

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УРЮПИНСКИЙ ФИЛИАЛ

В.Г. Бобырев

Применение хроматографии  
в судопроизводстве

*Учебное пособие*

Волгоград 2005

ББК 67.52

Б72

Рецензенты:

д-р юрид. наук, проф. каф. криминалистики  
Волгоградской академии МВД РФ, засл. деят. науки РФ  
*А.А. Закатов;*

д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии  
высокомолекулярных и волокнистых материалов ВолгГТУ  
*О.И. Тужиков*

Печатается по решению  
Совета Урюпинского филиала ВолГУ  
(протокол № 5 от 24 ноября 2004 г.)

**Бобырев, В. Г.**

Б72 [Текст] : учеб. пособие / В. Г. Бобырев ; Урюпинский фил.  
ВолГУ. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2005. – 68 с.

ISBN 5-9669-0016-7

В пособии рассматриваются вопросы теории и практики хроматографии. Кратко изложены основные положения хроматографического разделения сложных по составу объектов для решения практических задач и области применения хроматографического метода в судопроизводстве.

Предназначено преподавателям, аспирантам, студентам юридических факультетов, практическим работникам в области судебных экспертиз, а также всем интересующимся проблемами криминалистики.

**ББК 67.52**

ISBN 5-9669-0016-7



© В.Г. Бобырев, 2005  
© Урюпинский филиал ВолГУ, 2005  
© Оформление. Издательство  
Волгоградского государственного  
университета, 2005

## **ВВЕДЕНИЕ**

---

На современном этапе развития судебных экспертиз эффективное использование специальных технических средств и методов приобретает весьма существенное значение для расследования и раскрытия преступлений. Среди научно-технических достижений, внедренных в судебную экспертизу, особая роль отводится хроматографии – одному из наиболее универсальных инструментальных методов качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных объектов в практике специальных исследований.

По экспертным оценкам, хроматография относится к выдающимся открытиям прошедшего столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и мировой цивилизации в целом. Ни один физико-химический аналитический метод не может конкурировать с хроматографией по универсальности применения и эффективности разделения многокомпонентных смесевых веществ, часто близких по строению и свойствам. Этот чрезвычайно чувствительный метод изучения объектов – вещественных доказательств в ничтожных, «следовых» количествах ( $10^{-8}$  %), отличается хорошей воспроизводимостью результатов экспертного исследования, незначительными временными затратами (экспрессность метода) и доступностью для специалистов применяемой аппаратурной базы. На современных газохроматографических капиллярных колонках могут быть разделены и идентифицированы до 400–500 индивидуальных компонентов, составляющих бензиновые фракции моторных топлив.

Особенности, присущие хроматографии, как нельзя лучше соответствуют потребностям судебно-следственной практики, так как исследованию, зачастую, подвергаются невосполнимые вещественные доказательства, имеющиеся в распоряжении следствия в минорных количествах. Однако у большинства следственных и прокурорских работников отсутствует какое-либо представление о возможностях данного метода. Это, в конечном итоге, приводит к тому, что не назначаются соответствующие экспертизы, некорректно определяется круг вопросов для разрешения в рамках химической или физико-химической экспертизы, неверно производится криминалистическая оценка выявленных признаков и т. п.

Поэтому целью настоящего пособия является рассмотрение научных положений газовой и жидкостной хроматографии, изучение принципа аппаратурного оформления метода и, самое главное, подробно показываются возможности применения хроматографии в специальных экспертных исследованиях для решения диагностических и идентификационных задач в судопроизводстве.

