если да, то, каким именно, и какова его масса?».

*(Вопросы изложены в редакции инициатора исследования).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Внешний осмотр**

Объект поступил на исследование в прозрачном полимерном пакете, горловина которого перевязана нитью белого цвета, концы которой оклеены биркой из бумаги белого цвета с подписями и пояснительным машинописным и рукописным текстом (машинописный текст выполнен красящим веществом черного цвета, рукописный – синего): «По уголовному делу № ХХХ Следователь /подпись/ И.И. Иванов Поняты: 1) /подпись/ П.П. Петров 2) /подпись/ С.С. Сидоров» (см. приложение иллюстрация № 1). Упаковка (пакет) видимых нарушений целостности не имеет. При вскрытии пакета в нем обнаружен прозрачный полимерный пакет с линейным замком-застежкой и полосой красного цвета размерами 84мм\*51мм, в котором находится порошкообразное веществом светло-бежевого цвета с запахом уксуса массой 4,25г (см. приложение иллюстрации № 2, 3).

Взвешивание выполнялось на электронных аналитических весах марки “Sartorius CP 225 D” (Германия) с погрешностью  $\pm 0,1$  мг, точность взвешивания до 0,01г.

Измерение линейных размеров осуществлялось с использованием линейки измерительной ГОСТ 427-75.

Фотосъемка проводилась фотоаппаратом «Nikon COOLPIX AW110».

### **Отбор пробы**

В виду того, что масса представленного на исследование порошкообразного вещества составляет менее 25 г (а именно 4,25 г), представительную пробу от объекта не отбирали, порошкообразное вещество исследовали в полном объеме.

Перед исследованием гранулированное вещество из полимерного свертка гомогенизировали перетиранием в керамической чашечке до однородного порошкообразного состояния.

### **Пробоподготовка**

От представленного вещества (после гомогенизации) отбирали навески массами 0,01г и 0,01г. Первую часть навески заливали для экстракции 1,0 мл хлороформа (осч), с добавлением капли триэтиламина (осч), затем полученный экстракт использовали для исследования методом хроматомасс-спектрометрии, а другую часть навески исследовали методом аналитической химии.

### **Исследование методом цветных химических реакций**

Навеску вещества массой 0,01г помещали в фарфоровую чашку и добавляли 2 капли свежеприготовленного реактива Марки (1 мл формалина (хч) в 9 мл концентрированной серной кислоты (хч)), наблюдая появившуюся при этом окраску фиолетового цвета, которая со временем становилась более интенсивной. Данное окрашивание вещества свидетельствует о возможном наличии в его составе наркотических алкалоидов опия – морфина, кодеина и (или) их ацетильных производных – 3-моноацетилморфина, 6-моноацетилморфина, диацетилморфина и ацетилкодеина.

### **Исследование методом хромато-масс-спектрометрии**

Проведено с целью определения качественного компонентного состава гранулированного вещества и установления возможного присутствия в нем наркотических средств, психотропных, сильнодействующих, ядовитых веществ и прекурсоров.

Анализ проводили на газовом хроматографе фирмы «Agilent Technologies» модели 6850 Network GC System с масс-

селективным детектором «Agilent Technologies» модели 5973 Network (свидетельство о поверке №11/31 от 08.06.2014).

Условия анализа:

- капиллярная колонка HP-5MS – 30 м;
- начальная температура термостата колонки – 230 °С (выдержка 1 мин.);
- скорость нагрева до температуры 280 °С – 12 °С/мин (выдержка 2,5 мин);
- температура инжектора – 280 °С;
- деления потока в инжекторе – 20:1, задержка растворителя 2,5 мин;
- температура интерфейса – 290 °С;
- газ носитель гелий – 1,0 мл/мин;
- объем пробы, мкл. – 1,0.

Предварительное обнаружение компонентов в экстракте объекта проводили в режиме регистрации по полному ионному току в режиме электронного удара (70эВ). Диапазон масс – 30-400 m/z.

Экстракт объекта, полученный в ходе пробоподготовки, использовали для анализа.

Хроматограмму экстракта исследовали с целью установления качественного состава исследуемого образца (см. приложение иллюстрация № 4).

Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами (библиотеки масс-спектров Nist 98L.; Wiley7, Nist0.5L.).

На полученных хроматограммах экстракта исследуемого объекта обнаружены пики, соответствующие по временам удерживания и масс-спектрам кофеину – 2,7мин., веществу ряда меторфанов – 3,9мин., ацетилкодеину – 6,1 мин., 6-моноацетилморфину – 6,2 мин., диацетилморфину – 7,1 мин. (см. приложение иллюстрации № 5–14).

### **Обобщение результатов исследования**

В результате исследования, проведенного методом хроматомасс-спектрометрии установлено, что в составе представленного порошкообразного вещества из полимерного свертка выявлены – вещество ряда меторфанов, ацетилкодеин, 6-моноацетилморфин и героин (диацетилморфин).

Кофеин не включен в «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30.06.1998 г. № 681 (в действующей редакции) и не внесен в «Список сильнодействующих веществ» и «Список ядовитых веществ» для целей статьи 234 и других статей уголовного кодекса Российской Федерации, утвержденные постановлением Правительства Российской Федерации от 29.12.2007 г. № 964 (в действующей редакции).

Определить вид оптического изомера обнаруженного вещества из группы меторфанов и установить соответствие его позициям рацеметорфан, левометорфан и декстрометорфан «Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681 не представляется возможным в виду отсутствия необходимого аналитического оборудования.

Ацетилкодеин, 6-моноацетилморфин, диацетилморфин включены в «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации» утвержденный постановлением Правительства РФ от 30.06.98 г. № 681 (с изменениями и дополнениями) и являются наркотическими средствами, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (Список 1 Перечня, раздел «наркотические средства»).

Других пиков наркотических средств, психотропных и сильнодействующих веществ, а также фармакологически активных компонентов не обнаружено в пределах чувствительности использованного метода анализа.

Таким образом, результаты проведенных исследований являются основанием для вывода о том, что порошкообразное вещество массой 4,25 г, представленное на экспертизу, содержит в своем составе наркотические средства – диацетилморфин (героин), ацетилкодеин и 6-моноацетилморфин, включенные в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681.

## ВЫВОД

1. Порошкообразное вещество светло-бежевого цвета массой **4,25 г** в прозрачном полимерном пакете с линейным замком-застежкой и полосой красного цвета, обнаруженное в ходе личного досмотра гражданина Пивоварова А.Л. 1985 г.р. и представленное на экспертизу по материалам уголовного дела № XXX, содержит в своем составе наркотические средства – **диацетилморфин (героин), ацетилкодеин и 6-моноацетилморфин**, включенные в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица иллюстраций к заключению эксперта

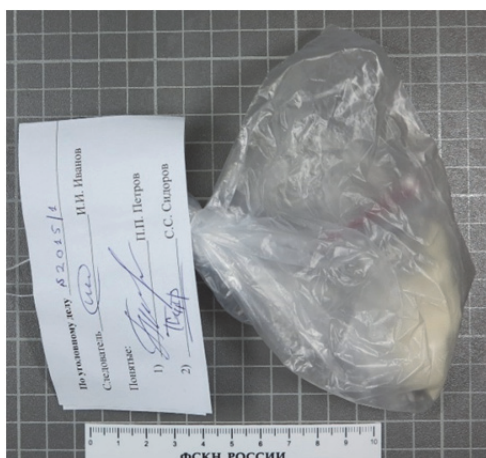


Иллюстрация № 1 – общий вид упаковки с биркой

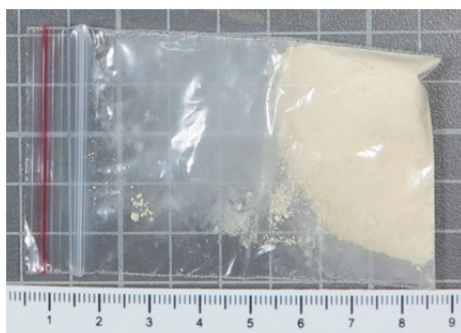


Иллюстрация № 2 – прозрачный полимерный пакет с застежкой с порошкообразным веществом светло-бежевого цвета, обнаруженный при вскрытии упаковки

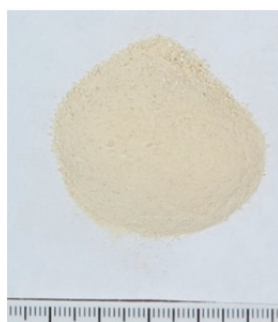


Иллюстрация № 3 – порошкообразное вещество бежевого цвета из прозрачного полимерного пакета с застежкой

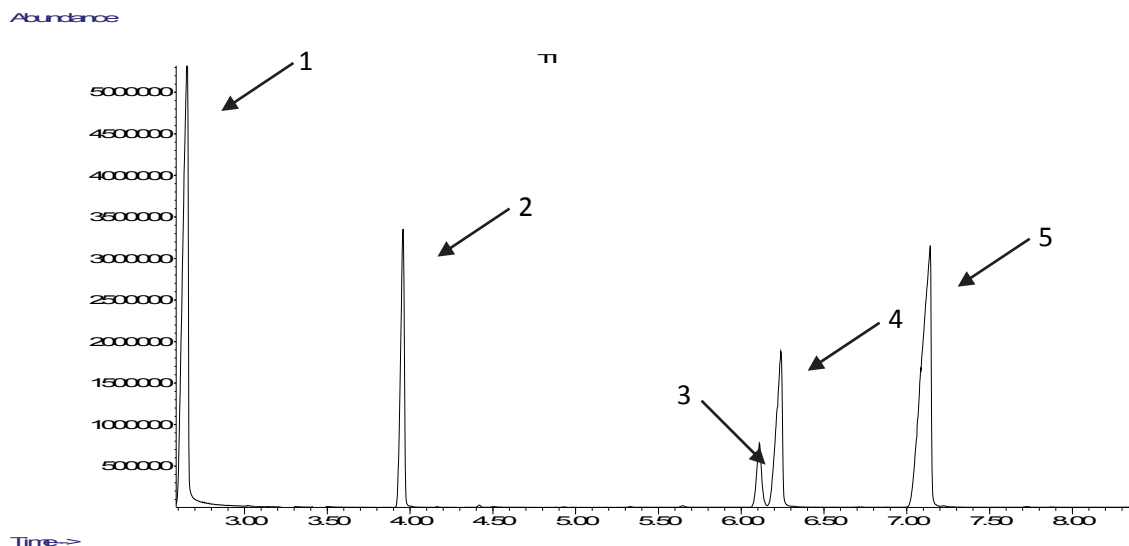


Иллюстрация № 4 – общий вид хроматограммы исследуемого объекта

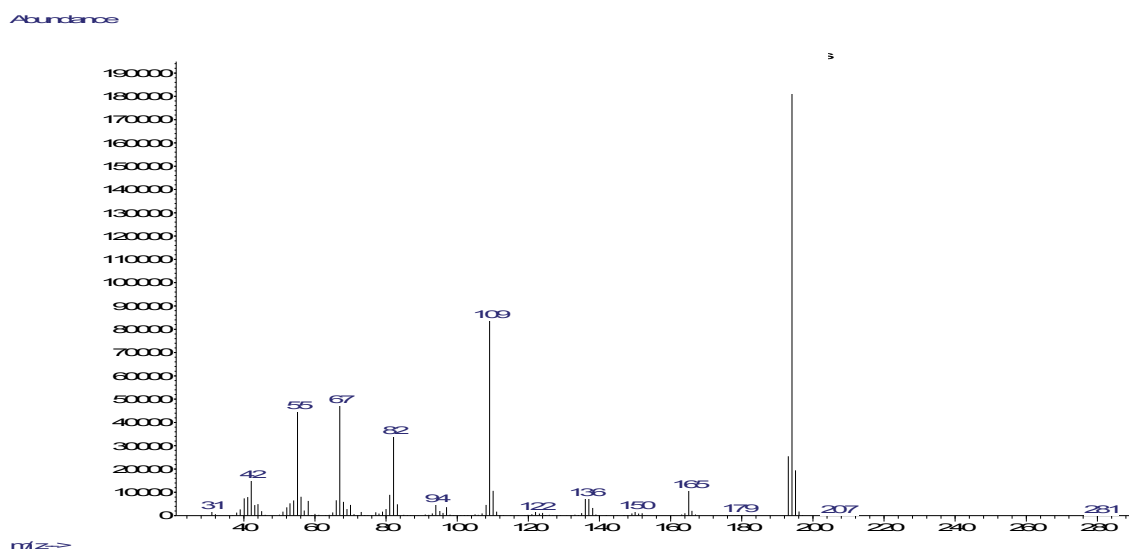


Иллюстрация № 5 – масс-спектр пика № 1 (время удерживания 2,7 мин)

