

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.55

DOI: 10.17223/24135542/6/3

И.А. Сорокин¹, Г.Б. Слепченко¹, С.В. Нехорошев²

¹ *Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)*

² *Югорский государственный университет (г. Ханты-Мансийск, Россия)*

Контроль компонентов продуктов огнестрельного выстрела методом инверсионной вольтамперометрии

Показана возможность применения вольтамперометрических методов для контроля продуктов выстрела. Проведена вольтамперометрическая оценка содержания свинца и дифениламина в материале мишени и изучено влияние дистанции выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 и пистолета Макарова на их распределение по поверхности. Экспериментальным путем установлена дистанция «близкого выстрела» по содержанию свинца и дифениламина на различных участках мишени.

Ключевые слова: *судебная химия; криминалистика; вольтамперометрия, методика; продукты выстрела.*

Введение

Многочисленность и разнородность объектов в криминалистике, а также разнообразие криминалистических задач, требующих своего решения, не позволяют ограничить аналитический контроль в данной области хроматографическими и спектральными методами [1, 2]. Электрохимические методы аналитического контроля для криминалистики имеют хорошие перспективы применения, а их методология в этой сфере деятельности еще окончательно не сформировалась.

Инверсионная вольтамперометрия сегодня практически не применяется в России при исследовании многочисленных объектов криминалистики, хотя принципиальных ограничений в этом направлении развития аналитической химии не существует. Например, инверсионная вольтамперометрия широко применяется для определения свинца в различных объектах контроля, а количественное содержание этого же элемента в объектах с огнестрельными повреждениями представляет большой интерес при баллистической экспертизе, для чего обычно применяются спектральные методы.

Продукты выстрела – это многокомпонентная смесь, в которой присутствуют органические и неорганические составляющие – компоненты пороха и продукты его горения (дифениламин, Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, W, Al),

продукты взрывчатого разложения инициирующего вещества капсуля-воспламенителя (Hg, Pb, Al, Sb), продукты, образующиеся в результате взаимодействия снаряда и ствола оружия (Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Al, W) и т.п. [3].

Электрохимические методы, в частности метод инверсионной вольтамперометрии, широко применяется в токсикологии для количественного определения некоторых токсичных элементов (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg) в биологических объектах [4], а также при исследовании пищевых продуктов и биологически активных добавок [5]. Однако отсутствуют вольтамперометрические методики для исследования многочисленных объектов криминалистики, такие как продукты выстрела. Поэтому цель исследования – показать возможность применения инверсионной вольтамперометрии для контроля продуктов выстрела (свинца и дифениламина).

Экспериментальная часть

В работе использовался вольтамперометрический комплекс для аналитических измерений – комплекс аналитический вольтамперометрический СТА ТУ 4215-001-20694097-98 (Россия, г. Томск, ООО «ИТМ»), который представляет собой компактный прибор, состоящий из электронного блока, измерительного блока с тремя электрохимическими ячейками. Комплекс СТА полностью компьютеризирован. Обработка полученных данных проводилась с помощью установленных программ «СТА». В качестве индикаторных электродов использовали ртутно-пленочные и стеклоуглеродные электроды. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Для изучения возможностей инверсионной вольтамперометрии при решении криминалистических задач были выполнены экспериментальные отстрелы винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами и пистолета Макарова с различных дистанций. В связи с тем что в конструкцию патрона входит безоболочечная свинцовая пуля, наиболее информативным представлялся аналитический контроль материала мишеней на содержание свинца и дифениламина.

Определение свинца проводили в растворе 0,04 М муравьиной кислоты на ртутно-пленочном электроде при потенциале накопления $-1,4$ В. Дифениламин определяли в фоновом растворе 0,1М $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на стеклоуглеродном электроде при потенциале накопления $-0,1$ В. В ходе определения концентрации свинца и дифениламина на трех мишенях, полученных при стрельбе с фиксированной дистанции, вычисляли средние значения определяемых величин ($\bar{X}_{\text{ср}}$) и их доверительные интервалы (ΔX).

Для исключения влияния микроэлементного состава материала мишеней на результаты экспериментов определяли содержание свинца и дифениламина в трех образцах чистой бязи. При этом фоновое содержание свинца в материале, который применялся для изготовления мишеней, не превысило $0,035 \pm 0,011$ нг/см², а дифениламина – не более $0,052 \pm 0,014$ нг/см²,

что в несколько раз меньше их концентраций на участках, подвергнутых воздействию газообразных продуктов выстрела.