## Глава 1

# СУЩНОСТЬ МЕТОДА ХРОМАТОГРАФИИ

---

### 1. Физико-химические основы хроматографии

С необходимостью разделения смеси веществ на индивидуальные компоненты приходится сталкиваться как эксперту-химику (физико-химику), так и эксперту-биологу, токсикологу, пищевику и некоторым иным специалистам. Особое значение разделение смеси веществ приобрело в последние десятилетия в связи с проблемой создания современных экспертных методик исследования продуктов выстрела и взрыва, синтетических наркотических средств и психотропных веществ, ядовитых и сильнодействующих соединений, пищевых продуктов и спиртосодержащих жидкостей, горюче-смазочных материалов, синтетических и природных красителей, красок и лакокрасочных материалов, продуктов биологического происхождения и т. п. Расширение областей применения хроматографических методов в судопроизводстве продолжается непрерывно.

Само по себе разделение сложной смеси на отдельные составляющие не вызывает особых трудностей у специалистов, если ее компоненты находятся в различных фазах. Но оно резко осложняется, если компоненты смеси образуют одну общую фазу. В этом случае исследователю приходится или изменять агре-

гатное состояние отдельных компонентов (например, осадить один из растворимых компонентов в осадок), либо применять иные химические, физические, физико-химические методы разделения. Такие широко используемые на практике аналитические методики разделения как дистилляция, кристаллизация, экстракция, адсорбция основаны на изменении фазового равновесия. В этих физико-химических процессах молекулы веществ, образующих смесь, переходят через границу раздела между фазами (например, между твердым телом и газом, между двумя жидкостями, газом и жидкостью и др.), стремясь к такому распределению, при котором в каждой из них устанавливается постоянная равновесная концентрация индивидуального вещества.

Если свойства компонентов исследуемой смеси близки, то необходимая степень разделения достигается многократным повторением элементарного акта разделения. Но и в таких случаях полное разделение возможно лишь для простых (не более чем трехкомпонентных) систем. Более полного разделения можно достичь, если на эффект, вызываемый многократным установлением фазового равновесия, накладывается действие кинетического фактора внутреннего и межфазного массообмена. В этом случае через поверхность раздела фаз и лишь в одном направлении переносятся молекулы только одного конкретного вещества. Если разделение смеси производится в системах, где одна из фаз (подвижная) постоянно перемещается относительно другой (неподвижной), то захват молекул и выход их с поверхности раздела фаз осуществляется благодаря непрерывному перемещению подвижной фазы. Молекулы, выходящие из подвижной фазы, снова возвращаются в нее, попадая, однако, не в прежний элемент ее объема, а в новый.

Если в процессе разделения фазовые переходы повторяются многократно, то можно получить высокую эффективность разделения. Так как фазовые переходы связаны с поверхностью раздела, подвижная и неподвижная фазы должны обладать возможно большей повер-

хностью соприкосновения. Кроме того, вследствие наличия диффузионных процессов, снижающих эффективность разделения, обе соприкасающиеся фазы должны иметь относительно небольшую толщину взаимодействующих слоев веществ.

В определенной мере перечисленные требования к фазовому равновесию выполняются в таком динамическом методе разделения многокомпонентной смеси веществ, который получил название *хроматографического разделения*.

Хроматографические процессы часто рассматриваются как серии последовательных экстракционных процессов; при этом могут быть разделены вещества с очень близкими свойствами, так как в ходе хроматографического разделения одновременно происходят сотни и тысячи циклов экстракции.

Для оценки эффективности хроматографических процессов вводится понятие «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ). Разделение смеси веществ в хроматографической колонке подобно разделению на тарельчатых ректификационных колонках. Эффективность той и другой принято измерять одинаково — числом теоретических тарелок. Под ВЭТТ в хроматографии обычно подразумевают такую толщину слоя, которая необходима для того, чтобы смесь, поступившая из предыдущего слоя, пришла в равновесие со средней концентрацией вещества в подвижной фазе данного слоя. То есть, в хроматографии это число характеризует меру размывания зоны индивидуального компонента при ее прохождении через слой сорбента. Чем больше число теоретических тарелок в колонке, тем меньше размывание претерпевает зона компонента в слое сорбента и тем выше потенциальная способность колонки четко разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическая колонка с величиной ВЭТТ, равной 1,0–0,8 мм, считается достаточно эффективной. Значение ВЭТТ является суммарной количественной характеристикой разделения веществ, но ее величина зависит от времени удерживания разделяемого вещества. Учет этих двух величин позво-

ляет оценить возможности данной хроматографической колонки для разделения конкретной смеси веществ.