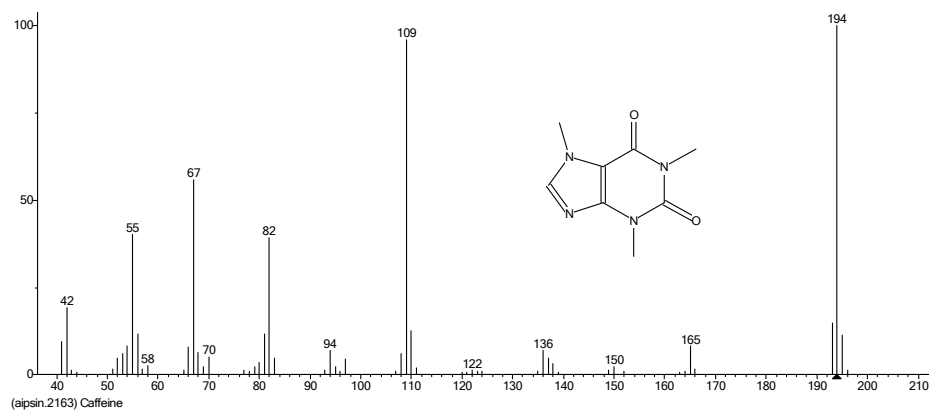


Иллюстрация № 6 – библиотечный масс-спектр кофеина

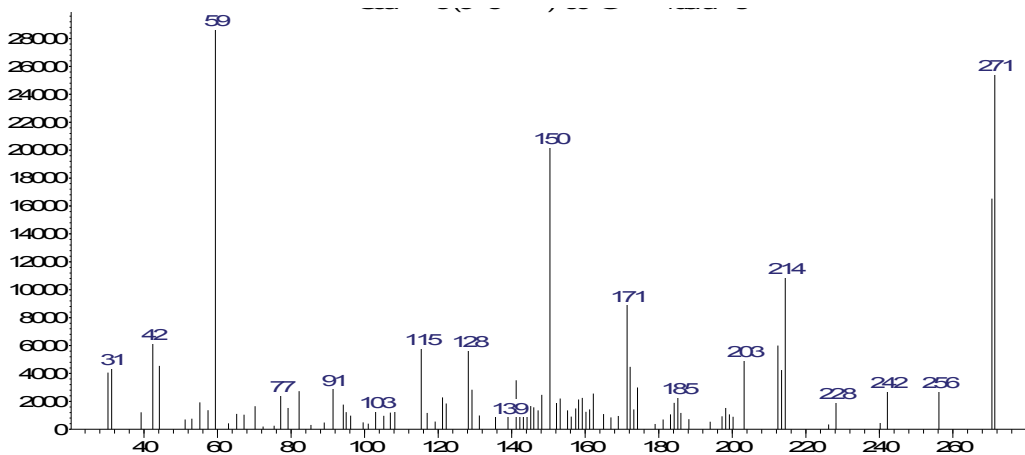


Иллюстрация № 7 – масс-спектр пика № 2 (время удерживания 3,9 мин)

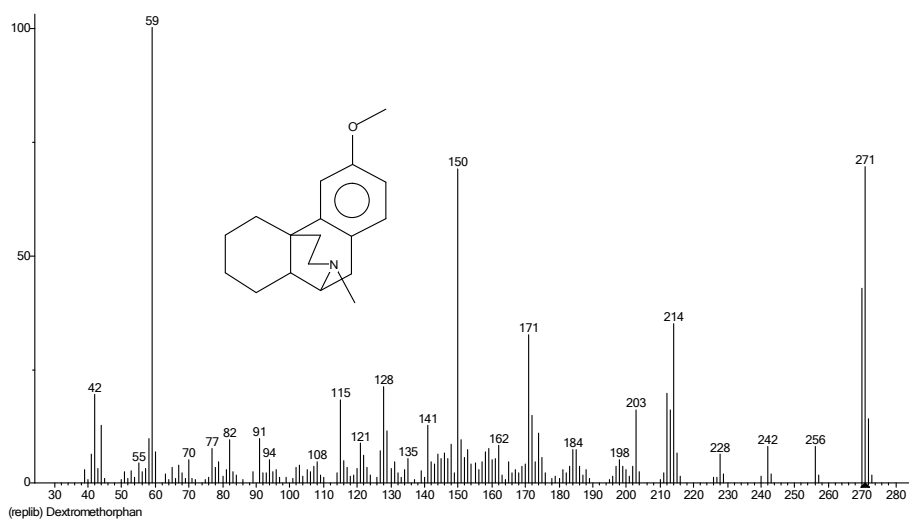


Иллюстрация № 8 – библиотечный масс-спектр вещества из ряда меторфанов

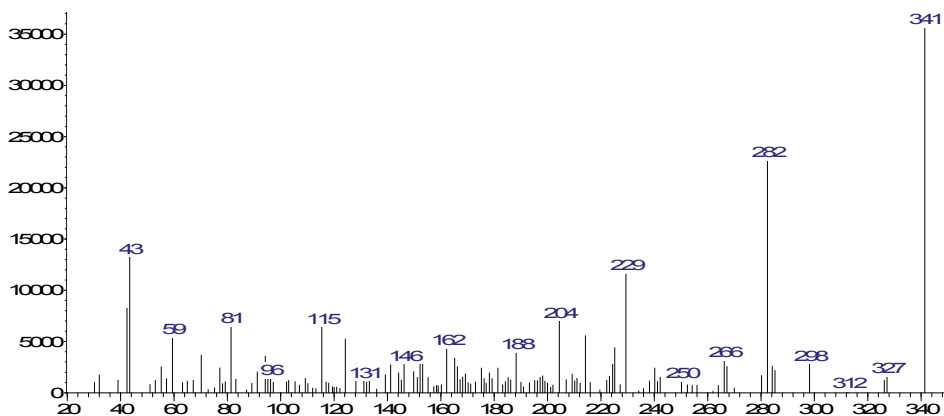


Иллюстрация № 9 – масс-спектр пика № 3 (время удерживания 6,1 мин)

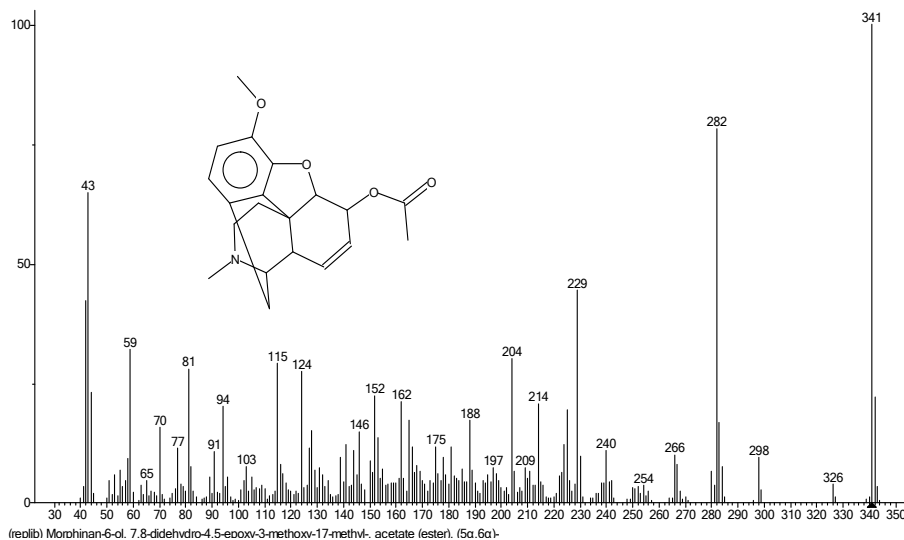


Иллюстрация № 10 – библиотечный масс-спектр ацетилкодеина

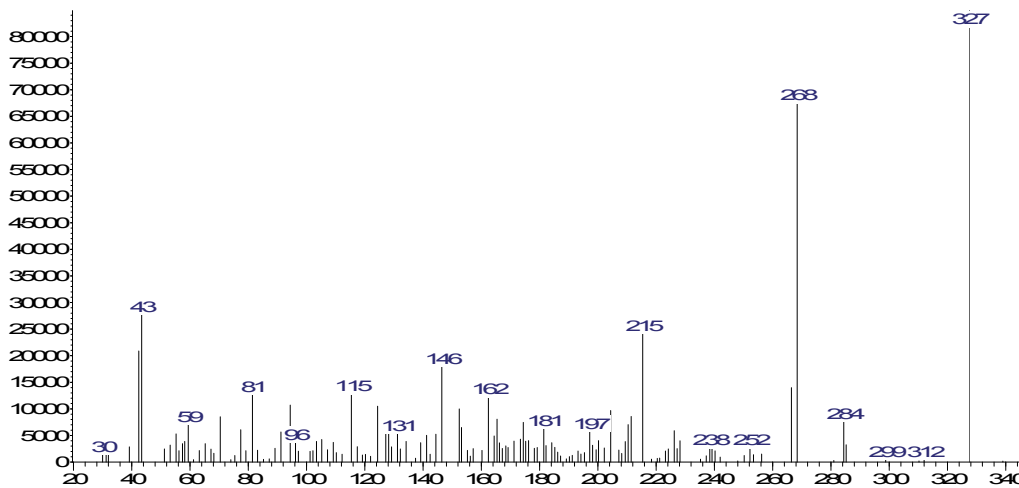


Иллюстрация № 11 – масс-спектр пика № 4 (время удерживания 6,2 мин)

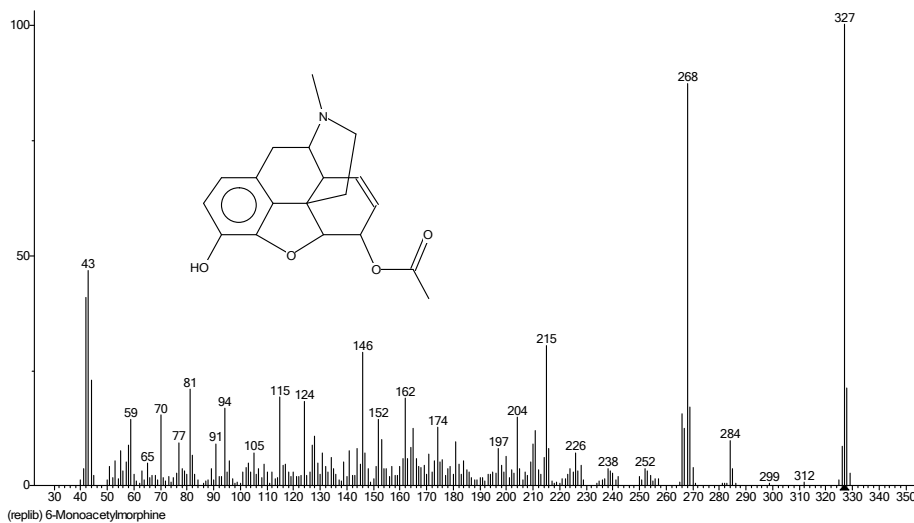


Иллюстрация № 12 – библиотечный масс-спектр 6-моноацетилморфина

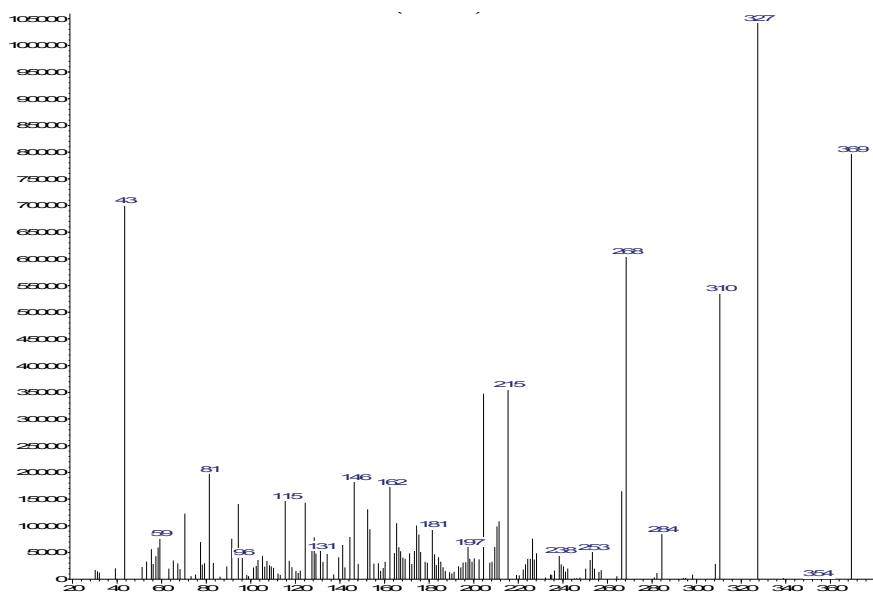


Иллюстрация № 13 – масс-спектр пика № 5(время удерживания 7,1 мин)