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

Для изучения влияния дистанции выстрела на распределение продуктов выстрела по поверхности мишени были построены графические зависимости содержания свинца (рис. 1) и дифениламина (рис. 2) (по логарифмической шкале) от дистанции выстрела.

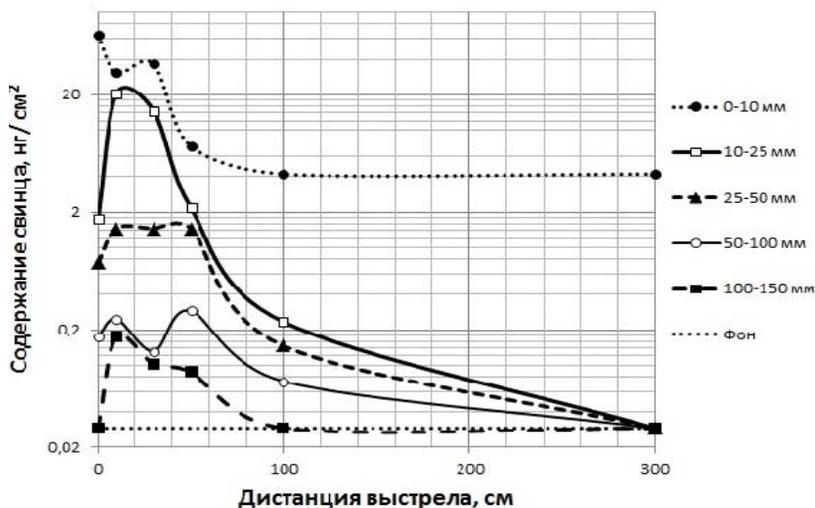


Рис. 1. Графические зависимости содержания свинца (в логарифмическом масштабе) на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела патроном со свинцовой безоболочечной пулей из винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм



Рис. 2. Графические зависимости содержания дифениламина (в логарифмическом масштабе) на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела из пистолета Макарова

Результаты количественного анализа показывают, что для участков мишеней, находящихся на разном удалении от центров повреждения, кривые содержания свинца и дифениламина при выстреле с различных дистанций имеют значительные различия. Эти кривые имеют на начальном этапе явно выраженные экстремумы, что можно объяснить взаимным наложением процессов образования следов на многослойной преграде при прохождении через нее свинцового снаряда и воздействия газопороховой струи.

Проанализировав форму полученных кривых (см. рис. 1), можно прийти к выводу, что для целей определения дистанции «близкого выстрела» по распределению свинца и дифениламина в большей степени подходит участок мишени, находящийся на расстоянии 10–25 мм от центра повреждения. На участке мишени, прилегающем к ее центру, свинец отлагается не только за счет воздействия газообразных продуктов выстрела, но и в ходе образования «пояска обтирания» при непосредственном контакте свинцовой пули с краями огнестрельного повреждения, а на участках мишени, более удаленных от ее центра, газообразные продукты выстрела оказывают значительно меньшее воздействие. В то же время при выстреле «в упор» свинец отлагается иным образом, отличным от выстрела с прочих дистанций, на что кроме этого будут указывать иные признаки выстрела с такой «специфичной» дистанции. Аналогичные закономерности наблюдаются по распределению дифениламина на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии позволяет экспериментальным путем устанавливать дистанцию «близкого выстрела» по содержанию свинца и дифениламина на участке мишени, расположенном в 10–25 мм от ее центра.

Используя справочную информацию о химическом составе материала оружия и боеприпасов, мы предварительно изучили химический состав

отложенной копоти на выстрелянной гильзе или стволе оружия. Качественный состав отложенной копоти на стреляной гильзе или на оружии в достаточной степени отражает спектр рентгеновской флуоресценции. Для регистрации спектров флуоресценции применялся рентгеновский аппарат для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV». На рис. 3 приведен спектр отложенной копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона калибра 5,6 мм, выстрелянного из винтовки ТОЗ-78-01. Для сравнения на рис. 4 представлен спектр отложенной копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона марки «9×18 мм ПМ», выстрелянного из пистолета Макарова.