Значение высоты, эквивалентное теоретической тарелке, не может служить характеристикой четкости хроматографического разделения веществ. Чтобы эффективность разделения можно было сравнить, пользуются критерием, непосредственно характеризующим способность системы разделять компоненты. Наиболее подходящим для этого параметром является *разделительная способность*. Разделительная способность в отличие от ВЭТТ зависит как от селективности (разделение максимумов двух соседних пиков), так и от факторов, характеризующих качество выполнения разделения (ширина пика).

## 2. Понятие хроматографии

Впервые хроматографическое разделение сложной растительной смеси на стеклянной колонке, заполненной карбонатом кальция (мелом), осуществил в 1903 году русский ученый-ботаник Михаил Семенович Цвет (1872–1919 г.г.), изучая водные экстракты растений, которые содержали ряд натуральных красящих веществ (пигментов)<sup>1</sup>. М.С. Цвет фактически создал проявительный вариант хроматографии и заложил основы многоступенчатого сорбционного разделения смесей. Он четко показал сложный характер взаимодействия в системе сорбат – сорбент – растворитель и выявил способы смещения сорбционного равновесия. Автор так разъяснил суть предлагаемого им метода: «Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно распола-

---

<sup>1</sup> Цвет М.С. О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биологическому анализу: Труды Варшавского Общества естествоиспытателей. Отделение биологии. Варшава, 1903. Т. 14. С. 20–39.

<sup>2</sup> Цвет М.С. Физико-химические исследования хлорофилла. Адсорбции (1906) // Хроматографический адсорбционный анализ. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1946. С. 30–40.

<sup>3</sup> Даванков В.А., Яшин Я.И. Сто лет хроматографии // Вестник Российской академии наук. М., 2003. Т. 73, № 7. С. 637–646.

гаются различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественного и количественного определения. Получаемый таким образом препарат я называю *хроматограммой*, а предлагаемую методику – *хроматографической*<sup>2</sup>.

Термин «хроматография» происходит от греческих слов *хрома* – цвет, окраска и *графио* – пишу. Несмотря на то, что название метода, казалось бы, указывает на его применение для разделения и анализа окрашенных веществ, тем не менее, хроматография исследует любые вещества, окрашенные и неокрашенные, о чем говорил сам создатель метода. Хотя ученый и был удостоен академической премии за работу по хромофиллам в растительном и животном мире, а также награжден орденами св. Станислава III и II степени, орденом св. Анны III степени, юбилейной медалью в честь 300-летия дома Романовых, настоящего признания современников он все же не получил. В 1918 году кандидатура М.С. Цвета рассматривалась в списке ученых, представленных на Нобелевскую премию по химии, но премия ему не была присуждена<sup>3</sup>.

По многим субъективным и объективным причинам хроматография практически не использовалась почти три десятилетия.

В начале 30-х годов двадцатого столетия немец Рихард Кюн выяснил, что с помощью хроматографии можно выделять составные части различных химических соединений и идентифицировать их. А в 50–60-е годы токсикологи, изучая растительные алкалоиды, овладели новой разновидностью хроматографии – *бумажной хроматографией*. Тогда же наиболее простым и эффективным методом разделения малолетучих компонентов органических смесей становится *хроматография в тонком слое*, несмотря на то, что хроматография на бумаге все еще широко использовалась для научных исследований.

В 1952 г. английские ученые Дж. Мартин и А. Джемс, занимаясь анализом жирных кислот, сделали два очень важных наблюдения. Во-первых, они обнаружили, что методом хроматографии можно разделить не только ра-

створенные жидкие вещества, но также газообразные и парообразные продукты. Во-вторых, они показали, что разделение может осуществляться не только благодаря многократному повторению цикла адсорбция-десорбция, но и путем чередования абсорбции и десорбции. Качественный скачок в развитии газовой хроматографии связан с использованием в качестве колонок капилляров, что значительно повысило эффективность разделения. Это дало возможность проводить анализ смесей, включающих десятки и сотни индивидуальных компонентов, таких, например, как горюче-смазочные материалы или запаховые вещества.