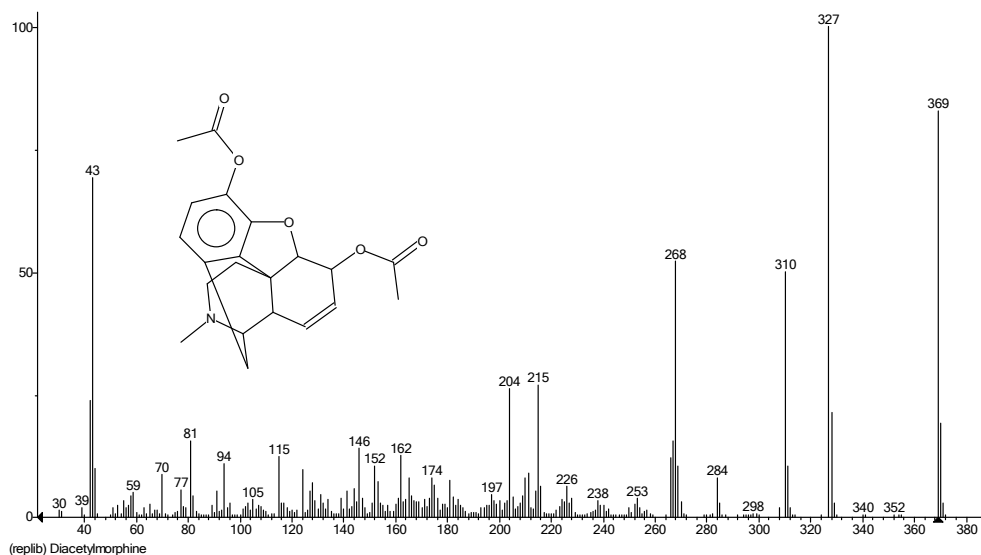


Иллюстрация №14 – библиотечный масс-спектр диацетил-морфина

### *Исследование марихуаны*

**Обстоятельства дела:** 30.05.2016 г. в ходе обыска домовладения по адресу: г. Краснодар, ул. Северская 90, обнаружен и изъят бумажный сверток, в котором находится растительная масса серо-зеленого цвета.

**На экспертизу представлено:** растительная масса в бумажном свертке в опечатанном полимерном пакете.

Упаковка на момент осмотра видимых нарушений целостности не имеет.

**Перед экспертом поставлены вопросы:**

1. «Является ли измельченная масса растительного происхождения серо-зеленого цвета наркотическим средством?»;
  2. «Если да, то каким именно, и какова его масса?».
- (Вопросы изложены в редакции инициатора исследования)*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Осмотр и описание объекта исследования**

Объект поступил на исследование в прозрачном полимерном пакете, перевязанный нитью белого цвета, концы которой оклеены биркой из бумаги белого цвета с подписями и машинописным и рукописным пояснительным текстом (машинописный текст выполнен красящим веществом черного цвета, рукописный – синего): «По уголовному делу №2015/5 Следователь /подпись/ И.И. Иванов Поняты: 1) /подпись/ П.П. Петров 2) /подпись/ С.С. Сидоров» (см. приложение иллюстрация №1).

Упаковка (пакет) видимых нарушений и повреждений целостности не имеет.

При вскрытии пакета обнаружен сверток из фрагмента листа белой бумаги сухой на ощупь, измельченной растительной массой серо-зеленого цвета со специфическим запахом конопли, массой 1,50г (см. приложение иллюстрация № 2).

Взвешивание растительной массы выполнялось на электронных аналитических весах марки “Sartorius CP 225 D” (Германия) с погрешностью  $\pm 0,1$  мг (точность взвешивания до 0,01 г).

Фотосъемка проводилась фотоаппаратом «Nikon COOLPIX AW110».

### **Отбор пробы**

В виду того, что масса представленной на исследование растительной массы менее 25г (а именно 1,50г), представительную пробу от объекта не отбирали, растительную массу исследовали в полном объеме.

Перед исследованием растительную массу из бумажного свертка гомогенизировали перемешиванием в герметичной упаковке.

### **Исследование методом оптической микроскопии**

Исследование растительной массы проводили с применением метода оптической микроскопии с целью установления ее ботанической принадлежности.

Исследование методом оптической микроскопии включало две стадии. На первой стадии исследования от растительной массы (после ее гомогенизации) отбирали навеску массой 0,5 г. Отбранную навеску рассматривали в поле зрения микроскопа «МБС-9» (Россия) при увеличении от  $16^x$  до  $32^x$ , в отраженном искусственном свете, на белом и черном фоне. В результате осмотра установлено, что отобранная навеска представляет собой смесь измельченных фрагментов соцветий и листьев травянистых растений, которые характеризуются набором следующих диагностических признаков: наличие простых кроющих волосков, равномерно распределенных по листовой пластинке со стороны ее верхнего и нижнего эпидермиса; все волоски однонаправлены (верхушки волосков ориентированы в одном направлении); на фрагментах листовых пластинок видны также шаровидные блестящие образования (предположительно – сидячие железки); прицветные чешуйки (целые и фрагменты) покрыты простыми и железистыми волосками; на стеблях имеются кроющие волоски ретортообразной формы и сидячие железки.

На второй стадии исследования от представленной растительной массы отбирали навеску массой 0,05 г, которую помещали в пробирку и заливали достаточным количеством водно-глицеринового раствора хлоралгидрата. Полученную смесь нагревали на пламени спиртовки до кипения и кипятили несколько минут до просветления тканей растительных частиц пробы. После охлаждения, частицы пробы вещества объекта исследования переносили на предметное стекло и рассматривали получен-

ный препарат в поле зрения микроскопа «OLYMPUS BX51» при увеличении от  $100^x$  до  $400^x$ , в проходящем искусственном свете. В результате исследования полученного препарата вещества объекта исследования в указанных условиях, в препарате выявлены следующие анатомические признаки растительных частиц:

- кроющие одноклеточные волоски ретортообразной формы с круглым вздутым основанием и острой верхушкой, обнаруженные на нижнем и верхнем эпидермисе фрагментов листовых пластинок;

- железистые волоски, состоящие из круглых многоклеточных головок (до 16 клеток, клетки радиально расположены) и многоклеточных ножек (в виде многоклеточных колонновидных образований);

- железистые образования, состоящие из многоклеточной шаровидной головки (клетки радиально расположены), на одноклеточной ножке – так называемые сидячие железки;

- друзы оксалата кальция;

- головчатые волоски (с 1–2 клеточной шаровидной головкой) на ножке, состоящей из 1–3 клеток;

- фрагменты соцветий, прицветные чешуйки покрыты простыми кроющими и железистыми волосками.

Данный комплекс признаков морфологического и анатомического строения растительных частиц в составе объекта исследования, позволяет заключить, что исследуемое вещество растительного происхождения представляет собой смесь, состоящую из фрагментов соцветий, листьев и стеблей растения конопля (растения рода *Cannabis*).

#### **Пробоподготовка**

От представленной на исследование растительной массы отбирали навеску массой 0,05 г и заливали для экстракции метанолом (хч) в соотношении 1:10, нагревали до кипения и оставляли при комнатной температуре на 30 мин. Затем полученный экстракт отбирали и использовали для дальнейшего исследования методами качественного анализа, ТСХ и ХМС.

#### **Исследование методом аналитической химии (качественная реакция)**

Исследование проведено с целью качественного определения в представленной на экспертизу растительной массе каннабиноидов, свойственных для конопли.

Три капли полученного метанольного экстракта наносили на фильтровальную бумагу и обрабатывали 0,5% раствором прочного синего ББ. При этом наблюдалось оранжево-красное окрашивание, характерное для каннабиноидов.

### **Исследование методом тонкослойной хроматографии**

Проведено с целью выявления в представленной растительной массе наркотически активного компонента растения конопля – тетрагидроканнабинола.

Полученный ранее экстракт растительной массы наносили на пластину для тонкослойной хроматографии “Сорбфил” в количестве 4 мкл. На эту же пластину в качестве образца для сравнения наносили экстракт марихуаны, состав которого идентифицирован методом хроматомасс-спектрометрии, содержащий каннабинол, тетрагидроканнабинол и каннабидиол (из коллекции ЭКЦ). Хроматографическое разделение компонентов смеси проводили в среде толуола (чда). После поднятия фронта растворителя на высоту 79 мм, пластину вынимали из камеры, высушивали до исчезновения запаха растворителя и проявляли 0,5%-ным раствором прочного синего ББ. В результате хроматографического исследования на хроматограмме экстракта представленной растительной массы выявлены зоны, окрашенные проявляющим реактивом в розовый малиновый и оранжевый цвета, соответствующие по значению хроматографической подвижности и окраске зонам каннабинола ( $Rf_1=0,45$ ) тетрагидроканнабинола ( $Rf_2=0,56$ ) и каннабидиола ( $Rf_2=0,61$ ) на хроматограмме образца сравнения.

Следовательно, в составе представленной растительной массы выявлен тетрагидроканнабинол – наркотически активный компонент растения конопля.

### **Исследование методом хромато-масс-спектрометрии**

Проведено с целью подтверждения результатов ТСХ и установления возможного присутствия в исследуемой растительной массе других наркотических средств, психотропных, сильнодействующих, ядовитых веществ и прекурсоров.

Полученный ранее экстракт исследовали методом хромато-масс-спектрометрии в указанных ниже условиях. Анализ проводили на хромато-масс-спектрометрической системе (хроматограф газовый “TRACE 1310 ГХ” (“ИнноХром” Россия совместно с

“Thermo” Германия) с масс-селективным детектором модели ISQ (фирмы “Thermo” Германия)) с ионизацией электронным ударом (70эВ), при следующих условиях: колонка – кварцевая капиллярная TR-5MS (30 м × 0,25 мм), температура инжектора - 250 °С, интерфейса детектора - 230 °С; начальная и конечная температура термостата колонки – 100 и 280 °С, температура термостата колонки изменялась со скоростью 10 °С/мин; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл. Проба вводилась в хроматограф в режиме с делением потока 1:20. Для полученной хроматограммы отмечали времена удерживания полученных компонентов и регистрировали их масс-спектры. Регистрацию масс-спектров компонентов хроматограммы проводили в режиме по полному ионному току. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами. На хроматограмме экстракта исследуемого объекта выявлен пик, соответствующий по масс-спектру (из библиотеки «Ekbdrugs») и индексу удерживания тетрагидроканнабинолу (ТГК) – 15,84 мин. и другим каннабиноидам. Смотри хроматограмму и масс-спектры ТГК в приложении на иллюстрациях № 3, 4.

#### **Обобщение результатов исследования**

Таким образом, выявленный комплекс признаков, а именно: внешние признаки конопли (растительная масса серо-зеленого цвета с запахом конопли), микроскопические анатомо-морфологические признаки растения конопля и наличие наркотически активного компонента тетрагидроканнабинола является основанием для вывода о том, что представленная на исследование растительная масса является марихуаной.

Согласно «Перечню наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденного постановлением Правительства России от 30.06.1998 г. № 681, марихуана является наркотическим средством и отнесена к Списку I – «Список наркотических средств и психотропных веществ, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации».