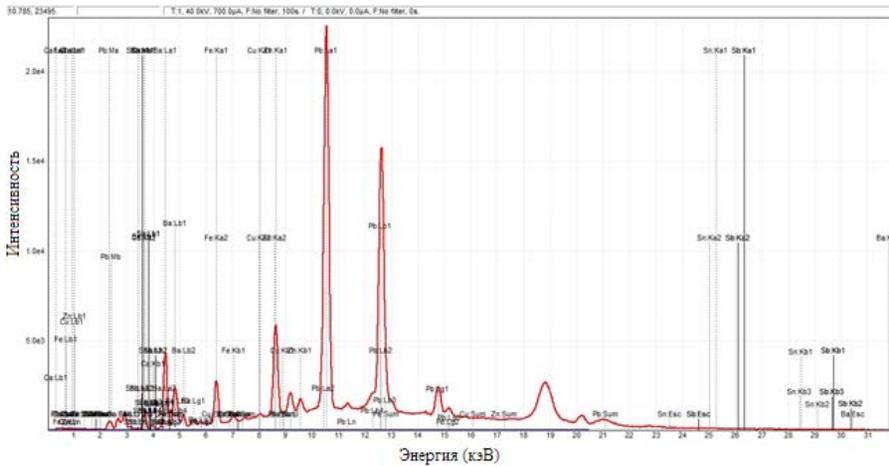


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном калибра 5,6 мм

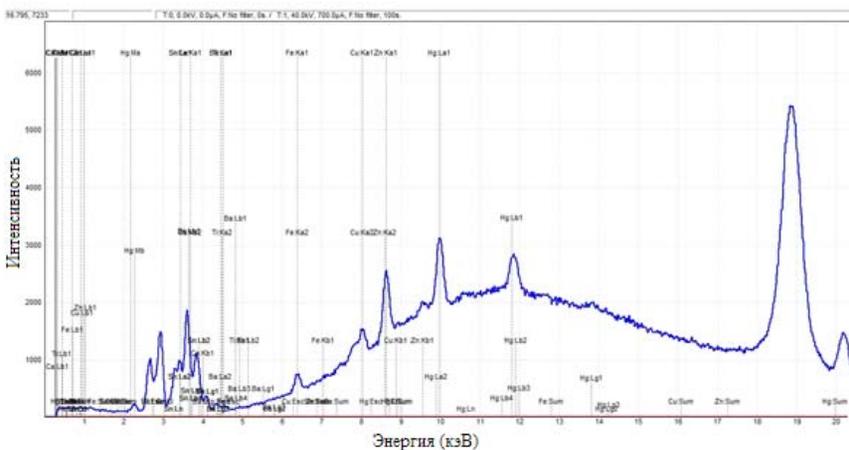


Рис. 4. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном марки «9×18 мм ПМ»

Как видно из полученных спектров, элементный состав копоти на гильзах отражает особенности химического состава материалов, из которых были изготовлены патрон и оружие. Относительное преобладание в спектре копоти от патрона калибра 5,6 мм полос флуоресценции свинца хорошо согласуется с безоболочечной свинцовой пулей в конструкции этого патрона, а высокая относительная интенсивность полос флуоресценции цинка и меди в спектре копоти от патрона марки «9×18 мм ПМ» – с плакированной томпаком (разновидность латуни) оболочкой пули от пистолета Макарова. Таким образом, кроме свинца и дифениламина методом вольтамперометрии в продуктах выстрела можно определять такие специфические элементы, как медь, цинк, олово, сурьму и ртуть.

Выводы

1. Показана высокая эффективность применения метода вольтамперометрии для контроля специфических элементов в продуктах огнестрельного выстрела на объектах криминалистики.

2. Инверсионная вольтамперометрия является достаточно универсальным методом количественного микроэлементного анализа, обладающим чувствительностью и точностью, достаточными для решения такой сложной и важно задачи судебной химии, как определение дистанции выстрела по концентрации некоторых элементов в материале мишени.

Полученные экспериментальные результаты расширяют область практического использования данного метода и указывают один из перспективных путей развития отечественного приборостроения, а также его методического обеспечения.