Следует отметить, что заслуги М.С. Цвета все же были высоко оценены мировым научным сообществом. К 40-летию юбилею хроматографии в нашей стране вышел сборник избранных трудов М.С. Цвета в серии «Классики науки»; Американское химическое общество учредило Международную медаль им. М.С. Цвета «За выдающиеся открытия в области хроматографии»; в 1978 году Академией Наук СССР была учреждена отечественная медаль им. М.С. Цвета.

Хроматография основана на ряде физико-химических явлений, без знания которых трудно представить сам процесс хроматографического разделения.

Абсорбция газов в жидкостях лежит в основе газожидкостной хроматографии — наиболее распространенного в настоящее время аналитического метода разделения веществ<sup>4</sup>. Когда над жидким раствором находится газ, то между молекулами газа, которые растворяются в жидкости, и теми, что остаются в газовой фазе, устанавливается динамическое равновесие. Если над жидкостью находится смесь газов, которая перемещается вдоль жидкой фазы, то отдельные компоненты газовой смеси, обладая различной растворимостью в этой жидкости, передвигаются с разными скоростями. В ко-

---

<sup>4</sup> Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. С. 24–36.

нежном счете, газовая смесь разделится на составные части (рис. 1).

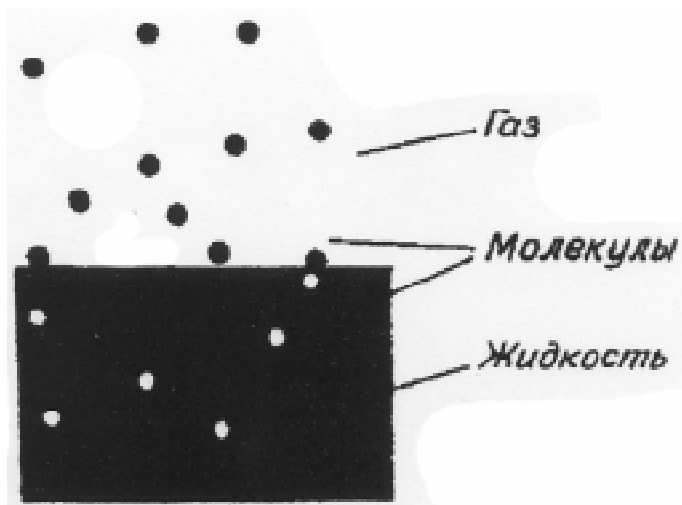


Рис. 1. Схема адсорбции на границе раздела жидкой и газовой фазы

Большинство хроматографических методов основано на том, что анализируемую смесь вместе с подвижной фазой пропускают через *хроматографическую колонку*. В зависимости от того, является ли неподвижная фаза твердым носителем или жидкостью, компоненты анализируемой смеси адсорбируются на поверхности твердого тела или растворяются в жидкости. В результате, эти компоненты удерживаются неподвижной фазой и продвигаются по колонке медленнее. Если условия хроматографирования благоприятны для разделения, то каждый компонент удерживается неподвижной фазой по-разному. Так как скорости продвижения отдельных компонентов вдоль колонки неодинаковы, то каждый компонент образует так называемую *зону*, которая затем последовательно выходит из колонки.

При наличии двух одновременных процессов — взаимного перемещения фаз и перераспределения компо-

нентов между фазами – принципиально важным становится соотношение их скоростей. Если второй процесс осуществляется много быстрее первого, межфазное распределение компонентов успевает достичь равновесного состояния. В этом случае имеют дело с равновесной хроматографией, где конечный эффект разделения компонентов определяется термодинамикой системы, то есть коэффициентами межфазного распределения соединений. Если межфазное распределение компонентов за время их переноса подвижной фазой вдоль неподвижной фазы установиться не успевает, то имеют дело с неравновесной хроматографией. После разделения все компоненты идентифицируются и оцениваются количественно.