### **Определение массы наркотического средства**

От отобранной представительной пробы растительной массы отбирали навеску массой 1,00 г, которую полностью высушивали в сушильном шкафу «В-151» при температуре 110°C до постоянной массы, при этом ее масса составила 0,90 г. При пересчете на всю поступившую на исследование растительную массу (1,50 г) ее масса, высушенной при температуре 110°C, составила 1,35 г.

### **ВЫВОД**

1. Растительная масса в бумажном свертке, изъятая 30.05.2016 г. в ходе обыска домовладения по адресу: г. Краснодар, ул. Северская 90 (по материалам уголовного дела №XXX), является наркотическим средством, именуемым – **каннабис (марихуана)**.

2. Масса наркотического средства каннабис марихуаны, высушенной при температуре 110°C, составила **1,35 г**.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица иллюстраций к заключению эксперта

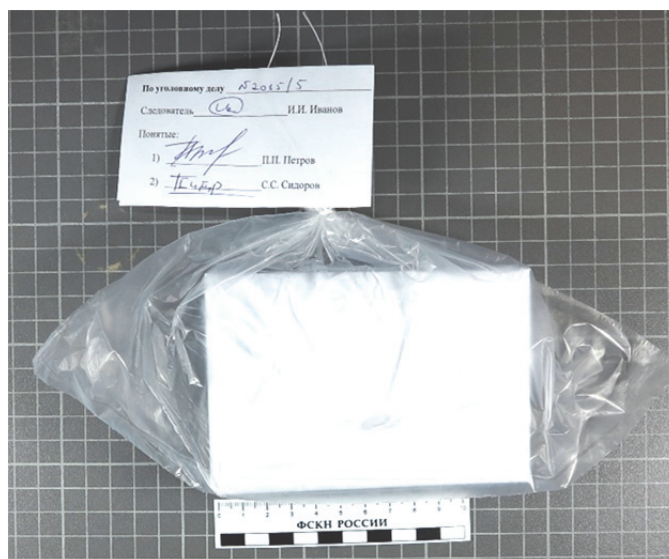
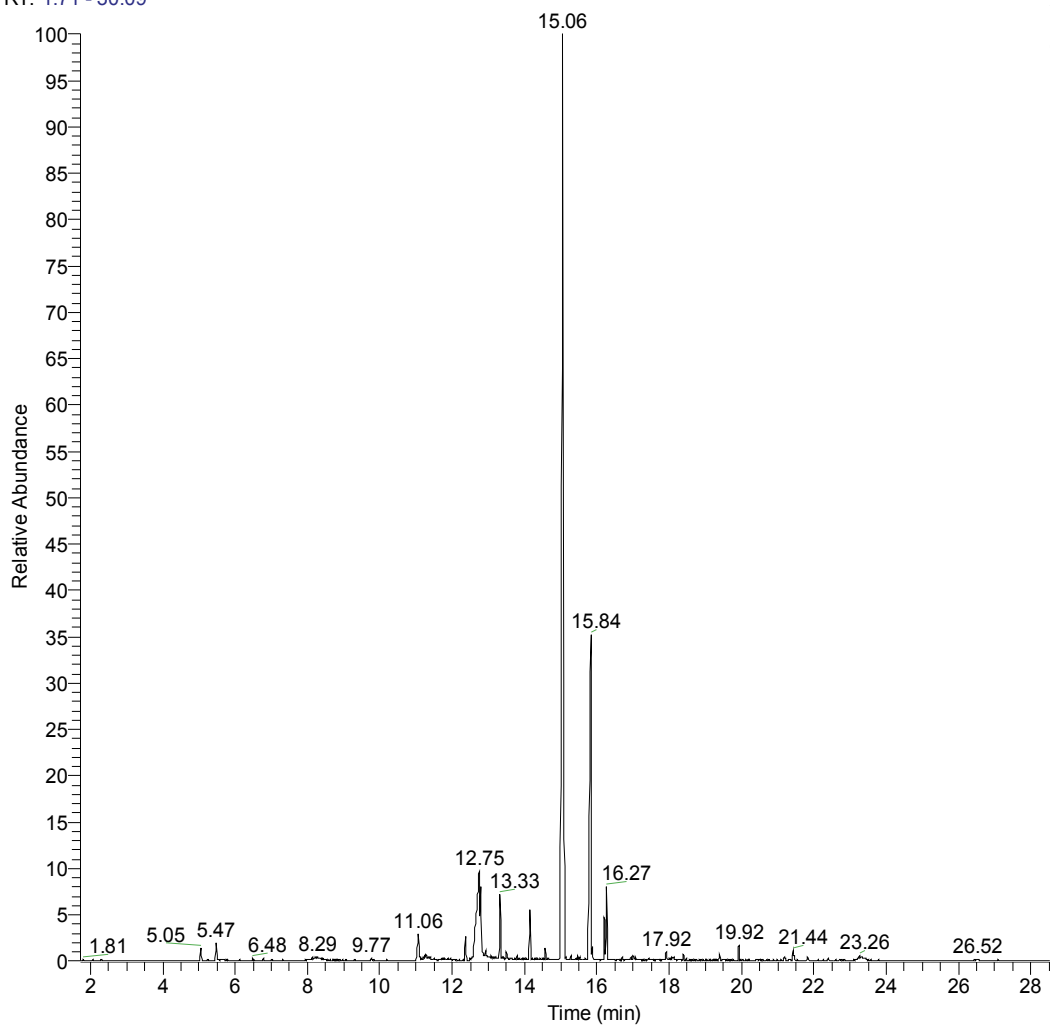


Иллюстрация № 1 – общий вид упаковки



Иллюстрация № 2 – бумажный сверток с веществом растительного происхождения обнаруженный при вскрытии упаковки

RT: 1.71 - 30.09



NL:  
1.14E7  
TIC MS  
5

Иллюстрация № 3 – Хроматограмма экстракта растительной массы

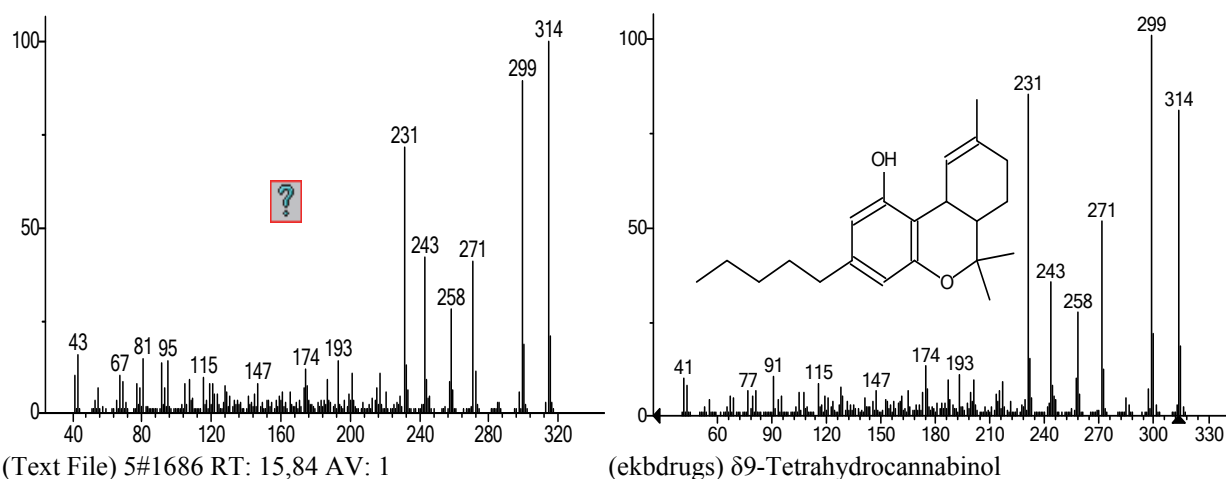


Иллюстрация № 4 – Масс-спектр выявленного компонента (15,84 мин.) и библиотечный масс-спектр тетрагидроканнабинола

### *Исследование $\alpha$ -пирролидиновалерофенона (PVP)*

**На экспертизу представлено:** порошкообразное вещество в полимерном пакетике в опечатанном полимерном пакете.

Упаковка на момент осмотра видимых нарушений целостности не имеет.

#### **Перед экспертом поставлены вопросы:**

1. «Является ли изъятое вещество в полимерном пакетике в ходе личного досмотра Петровского С.Ю., наркотическим средством?»;

2. «Если да, то какое именно и какова его масса?».

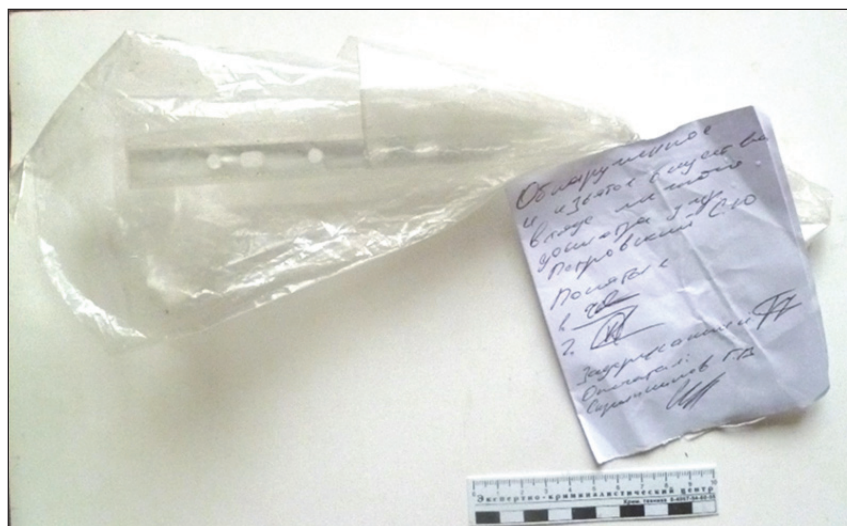
*(Вопросы изложены в редакции инициатора исследования).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Осмотр и описание объектов исследования**

Объект поступил на исследование в прозрачном бесцветном полимерном пакете (файл для бумаг формата А4), который обвязан нитью белого цвета, свободные концы нити вклеены в бумажную бирку (фрагмент листа белой бумаги) с рукописным пояснительным текстом и подписями, выполненными красящим веществом черного цвета: «*Обнаруженное и изъятое вещество в ходе личного досмотра у гр. Петрова П.П. Понятые 1. /подпись/ 2. /подпись/ Задержанный: /подпись/ Опечатал: /подпись/*». Смотри иллюстрацию № 1.

При вскрытии пакета в нем обнаружен прозрачный бесцветный полимерный пакетик с полимерным линейным замком и полоской красного цвета в верхней части, в котором находится порошкообразное вещество белого цвета с небольшими комочками, со специфическим запахом, массой 0,32г. Смотри иллюстрацию № 2.



№ 1



№ 2

Иллюстрации № 1, № 2. Изображение упаковки объекта исследования и ее содержимого

Взвешивание выполнялось на электронных аналитических весах марки "Sartorius CP 225 D" (Германия) с погрешностью взвешивания  $\pm 0,1$  мг (точность взвешивания до 0,01 г).

Фотосъемка проводилась фотоаппаратом «Nikon COOLPIX AW110».

### **Отбор пробы**

Ввиду того, что масса представленного на исследование порошкообразного вещества составляет менее 25 г (а именно 0,32 г), представительную пробу от объекта не отбирали, порошкообразное вещество исследовали в полном объеме.

Перед исследованием представленное вещество гомогенизировали перетиранием в керамической чашечке до однородного порошкообразного состояния.

### **Пробоподготовка**

От представленного вещества (после его гомогенизации) отбирали навеску массой 0,01г, которую заливали для экстракции 1мл метанола(хч), затем полученный экстракт использовали для дальнейшего исследования.

### **Исследование методом хромато-масс-спектрометрии**

Проведено с целью определения качественного компонентного состава вещества объекта исследования и установления возможного присутствия в нем наркотических средств, психотропных, сильнодействующих, ядовитых веществ и прекурсоров.