Литература

1. Ануфриев М.В., Бачурин Л.В., Мокроусов А.А. и др. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы : методические рекомендации. М. : ЭКЦ МВД России, 1999. 33 с.
2. Павилова Г.В., Бежанишвили Г.С. Аналитическая химия в судебной экспертизе // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 4. С. 76–80.
3. Казимиров В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов : дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2009. 129 с.
4. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Захарова Э.А. и др. Применение вольтамперометрических методов для контроля биологических объектов на содержание микроэлементов // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319, № 3. С. 69–73.
5. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Черемпей Е.Г. и др. Контроль качества и безопасности биологически активных добавок методом вольтамперометрии. Определение Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, № 11. С. 50–53.

Авторский коллектив:

Сорокин Игорь Александрович, аспирант Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: nikel527@mail.ru

Слепченко Галина Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: slepchenkogb@mail.ru

Нехорошев Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры химии Югорского государственного университета (г. Ханты-Мансийск, Россия). E-mail: serg-nehor@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 31-38. DOI: 10.17223/24135542/6/3

I.A. Sorokin¹, G.B. Slepchenko¹, S.V. Nekhoroshev²

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)*

² *Yugra State University (Khanty-Mansiysk, Russian Federation)*

Component control gunshot wound products by stripping voltammetry

Stripping voltammetry is widely used for the determination of lead in various control objects, and the quantity of lead in objects with gunshot damage is of great interest in ballistic examination, for which spectral methods are commonly used.

The paper shows the possibility of using stripping voltammetry to monitor product shot (lead and diphenylamine) and conduct voltammetric evaluation of the content of lead and diphenylamine at different distances in the material of the target.

To explore the possibility of stripping voltammetry solving forensic tasks, experimental shootings were performed with a TOZ-78-01 5.6-caliber rifle, sports and hunting ammunition, and a Makarov gun at a variety of distances.

Determination of lead was carried out in solution of 0.04 M formic acid on a mercury-film electrode with accumulation potential = -1.4 V. Diphenylamine was determined in the solution 0.1M KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O at the glassy carbon electrode at a potential of accumulation = -0.1 V. For the purposes of determining the distance of the "close shot" on the distribution of lead and diphenylamine a more suitable target site is located 10–25 mm from the center of the damage. On the site of the target adjacent to the center, lead is deposited not only by exposure to the gaseous products shot, but also during the formation of the "belt wiping" by direct contact of a lead bullet with the edges that are burned, and in the area of the target is more remote from its center, the gaseous products shot have a much smaller impact. At the same time, the shot "at close range" deposited the lead differently than the shot from other distances, in addition to other indications of the specific distance of the shot. Similar patterns were observed in the distribution of diphenylamine in different parts of the target materials from a distance shot from a Makarov pistol.

Stripping voltammetry is a method universal enough for quantitative analysis of trace elements having sensitivity and accuracy sufficient to address such complex and important tasks of forensic chemistry as determining shot distance by the concentration of certain elements in the target material.

Keywords: *judicial chemistry; criminalistics; voltammetry; method; shot products.*

References

1. Anufriyev M.V., Bachurin L.V., Mokrousov A.A., etc. Identification of products of a shot on hands and clothes of the checked persons for the purpose of factual determination of pro-

- duction of firing by them. Methodical recommendations. Moscow: EKTs Ministry of Internal Affairs of Russia, 1999. P.33.
2. Pavilova G.V., Bezhanishvili G.S. Analytical chemistry in judicial examination. Russian chemical journal. 2002;46(4):76-80.
 3. Kazimirov V.I. Detection of components of products of a shot on objects carriers a complex of tool methods: yew. ... Cand.of Chem.Sci. Nizhny Novgorod: Nizhegor. state. un-t of N. I. Lobachevsky, 2009. P. 129.
 4. Slepchenko G.B., Pikula N.P., Zakharov E.A., etc. Application of voltammetric methods for control of biological objects on content of minerals. Bulletin of the Tomsk polytechnic university. 2011;319(3):69-73.

Information about authors:

Sorokin Igor A., postgraduate student National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nikel527@mail.ru

Slepchenko Galina B., Doctor of Chemistry, professor of department of physical and analytical chemistry of Institute of natural resources National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: slepchenkogb@mail.ru

Nekhoroshev Sergey V., Doctor of Engineering, professor of department of chemistry Yugra State University (Khanty-Mansiysk, Russian Federation). E-mail: serg-nehor@rambler.ru