Такова общая схема процесса хроматографирования; она условно представлена в виде блок-схемы (рис. 2).

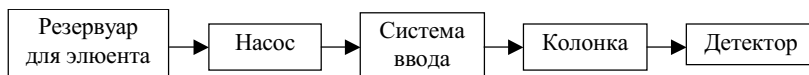


Рис. 2. Блок-схема процесса хроматографирования

Механизм разделения смесей в колонке не зависит от того, находятся ли отдельные компоненты в газовой фазе или в растворе, хотя конструктивные особенности хроматографов, предназначенных для работы с газами и жидкостями, несколько различаются. Приборное устройство для анализа смесей в виде газа или пара называется газовым хроматографом, а метод анализа – газовой хроматографией. Жидкие смеси анализируют с помощью жидкостного хроматографа. Этот метод получил название жидкостной хроматографии.

В связи с исключительной многогранностью понятия «хроматография» оно не может быть охвачено одним единственным определением. В научной литературе встречаются различные определения хроматографии, однако любое из них должно обязательно содержать среди отличительных видовых признаков упоминание о переносе веществ (частиц) в системе несмешивающихся и движущихся друг относительно друга

фаз. Наличие как минимум двух фаз и их относительное движение, то есть динамика процесса, – неотъемлемые признаки хроматографии.

**Итак, хроматографией называется процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.**

Термин «хроматография», широко используемый в специальной литературе, относится как к самому процессу перемещения вещества в потоке подвижной фазы, так и к научной дисциплине, его изучающей, использующей и разрабатывающей аппаратное оформление процесса хроматографического разделения.

### **3. Газовая хроматография**

#### **3.1. Классификация методов хроматографии**

Многообразие вариантов газохроматографического метода, возникшее в связи с широким его развитием, вызывает необходимость их классификации. В основу той или иной классификации хроматографических методов могут быть положены различные характерные признаки процесса, например:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) природа элементарного акта;
- 3) способ относительного перемещения фаз;
- 4) способ аппаратного оформления процесса;
- 5) способ осуществления процесса.

Классификация по агрегатному состоянию фаз относится к хроматографии в целом. Газовой хроматографией называется метод, в котором в качестве подвиж-

---

<sup>5</sup> Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 30–32.

ной фазы применяется газ или пар. В свою очередь газовая хроматография может быть разделена на газо-адсорбционную и газо-жидкостную. В первом случае неподвижной фазой служит твердое вещество – адсорбент, во втором – жидкость, распределенная тонким слоем по поверхности какого-либо твердого носителя (зерненого материала или стенок колонки).

*Классификация на основе природы элементарного акта.* Если неподвижной фазой является жидкость, то элементарным актом, как правило, является акт растворения. В этом случае анализируемое вещество растворяется в жидкой неподвижной фазе и распределяется между неподвижной и подвижной фазами. Это – распределительная хроматография. Газожидкостная хроматография является одним из вариантов *распределительной хроматографии*.

Если неподвижной фазой служит твердое вещество – адсорбент, то элементарным актом является процесс адсорбции вещества. Следовательно, газо-адсорбционная хроматография является адсорбционной.

Необходимо иметь в виду, что в газожидкостной хроматографии определенную роль может играть адсорбция на межфазных границах (газ – жидкость или жидкость – твердый носитель), а в газо-адсорбционной – процесс растворения<sup>5</sup>.

*По способам перемещения фаз* принято различать три метода: проявительная (элюэнтная), фронтальная и вытеснительная хроматография.