Полученный экстракт исследовали методом хроматомасс-спектрометрии в указанных ниже условиях. Анализ проводили на хроматомасс-спектрометрической системе (хроматограф газовый “TRACE 1310 ГХ” (“ИнноХром” Россия совместно с “Thermo” Германия) с масс-селективным детектором мо дели ISQ (фирмы “Thermo” Германия)) с ионизацией электронным ударом (70эВ), при следующих условиях: колонка – кварцевая капиллярная TR-5MS (30 м x 0,25 мм), температура инжектора - 280 °С, интерфейса детектора - 220 °С; начальная и конечная температура термостата колонки - 100 и 290 °С, температура термостата колонки изменялась со скоростью 15°С/мин; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1,5мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл. Проба вводилась в хроматограф в режиме с делением потока 1:20. Для полученной хроматограммы отмечали времена удерживания полученных компонентов и регистрировали их масс-спектры. Регистрацию масс-спектров компонентов хроматограммы проводили в режиме по полному ионному току. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами.

На хроматограмме экстракта исследуемого вещества выявлен пик, соответствующий по масс-спектру (из библиотеки «Ekbdrugs») и индексу удерживания PVP (пирролидиновалерофенону) – 7,66 мин. Смотри хроматограмму и масс-спектры на иллюстрациях № 3–4.

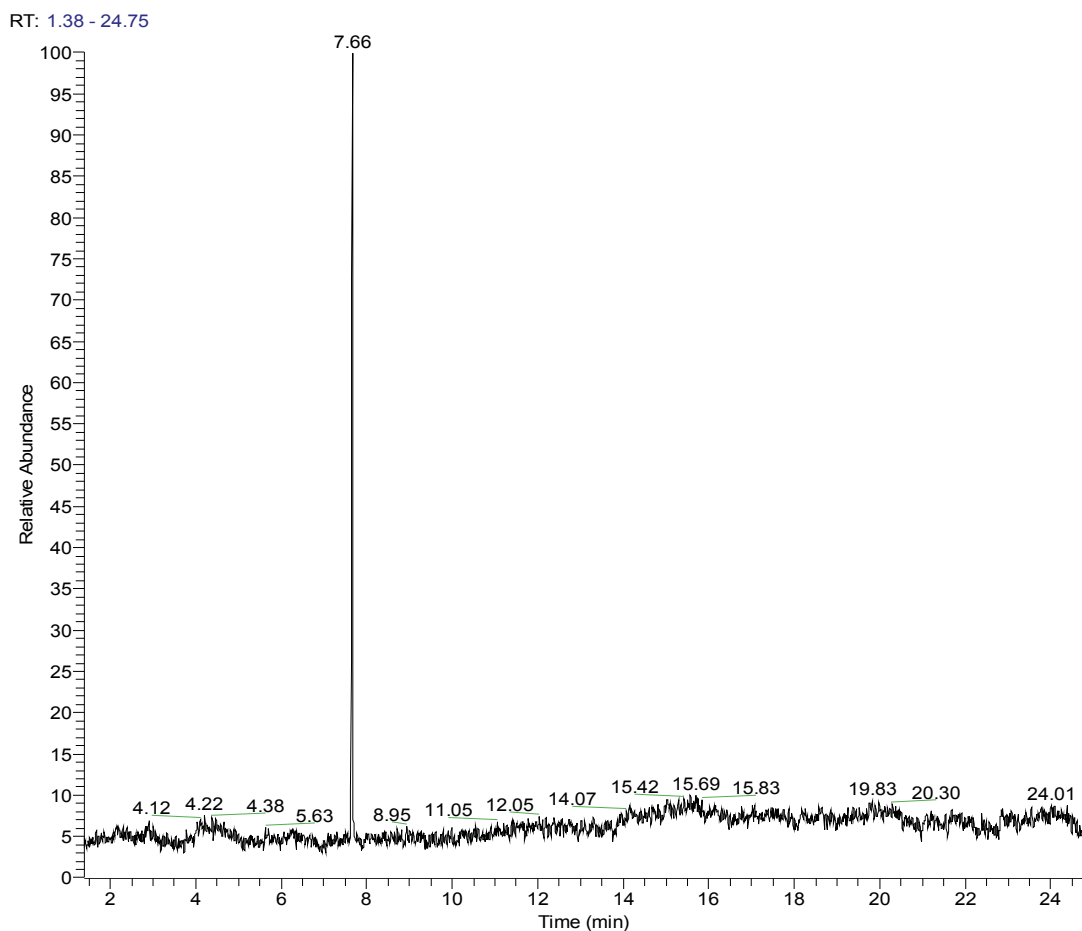


Иллюстрация № 3. Хроматограмма экстракта исследуемого вещества

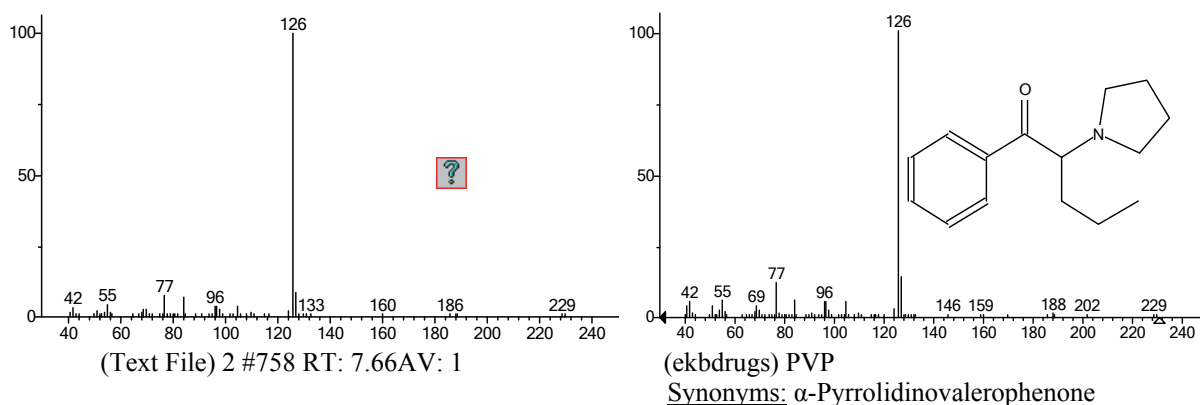


Иллюстрация № 4. Масс-спектр выявленного компонента (7,66 мин.) и библиотечный масс-спектр PVP (пирролидиновалерофенона)

### Обобщение результатов исследования

В результате исследования, проведенного методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в составе представленного вещества выявлен  $\alpha$ -пирролидиновалерофенон (PVP).

$\alpha$ -пирролидиновалерофенон (PVP) не включен в качестве самостоятельной позиций в «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30.06.1998 г. № 681 (в действующей редакции), и в Государственный реестр лекарственных средств.

Согласно п. 6 Примечания к Перечню наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681 «6. Производные наркотических средств и психотропных веществ являются веществами синтетического или естественного происхождения, которые не включены самостоятельными позициями в государственный реестр лекарственных средств или в настоящий перечень, химическая структура которых образована заменой (формальным замещением) одного или нескольких атомов водорода, галогенов и (или) гидроксильных групп в химической структуре соответствующего наркотического средства или психотропного вещества на иные одновалентные и (или) двухвалентные атомы или заместители (за исключением гидроксильной и карбоксильной групп), суммарное количество атомов углерода в которых не должно превышать количество атомов углерода в исходной химической структуре соответствующего наркотического средства или психотропного вещества».

В соответствии с вышеизложенным п. 6 примечаний к Перечню и с «Методическими подходами по отнесению соединений к «производным наркотических средств и психотропных веществ» PVP ( $\alpha$ -пирролидиновалерофенон) рассматривается как производное *N*-метилэфедрона, в химической структуре которого один атом водорода в 3-м положении углеводородной цепочки замещен на этильную группу, а две *N*-метильных группы замкнуты в циклическую структуру путем замещения по одному атому водорода на мостиковую этано-группу (см. рис. 1).

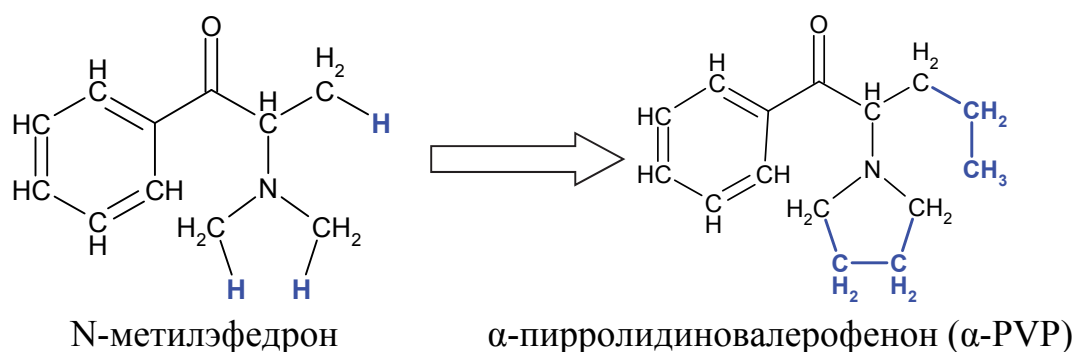


Рис. 1.

**N-метилэфедрон и его производные**, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень (постановлением Правительства Российской Федерации от 30 октября 2010 г. № 882) включены в «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681 (далее – Перечень), и отнесены к наркотическим средствам, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (Список I Перечня, раздел – Наркотические средства), а так же к Списку I отнесены все смеси, в состав которых входят наркотические средства и психотропные вещества данного списка, независимо от их количества.

Таким образом, α-пирролидиновалерофенон отнесен к наркотическим средствам, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (Список I Перечня, раздел – Наркотические средства).

Следовательно, представленное на исследование порошкообразное вещество массой 0,32г, является наркотическим средством, содержащим производное N-метилэфедрона, включенное в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998г. № 681.

## ВЫВОД

1. Порошкообразное вещество белого цвета в полимерном пакетике, изъятое у гр. Петрова П.П. 03.05.1993 г.р. и представленное на экспертизу по материалам уголовного дела № XXX, является наркотическим средством, содержащим **производное N-метилэфедрона**, включенное в Список I Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998г. № 681.

2. Масса наркотического средства, содержащего производное N-метилэфедрона, составила **0,32г.**

### *Исследование таблеток*

**На экспертизу представлено:** таблетка бирюзового цвета в пробирке Эппендорфа в прозрачном полимерном пакете.

Упаковка на момент осмотра видимых нарушений целостности не имеет.

**Перед экспертом поставлены вопросы:**

1. «Является ли представленное на экспертизу вещество наркотическим средством или сильнодействующим веществом?»

2. «Если да, то какое именно и какова его масса?» .

*(Вопросы изложены в редакции инициатора исследования).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ**

### **Осмотр и описание объекта исследования**

Объект поступил на исследование в прозрачном полимерном пакете, перевязанном нитью белого цвета, концы которой оклеены биркой из бумаги белого цвета с подписями и машинописным и рукописным пояснительным текстом (машинописный текст выполнен красящим веществом черного цвета, рукописный – синего): «По уголовному делу №XXX Следователь /подпись/ И.И. Иванов Поняты: 1) /подпись/ П.П. Петров 2) /подпись/ С.С. Сидоров» (см. приложение иллюстрация № 1). Упаковка (пакет) видимых нарушений целостности не имеет. При вскрытии пакета в нем обнаружена пробирка типа Эппендорф (см. приложение иллюстрация № 2). Внутри находится одна таблетка бирюзового цвета в форме близкой к прямой шестиугольной призме. На основании таблетки имеется маркировка в виде трех параллельных отрезков «///» (см. приложение иллюстрация № 3). Диаметр таблетки составляет 6,1 мм, толщина (высота) 3,0 мм. Масса таблетки составляет 0,10 г.

Измерение таблетки проводили штангенциркулем ШЦ1-125-0,1-1, модель 221111, класс точности 1, ГОСТ 166-89.

Взвешивание выполнялось на электронных аналитических весах марки “Sartorius CP 225 D” (Германия) с погрешностью взвешивания +0,1мг (точность взвешивания до 0,01г).

Фотосъемка проводилась фотоаппаратом «Nikon COOLPIX AW110».

Осмотр проводился при искусственном освещении.