*Схема проявительной хроматографии.* Колонка, заполненная сорбентом, промывается чистым газом, сорбирующимся слабее всех остальных компонентов смеси (рис. 3). Не прекращая потока газа (Е), в колонку вводится порция анализируемой смеси (вещества А и В). Разделяемые вещества сорбируются в верхних слоях сорбента (рис. 3а) и вследствие движения газа постепенно перемещаются вдоль слоя сорбента с различными для каждого компонента скоростями. В результате, зона лучше сорбирующегося вещества, например В, постоянно отстает от зоны хуже сорбирующегося вещества А

(рис. 3б) и при достаточной длине колонки смесь веществ А и В разделяется (рис. 3г). Изменение концентрации вымываемых веществ по выходе из колонки может быть зафиксировано в виде непрерывной кривой, называемой хроматограммой (рис. 3д).

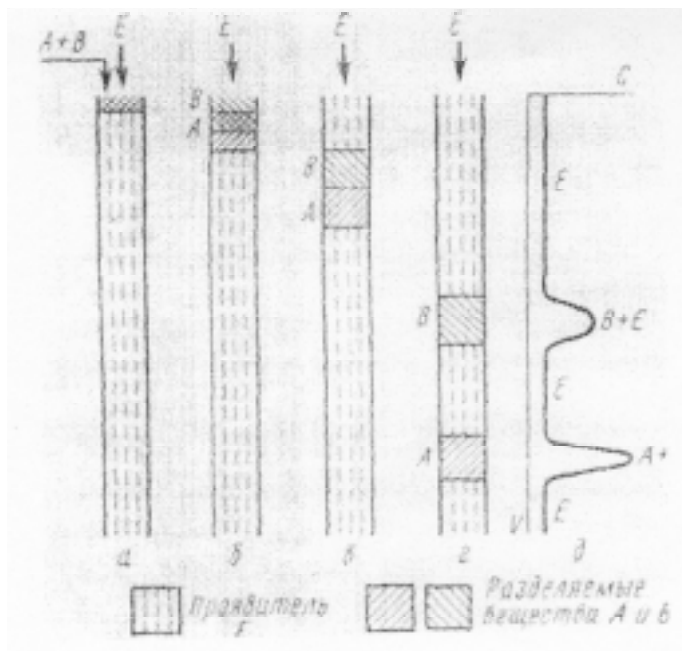


Рис. 3. Схема образования зон в проявительном методе

*Проявительный метод* — наиболее распространенный метод газовой хроматографии. Существенным его достоинством является возможность практически полного разделения вещества на компоненты; недостаток состоит в том, что вследствие разбавления компонентов смеси газом-носителем значительно уменьшается концентрация веществ после вымывания их из колонки. Однако этот недостаток полностью компенсируется применением высокочувствительных детекторов.

Суть фронтального метода состоит в непрерывном пропускании анализируемой смеси через слой сорбента в колонке. Если смесь веществ состоит из двух компонентов А и В, изотерма сорбции которых линейная, и наиболее слабо сорбирующегося газа Е, то последний заполняет весь объем колонки и покидает ее в чистом виде. При этом на хроматограмме фиксируется горизонтальная (нулевая) линия (рис. 4). Если компонент А сорбируется слабее компонента В, то после насыщения сорбента веществом А из колонки начинает выходить смесь этого вещества с газом Е. На хроматограмме появляется ступень, высота которой соответствует концентрации А в Е на выходе из колонки. Эта концентрация может быть равна или больше исходной концентрации А. Наконец, когда сорбент насыщается также и веществом В, из колонки начинает выходить смесь газа, содержащая все исходные компоненты, а на хроматограмме появляется вторая ступень, высота которой соответствует суммарной исходной концентрации веществ А и В (рис. 4).

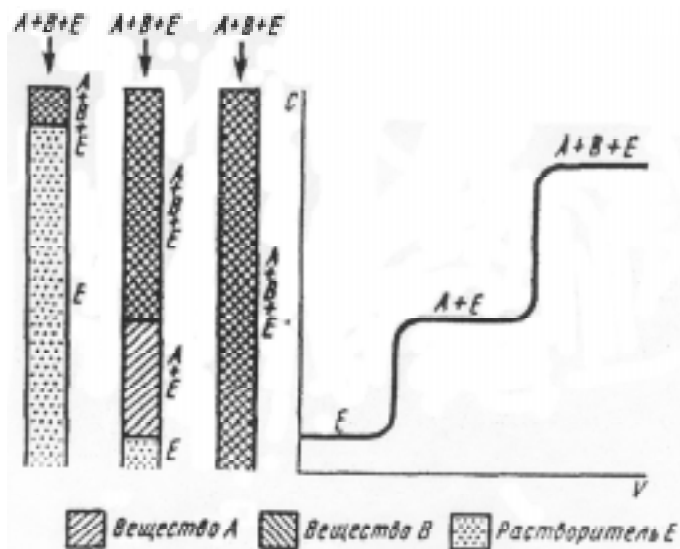


Рис. 4. Схема образования зон во фронтальном методе

В случае более сложной смеси исходная концентрация любого из компонентов достигается после насыщения сорбента всеми компонентами смеси. Таким образом, число ступеней на хроматограмме будет равно числу сорбирующихся компонентов смеси.

В отличие от проявительного фронтальный метод позволяет выделить из смеси в чистом виде только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Поэтому фронтальный метод используется, чаще всего, для определения физико-химических характеристик исследуемого вещества.

В *вытеснительном методе* десорбция компонентов смеси осуществляется потоком сильно сорбирующегося вещества – вытеснителя. При работе по этому методу заполненную сорбентом колонку предварительно промывают несорбирующимся веществом, а затем вводят порцию анализируемой смеси. Продвижение компонентов смеси и их вымывание из колонки происходит под действием потока вытеснителя. Компоненты смеси перемещаются впереди фронта вытеснителя и разделяются на зоны в соответствии с их сорбционным свойством (рис. 5).

---

<sup>6</sup> Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гос-топтехиздат, 1982. С. 127–148.

<sup>7</sup> Гольберт К.А. и др. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 11–15.

<sup>8</sup> Столяров В.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 287 с.

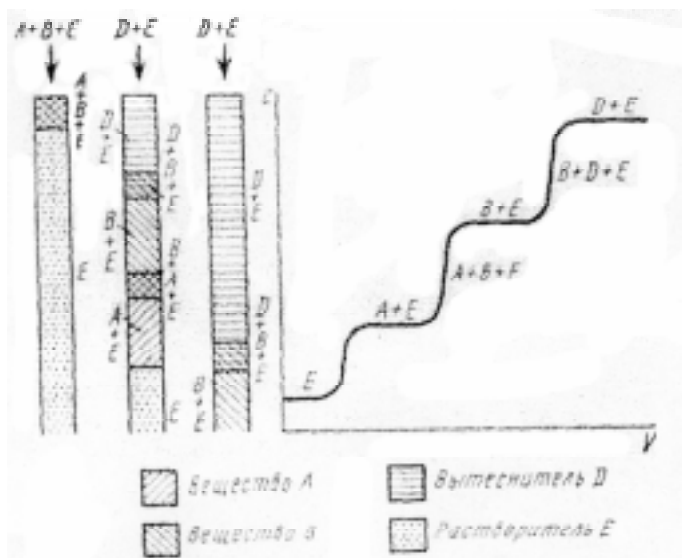


Рис. 5. Схема образования зон в вытеснительном методе

В отличие от фронтального метода каждая ступень хроматограммы, полученной вытеснительным методом, соответствует содержанию одного компонента. В вытеснительном методе, в отличие от проявительного, компоненты смеси не разбавляются промывающим веществом, вследствие чего их концентрация не только не уменьшается, но даже увеличивается. Вытеснительный метод применяется, главным образом, при определении микропримесей в изучаемых объектах<sup>6</sup>.

По аппаратурному оформлению газовая хроматография может быть отнесена лишь к колоночному варианту хроматографии. Колонки могут быть насадочными и полыми. В первом случае колонка заполняется сорбентом, во втором — сорбент наносится на внутренние стенки

<sup>9</sup> Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. С. 195–201.