Исследование проводилось с использованием нижеследующей научно-методической литературы: Сыромятников С.В., Сарычев И.И., Щербаков С.Ю., Гайдукова Е.А. «Экспертное исследование анаболических стероидов». Методические рекомендации под редакцией д.ю.н. Черенкова А.М. – М.: ЭКУ 9 Департамента Федеральной службы Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков, 2008 г; Агинский В.Н., Савилов А.П., Сорокин В.И., Сорокина Г.И. «Экспертное исследование веществ органической природы на принадлежность к наиболее распространенным синтетическим наркотическим и сильнодействующим средствам». Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России, 1995.; «Отбор проб при исследовании наркотических средств». Сорокин В.И., Семкин Е.П., Беляев А.В. М. ЭКЦ МВД, 1994.; Машковский М.Д. «Лекарственные средства» 15 издание, Москва, 2007г.

### **Отбор пробы**

Отбор проб проводился по методическим рекомендациям ЭКЦ МВД РФ: «Отбор проб при исследовании наркотических средств»: М., 1994г., утвержденной ПККН (протокол № 26 от 16 ноября 1993 г.).

Таблетку растирали до однородного порошкообразного состояния в агатовой ступке.

### **Пробоподготовка**

От полученного порошкообразного вещества отбирали пробу массой 0,05 г, которую разделяли на две части: 0,02 г – исследовали методом капельных цветных реакций; оставшуюся навеску массой 0,03 г экстрагировали метанолом в соотношении проба – экстрагент 1 (г) : 100 (мл). Полученный экстракт выдерживали 10 минут при интенсивном перемешивании и исследовали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

### **Исследование методом капельных цветных реакций**

Концентрированная серная кислота является общим внутригрупповым специфическим реактивом для выявления стероидного цикла. Поэтому 0,02 г порошкообразного вещества (полученного путем растирания таблетки в ступке) помещали в керамическую чашку и добавляли 2-3 капли концентрированной серной кислоты (реагент), наблюдая появившуюся окраску. При этом исследуемое вещество при взаимодействии с реагентом приобретало

коричневое окрашивание. После разбавления водой окраска изменялась до оранжевого цвета с оттенком розового. Такое изменение окраски характерно для веществ, содержащих в своей структуре стероидный цикл.

Однако низкая специфичность реакции не позволяет точно идентифицировать вещество, поэтому дальнейшее исследование проводилось методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

### **Исследование методом хромато-масс-спектрометрии**

Анализ проводили на газовом хроматографе фирмы «Shimadzu» с масс-селективным детектором GCMS-QP2010ULTRA.

Условия анализа:

колонка – GsBP-5MS кварцевая капиллярная (иммобилизованная диметилсиллоксановая фаза, 30 м x 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм);

газ-носитель – гелий;

объем вводимой пробы 1 мкл;

температура инжектора - 280 °С,

интерфейса детектора - 290 °С;

начальная температура термостата колонки – 180 °С, выдержка 2 мин, затем подъем температуры до 300 °С со скоростью 10 град/мин; выдержка 20 мин.

Пробу вводили с делением потока 1:40 с задержкой растворителя 2,5 мин.

Предварительное обнаружение компонентов в экстракте проводили в режиме регистрации по полному ионному току в режиме электронного удара (70эВ). Диапазон масс – 50-500 m/z.

Идентификацию масс-спектров индивидуальных пиков соединений выполняли с использованием поисковой системы (библиотеки масс-спектров Nist 98L.; Wiley7Nist0.5L.). Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами (см. приложение иллюстрации № 5, 6).

На хроматограмме экстракта исследуемого объекта (см. приложение иллюстрация № 4) обнаружен пик, соответствующий по времени удерживания и масс-спектру пику метандиенона (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он) – 13,5 мин. (см. приложение иллюстрации № 5, 6).

### **Обобщение результатов исследования**

В результате исследования, проведенного методом хромато-масс-спектрометрии установлено что в составе таблетки выявлен метандиенон (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он).

Согласно «Списку сильнодействующих и ядовитых веществ для целей статьи 234 и других статей Уголовного кодекса Российской Федерации», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 29 декабря 2007 г. № 964 «Об утверждении списков сильнодействующих и ядовитых веществ для целей статьи 234 и других статей Уголовного кодекса Российской Федерации, а также крупного размера сильнодействующих веществ для целей статьи 234 Уголовного кодекса Российской Федерации», метандиенон (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он) является сильнодействующим веществом.

Таким образом, таблетка бирюзового цвета массой 0,10г, представленная на экспертизу, является сильнодействующим веществом, содержащим – метандиенон (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он).

### **ВЫВОД**

1. Таблетка бирюзового цвета, добровольно выданная гр. Солдатов С.С. 12.12.1988 г.р. и представленная на экспертизу по материалам уголовного дела № ХХХ, является сильнодействующим веществом, содержащим – **метандиенон (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он)**.

2. Масса сильнодействующего вещества, содержащего метандиенон (метандростенолон) (17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он), составила **0,10г**.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица иллюстраций к заключению эксперта

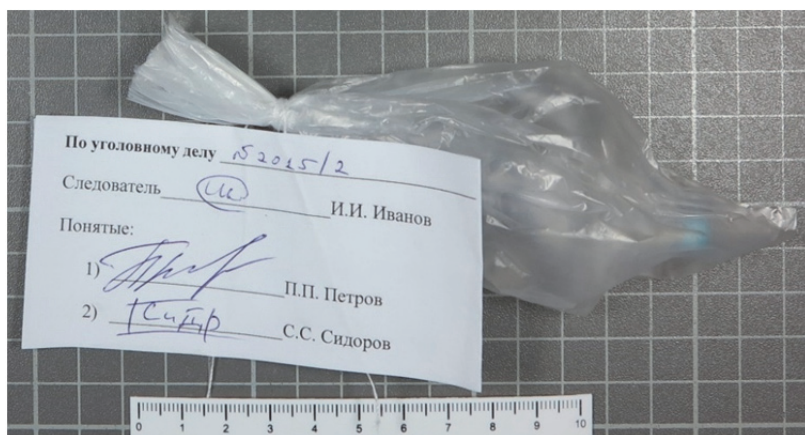


Иллюстрация № 1 – общий вид упаковки



Иллюстрация № 2 – пробирка типа Эппендорф с таблеткой внутри, обнаруженная при вскрытии упаковки



Иллюстрация № 3 – таблетка бирюзового цвета с логотипом (маркировкой)

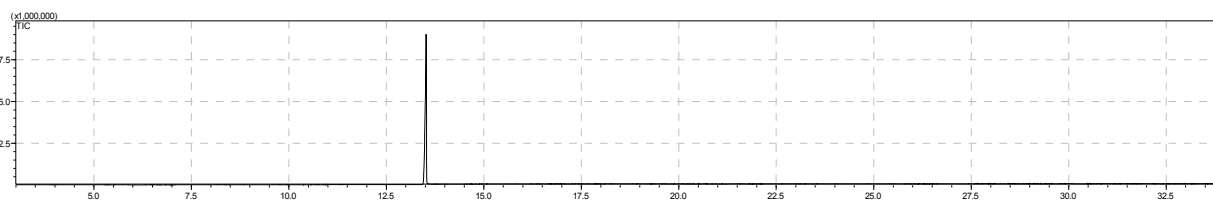


Иллюстрация № 4 – Хроматограмма исследуемого объекта  
(время удерживания 13,5 мин)

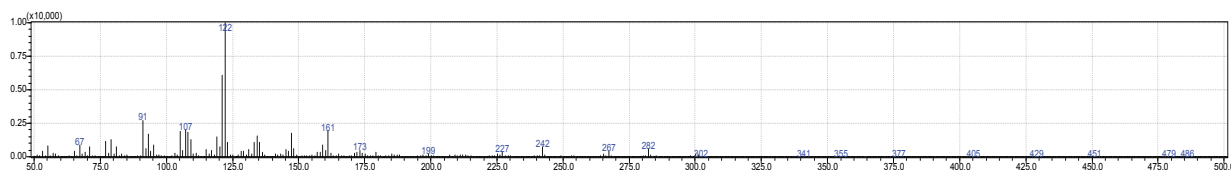


Иллюстрация № 5 – Масс-спектр пика исследуемого объекта

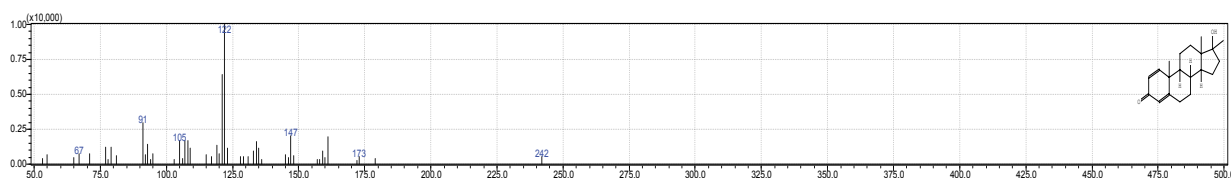


Иллюстрация № 6 – Масс-спектр метандиенона (метандростенолон)  
(17бета-гидрокси-17альфа-метиландрост-1,4-диен-3-он)  
из спектральной библиотеки

*Исследование смывов ладоней  
на содержание наркотических веществ*

**В распоряжение эксперта предоставлено:**

1. Постановление о назначении химической судебной экспертизы.
2. Два полимерных пакета с объектами исследования.

**На разрешение экспертизы поставлены вопросы:**

«Имеется ли на ватных тампонах со смывами ладоней, пальцев и вокруг запястий правой и левой рук Коротких П.О., а также на контрольном (чистом) ватном тампоне следы наркотического средства, психотропного или сильнодействующего вещества? Если да, то какого именно и какова его масса?».

*(Вопросы изложены в редакции инициатора исследования).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ

### **Внешний осмотр**

Пакет, изготовленный из прозрачного полимерного материала, горловина которого обвязана нитью черного цвета. Концы нити заклеены бумажной биркой белого цвета с подписями и пояснительным текстом: «г. Краснодар 13.10.2015г Смывы с ладоней пальцев рук гр-на Коротких П.О. /подпись/ Присутствующие: 1) /подпись/ 2) /подпись/ 7 отдел оперативной службы Регионального управления ФСКН России по Краснодарскому краю л-т полиции /подпись/ Рябченко А.С.».

Упаковка (пакет) видимых нарушений и повреждений целостности не имеет.

При вскрытии пакета в нем обнаружены два ватных тампона с пятнами серого цвета (объект №1).

Пакет, изготовленный из прозрачного полимерного материала, горловина которого обвязана нитью черного цвета. Концы нити заклеены бумажной биркой белого цвета с подписями и пояснительным текстом: «г. Краснодар 13.10.2015 г Контрольный ватный тампон смоченный в водно-спиртовом растворе /подпись/ Присутствующие: 1) /подпись/ 2) /подпись/ 7 отдел оперативной службы Регионального управления ФСКН России по Краснодарскому краю л-т полиции /подпись/ Рябченко А.С.».

Упаковка (пакет) видимых нарушений и повреждений целостности не имеет.

При вскрытии пакета в нем обнаружен ватный тампон (объект № 2).

### **Пробоподготовка**

Представленные на исследование объекты №№1,2 отдельно троекратно экстрагировали раствором этилового спирта, полученные экстракты отдельно (по объектам) объединяли и упаривали в предварительно взвешенных керамических чашках до образования сухих остатков. Определить массы сухих остатков не представляется возможным, поскольку они ниже чувствительности использованных аналитических весов, то есть менее 0,0001г. Данные сухие остатки экстрагировали небольшим количеством этилового спирта (по 10 мкл) при нагревании и исследо-

вали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

### **Исследование методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором**

Исследование проведено с целью определения возможного наличия наркотических средств, психотропных и сильнодействующих веществ в экстракте исследуемого вещества.

Анализ проводили на газовом хроматографе фирмы «Shimadzu» модели GCMS-QP2010ULTRA.

Условия анализа:

колонок - кварцевая капиллярная – “HP-5MS” (иммобилизованная диметилсилоксановая фаза, 30 м x 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм);

газ-носитель – гелий;

объем вводимой пробы 1 мкл;

температура инжектора - 280 °С,

интерфейса детектора - 290 °С;

начальная температура термостата колонки – 130 °С, выдержка 2 мин, затем подъем температуры до 290 °С со скоростью 10 град/мин; выдержка 25 мин.

Пробу вводили с делением потока 1:40 с задержкой растворителя 2 мин.

Предварительное обнаружение компонентов в экстракте проводили в режиме регистрации по полному ионному току в режиме электронного удара (70эВ). Диапазон масс – 30-450 m/z.

Экстракты объектов, полученные в ходе пробоподготовки, использовали для анализа.

Хроматограммы экстрактов исследовали с целью установления качественного состава исследуемых веществ.

Идентификацию масс-спектров индивидуальных пиков соединений выполняли с использованием поисковых систем (Wiley7, Nist 11, W8, Syncann, Swgdrug, Mass-Spektra of Designer Drugs 2011, Ekbdrugs 14). Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами.



RCS-4 рассматривается как производное 3-бензоиндола ((1H-индол-3-ил)фенилметанона), в химической структуре которого атом водорода бензойного кольца замещен на метокси-группу, а атом водорода у азота индольного кольца – на пентильную группу (рис. 2).

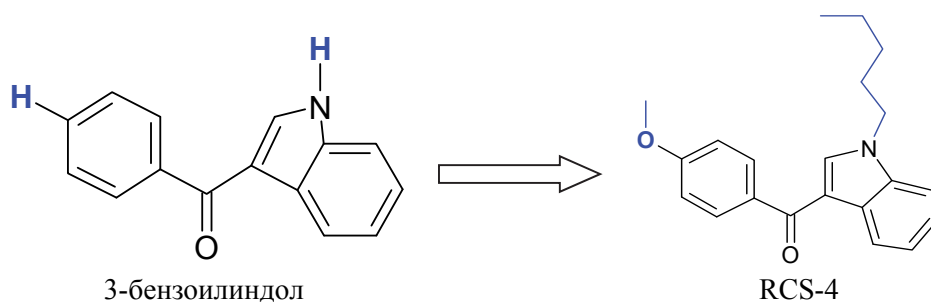


Рис. 2.

Согласно п. 6 Примечания к перечню наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681 «6. Производные наркотических средств и психотропных веществ являются веществами синтетического или естественного происхождения, которые не включены самостоятельными позициями в государственный реестр лекарственных средств или в настоящий перечень, химическая структура которых образована заменой (формальным замещением) одного или нескольких атомов водорода, галогенов и (или) гидроксильных групп в химической структуре соответствующего наркотического средства или психотропного вещества на иные одновалентные и (или) двухвалентные атомы или заместители (за исключением гидроксильной и карбоксильной групп), суммарное количество атомов углерода в которых не должно превышать количество атомов углерода в исходной химической структуре соответствующего наркотического средства или психотропного вещества».

Согласно «Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 30.06.1998г. № 681 (в действующей редакции) ДМТ (диметилтриптамин) и его производные, за исключением

производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень и 3-бензоиндол [(1H-индол-3-ил) фенилметанон] и его производные, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень – являются наркотическими средствами (список I).

Таким образом, на поверхности двух ватных тампонов со смывами с рук гр. Коротких П.О., содержатся наркотические средства: ДМТ (диметилтриптамин) и его производные, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень и 3-бензоиндол [(1H-индол-3-ил) фенилметанон] и его производные, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень. На поверхности контрольного ватного тампона следов наркотических средств, психотропных и сильнодействующих веществ не обнаружено (в пределах чувствительности использованного метода анализа).

Примечание: экстракты смывов с ватных тампонов израсходованы при исследовании.

## **ВЫВОД**

На поверхности двух ватных тампонов (с пятнами серого цвета) со смывами с рук гр. Коротких П.О., содержатся наркотические средства: ДМТ (диметилтриптамин) и его производные, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень и 3-бензоиндол [(1H-индол-3-ил)фенилметанон] и его производные, за исключением производных, включенных в качестве самостоятельных позиций в перечень. На поверхности контрольного ватного тампона следов наркотических средств, психотропных и сильнодействующих веществ не обнаружено (в пределах чувствительности использованного метода анализа).

## § 6. Капиллярный электрофорез

### *Теоретические основы и сущность метода<sup>1,2</sup>*

В основе капиллярного электрофореза лежат электрокинетические явления – электромиграция ионов и других заряженных частиц и электроосмос. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле высокого напряжения. Микрообъем анализируемого раствора вводят в кварцевый капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером – электролитом. После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) к концам капилляра компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей от заряда и массы, и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования. Полученная последовательность пиков называется электрофореграммой (рис. 76).

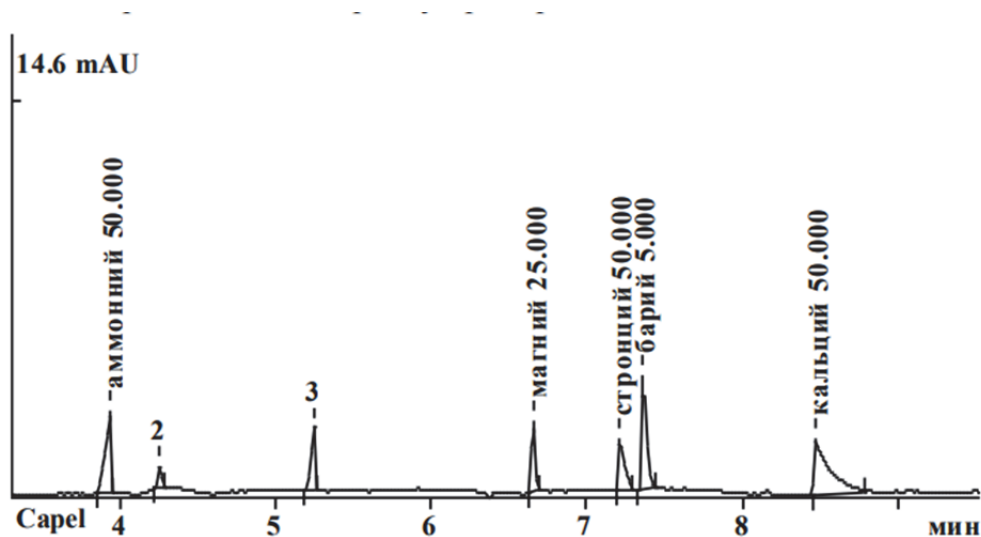


Рис. 76. Электрофореграмма смеси ионов

Качественной характеристикой вещества является время миграции, а количественной – высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Аппаратура для капиллярного электрофореза достаточно компактна, и схематически изображена на рис. 77, 78.

<sup>1</sup> Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Смит Р.А. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 85 с.

<sup>2</sup> URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/chrom/part3.pdf>

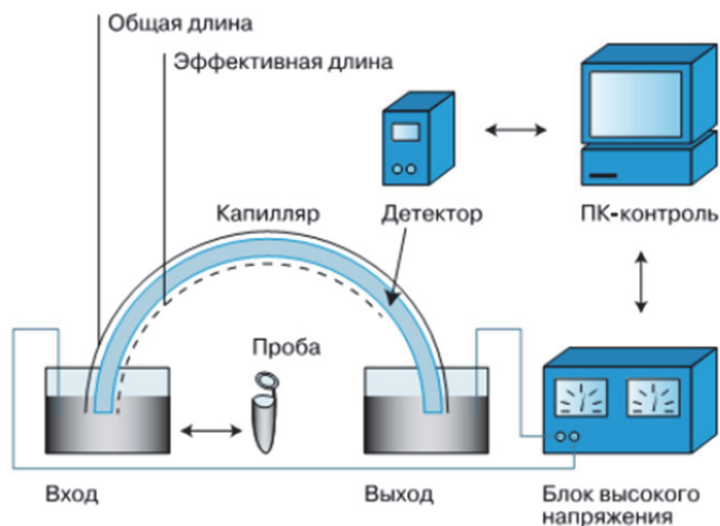


Рис. 77. Устройство системы капиллярного электрофореза



Рис. 78. Внешний вид оборудования для проведения исследований методом капиллярного электрофореза

Основными методами детектирования являются фотометрическое (УФ область), флуориметрическое, масс-спектрометрическое, амперометрическое, кондуктометрическое, рефрактометрическое.

Существует ряд вариантов капиллярного электрофореза, отличающихся по принципам и механизму разделения.

*Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ).* Разделение компонентов пробы основано на различиях в подвижности заряженных молекул или ионов. Метод находит широкое применение при определении пептидов, белков, аминокислот, лекарственных препаратов, неорганических ионов и многих других объектов.

*Капиллярная электрокинетическая хроматография.* В мицеллярной капиллярной электрокинетической хроматографии (МКЭКХ) в буферный раствор вводят ПАВ, например, додецилсульфат натрия, что приводит к образованию мицелл, которые будут двигаться к аноду. Разделение основано на различной степени связывания компонентов смеси с мицеллами. Этот метод широко используется для различных классов как нейтральных, так и заряженных соединений.

#### ***Применение в судебно-экспертной практике***

В судебно-экспертных исследованиях метод капиллярного электрофореза нашел применение для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ.

Авторами работы<sup>1</sup> методом капиллярного электрофореза проведены исследования по определению индивидуальных взрывчатых веществ в водных экстрактах. Определение взрывчатых веществ в растворах проб проводилось методом капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии на анализаторе «Капель–105». В качестве ведущего электролита в данных опытах применялась буферная система тетраборат натрия + додецилсульфат натрия (ДДСН) при концентрации бората 10 мМ, а концентрация ДДСН варьировалась в диапазоне 30–60 мМ. Анализ проводился при следующих условиях: ввод пробы гидродинамический при давлении 30 мбар с вариацией времени ввода, температура капилляра +20°С, напряжение +25 кВ, детектирование осуществлялось при длине волны фотометрического детектора 230 нм при определении тротила, динитротолуола и 200 нм при определении гексогена, октогена, тетрила, тэна. На рис. 79 приведена электрофореграмма модельного

---

<sup>1</sup> Будников В.Н., Давыдов М.В., Спиридонов В.А. Определение взрывчатых веществ в водных экстрактах методом капиллярного электрофореза // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 26. № 2. С. 130–135.

водного раствора смеси семи индивидуальных взрывчатых веществ, полученная при данных условиях:

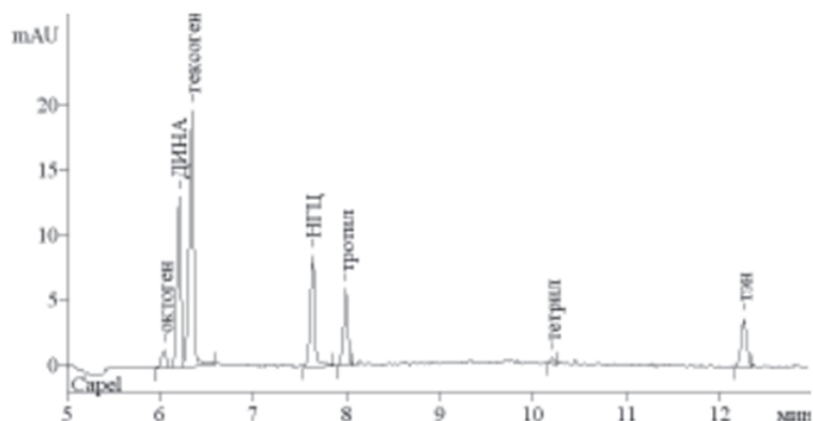


Рис. 79. Электрофореграмма модельного водного раствора индивидуальных взрывчатых веществ: октогена, ДИНА, гексогена, нитроглицерина, тротила, тетрила, тэна

Полученные результаты были апробированы в экспериментах по определению следовых количеств взрывчатых веществ в модельных смывах с биообъектов и предметов одежды с наложениями биологических тканей. Эксперимент с модельными смывами проводился в следующей последовательности подготовки водных растворов проб к анализу. Сначала с поверхности объекта-носителя следов взрывчатых веществ или продуктов взрыва выполнялись смывы ватными тампонами (с кожных покровов) или получались экстракты путем замачивания объекта (например, вырезка с участка предмета одежды). С целью наиболее полного растворения (экстрагирования) следовых количеств взрывчатых веществ в качестве растворителя для смыва или замачивания применялся ацетон. Ацетоновые экстракты после замачивания вырезок или тампонов со смывами фильтровались через бумажные фильтры «синяя лента» и затем упаривались досуха. В бюксы после упаривания растворителя добавлялось 0,5–1 мл дистиллированной воды, производился нагрев до 40–60° С для более полного растворения следовых количеств взрывчатых веществ. Полученный водный раствор переносился в пробирку «Эппендорф» вместимостью 1,5 мл и центрифугировался при ~ 6000 об/мин в течение ~ 2 мин. для осаждения твердых нерастворив-

шихся в воде частиц. Верхняя часть раствора отбиралась из этой пробирки медицинским шприцем или микродозатором и переносилась в другую пробирку. Это являлось раствором пробы, подлежащей анализу. Из сравнения электрофореграмм водных растворов со следами индивидуальных взрывчатых веществ с предметов одежды с наложением биологических тканей (см. рис. 80) с аналогичными электрофореграммами, полученными при анализе ацетонитрильных растворов проб (см. рис. 81) видно, что электрофореграммы водных растворов проб меньше загружены пиками «посторонних» веществ, что значительно облегчает идентификацию пиков анализируемых взрывчатых веществ.

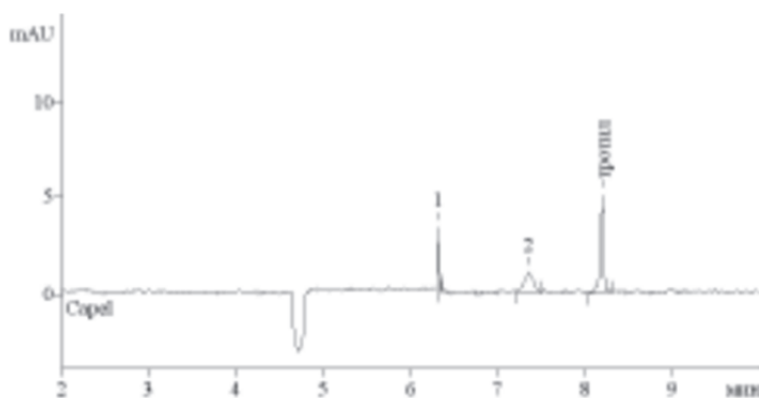


Рис. 80. Электрофореграмма водного экстракта вырезки предмета одежды с наложениями продуктов взрыва тротила и биологических тканей

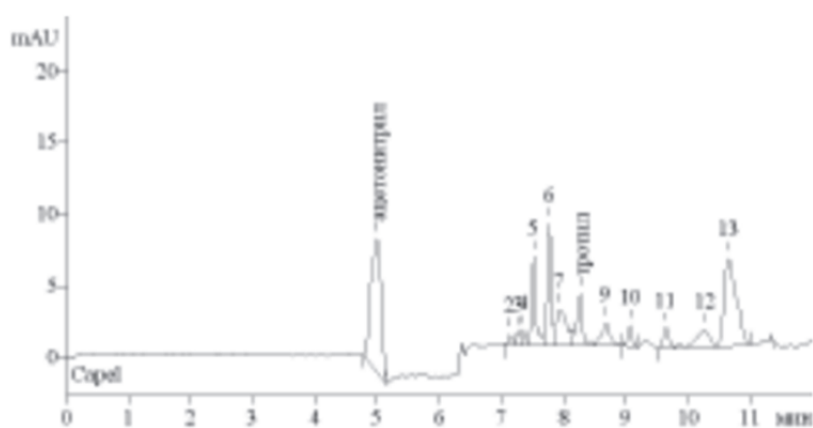


Рис. 81. Электрофореграмма водно-ацетонитрильного экстракта вырезки предмета одежды с наложениями продуктов взрыва тротила и биологических тканей

Установлено, что метод капиллярного электрофореза эффективен в отношении жирорастворимых красителей при исследовании продуктов взрыва<sup>1</sup>. Жирорастворимые красители применяются для окрашивания таких взрывчатых веществ как флегматизированный гексоген (А-1Х-1) и флегматизированный октоген (окфол). Во флегматизаторы гексогена входит краситель жирорастворимый оранжевый (жироранж), а во флегматизаторы октогена – жирорастворимый красный МС. Определение красителей проводилось методом капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии на анализаторе Капель-105. На рис.82 приведена электрофореграмма ацетонитрильного экстракта смыва наложения продуктов взрыва с объекта, подверженного действию взрыва ручной гранаты РГН (разрывной заряд из А-IX-1). Анализ проводился при следующих условиях: ведущий электролит – 10 мМ борат + 60 мМ ДДСН, напряжение +25 кВ, ввод пробы давлением 30 мбар, 6 с, детектирование – 200 нм, температура капилляра 200 С. Пик «ЭОП» – пик электроосмотического потока (пик ацетонитрила), пики № 3, 4, 5, 6, 8 соответствуют неопознанным веществам – «загрязнениям», находившимся на поверхности объекта.

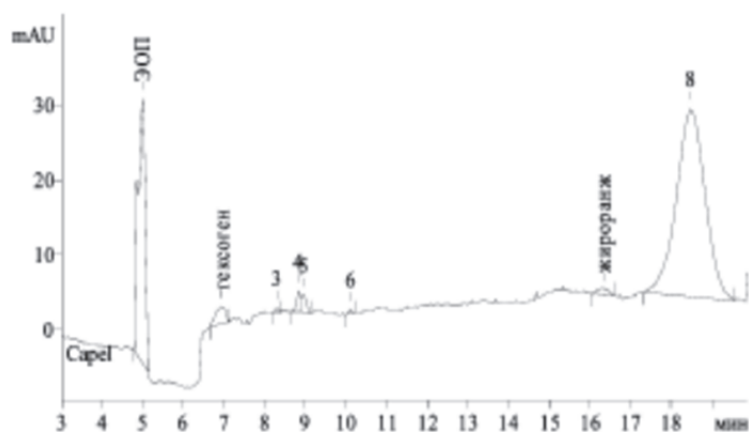


Рис. 82. Электрофореграмма ацетонитрильного экстракта смыва продуктов взрыва А-IX-1

<sup>1</sup> Будников В.Н., Давыдов М.В., Спиридонов В.А. Определение взрывчатых веществ в водных экстрактах методом капиллярного электрофореза // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 28. № 4. С. 100–104.

## Литература

1. Езикян В.И. Аналитическая химия и криминалистическая практика: учеб. пособие. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007 г. 61 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В. Алов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. 5-е изд., стер. М.: Академия, 2012. 416 с.
3. Аналитическая химия. В 2-х кн. Книга 1. Химические методы анализа: учеб. и практикум для прикладного бакалавриата / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. 3-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 533 с.
4. URL: <https://be5.biz/pravo/k010/2-9.html>
5. URL: [https://m.studref.com/458246/pravo/kriminalisticheskoe\\_issledovanie\\_veschestv\\_materialov\\_izdeliy](https://m.studref.com/458246/pravo/kriminalisticheskoe_issledovanie_veschestv_materialov_izdeliy)
6. Поташов М.Р. Физико-химическое исследование мучных кондитерских изделий, содержащих наркотическое средство тетрагидроканнабинол // Судебная экспертиза № 1(61). 2020. С. 139–145.
7. Беяцкий В.Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. пособие. Минск: БГМУ, 2015. 40 с.
8. Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. Электронное учебное пособие для студентов 2 курса ХИ им. А.М. Бутлерова / А.Р. Гарифзянов. Казань: Казан. ун-т, 2019. 121 с.
9. Короткова Е.И. Физико-химические методы исследования и анализа: учеб. пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 168 с.
10. URL: <https://lektsii.org/7-47359.html>
11. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Атомно-абсорбционная\\_спектрометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Атомно-абсорбционная_спектрометрия)
12. URL: [https://studopedia.ru/18\\_31237\\_atomno-emissionnaya-spektroskopiya-fotometriya-plameni.html](https://studopedia.ru/18_31237_atomno-emissionnaya-spektroskopiya-fotometriya-plameni.html)
13. Типовые экспертные методики исследования вещественных доказательств. Ч. 2 / под ред. А.Ю. Семенова. Общая редакция канд. техн. наук В.В. Мартынова. М.: ЭКЦ МВД России, 2012. 800 с.

14. URL: <https://fb.ru/article/322089/chto-takoe-rentgenofluorestantsentnyiy-analiz>

15. Биленко Д.И. и др. Исследование следов выстрела с помощью растрового электронного микроскопа // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 25. № 1. С. 130–136.

16. Селиванов А.А. Методика исследования ювелирных изделий со вставками из облагороженных бриллиантов при производстве судебно-товароведческих экспертиз // Теория и практика судебной экспертизы. 2015. Т. 38. № 2. С. 135–144.

17. URL: [https://studopedia.ru/4\\_17762\\_molekulyarnaya-absorbtsionnaya-spektroskopiya-v-uf--i-vidimoy-oblasti.html](https://studopedia.ru/4_17762_molekulyarnaya-absorbtsionnaya-spektroskopiya-v-uf--i-vidimoy-oblasti.html)

18. Физико-химические методы исследования и анализа: учеб. пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 168 с.

19. Найденова Т.В., Вавилов А.Ю. Колориметрическое определение давности образования крови // Судебная экспертиза № 2(30). 2012. С. 128–134.

20. Шапошник Е.И., Евтушенко И.Г. Возможности спектрофотометрического исследования паст шариковых ручек современных производителей // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2011. № 9 (104). Выпуск 15/2. С. 258–265.

21. Казанцева И. Л. К вопросу определения дубильных веществ в спиртосодержащих жидкостях // Теория и практика судебной экспертизы. 2018. Т. 13. № 1. С. 65–70.

22. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная\\_спектроскопия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная_спектроскопия)

23. Модина Л.И. К вопросу о технологии окрашивания транспортных средств и о составе используемых лакокрасочных материалов // Теория и практика судебной экспертизы. 2019. Т. 14. № 1. С. 80–86. URL: <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2019-14-1-80-86>

24. Ежевская Т.Б., Бубликов А.В. Применение Фурье-спектрометрии с широкодиапазонными ИК-микроскопами в судебной экспертизе // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 26. № 2. С. 137–145.

25. Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Смит Р.А. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 85 с.

26. URL: <https://chromatograf.ru/2021/01/21/osnovnye-parametry-hromatograficheskikh-pikov>

27. URL: <https://www.meta-chrom.ru/company/articles/piki>

28. URL: <https://www.prochrom.ru/ru/?idp=111>

29. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5093.html#:~:text=ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ%2С%20метод%20анализа%20смесей%20гл.,определение%20строения%20в>

30. URL: <https://chromatec.ru/upload/iblock/4eb/4eb47aa565f2979fb994a829ee789db0.pdf>

31. Шевырин В.А. Определение морфина на семенах мака методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Судебная экспертиза. 2012. Т. 30. № 2. С. 113–119.

32. URL: <https://chromatec.ru/library>

33. Тросман Э.А. и др. Методика «Определение давности выполнения реквизитов документов по относительному содержанию в штрихах летучих растворителей» // Теория и практика судебной экспертизы. 2013. Т. 30. № 2. С. 80–88.

34. URL: <https://chromatec.ru/library>

35. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/chrom/part3.pdf>

36. Будников В.Н., Давыдов М.В., Спиридонов В.А. Определение взрывчатых веществ в водных экстрактах методом капиллярного электрофореза // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 26. № 2. С. 130–135.

37. Будников В.Н., Давыдов М.В., Спиридонов В.А. Определение взрывчатых веществ в водных экстрактах методом капиллярного электрофореза // Теория и практика судебной экспертизы. 2012. Т. 28. № 4. С. 100–104.

*Учебное издание*

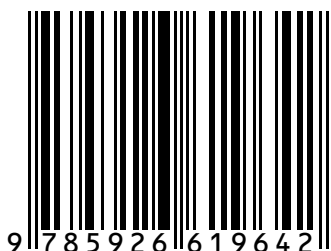
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ**

Учебное пособие

Составители:  
**Логачёва** Екатерина Юрьевна  
**Протасов** Кирилл Вадимович  
**Рожко** Олег Валерьевич

*В авторской редакции*  
Компьютерная верстка *С. В. Коноваловой*

ISBN 978-5-9266-1964-2



Подписано в печать 10.08.2023.

Авт. л. 5,0. Заказ 172.

Краснодарский университет МВД России.  
350005, г. Краснодар, ул. Ярославская, 128.