<sup>10</sup> Методы-спутники в газовой хроматографии / Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1972. С. 123–127.

капилляра, собственно и являющегося хроматографической колонкой. Последний метод получил название *капиллярной хроматографии*. Капиллярная хроматография реализуется в двух вариантах: газо-жидкостном и газо-адсорбционном. В первом варианте пленку жидкой неподвижной фазы толщиной от 0,1 микрометра (мкм) до нескольких десятков микрометров наносят или химически закрепляют на внутренней поверхности полой капиллярной колонки. В газо-адсорбционном варианте на стенке капилляра создают тонкий (порядка 20 мкм) пористый слой сорбента. Такие капиллярные адсорбционные колонки высокоселективны.

*Целью проведения хроматографического процесса* может быть качественный и количественный анализ смеси, препаративное выделение индивидуальных веществ, а также определение физико-химических характеристик изучаемых компонентов<sup>7</sup>. Возможность выявления малых количеств вещества и ничтожно малых его концентраций обуславливает применение метода в специальных экспертных исследованиях.

*Сочетание хроматографического метода* разделения и анализа смеси веществ с другими современными инструментальными методами изучения их свойств, такими, например, как масс-спектрометрия, инфракрасная и ультрафиолетовая спектрометрия, ядерно-магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс, делает этот гибридный метод исключительно важным и практически универсальным средством исследования следовых количеств объектов — вещественных доказательств<sup>8</sup>.

Наиболее распространено на практике сочетание хроматографии с масс-спектроскопией, позволяющей разделять ионизированные молекулы и атомы по их массам. Современная аппаратура обеспечивает получение полной развертки масс-спектров за время, существенно меньшее продолжительности элюирования хромато-

---

<sup>11</sup> Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 192–194.

рафической зоны, благодаря чему производится идентификация веществ даже при неполном разделении их в колонке. Результаты хромато-масс-спектрального анализа обрабатываются путем сравнения получаемых данных со стандартными спектрами, содержащимися в соответствующих каталогах. Хромато-масс-спектроскопия широко применяется при анализе сложных смесей нефтепродуктов, биологических объектов, запаховых веществ, продуктов жизнедеятельности человека и т. д.<sup>9</sup>

Соединение хроматографа с инфракрасным спектрометром сопряжено с определенными трудностями, поскольку, во-первых, инфракрасный спектрометр представляет собой статическую систему и, во-вторых, для работы на нем требуется объект массой не менее  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  грамм. В то же время инфракрасная спектроскопия, основанная на поглощении и излучении молекулами электромагнитного спектра в широком интервале частот, относится к весьма мощным и чувствительным методом идентификации веществ неизвестного происхождения<sup>10</sup>. Время развертки инфракрасного спектра измеряется секундами.

Разновидностью газовой хроматографии является пиролизная (пиролизная) газовая хроматография — еще один гибридный метод, включающий термическое разложение пробы (вместо испарения), как правило, нелетучего или термически неустойчивого соединения и хроматографический анализ получаемых продуктов разложения.

Пиролизная газовая хроматография является, в частности, прекрасным методом идентификации и определения структуры технологических изделий из синтетических полимерных материалов и высокомолекулярных соединений, фармацевтических препаратов, синтетических и природных красок, красителей и эмалей, тяжелых фракций горюче-смазочных материалов. Идентификация изучаемых объектов проводится путем сравнения хроматограмм продуктов пиролиза соединений с соответствующими хроматограммами продуктов пиролиза эталонных образцов предполагаемых веществ.

Устройство для пиролиза изготавливается в виде приставки к стандартным газовым хроматографам. К пиролизным устройствам предъявляется ряд обязательных требований:

- 1) точная установка, поддержание и измерение температуры пиролиза в широком диапазоне;
- 2) предварительный нагрев образца при сравнительно невысокой температуре для удаления летучих примесей;
- 3) полное удаление остаточных продуктов после пиролиза;
- 4) удаление смолообразных продуктов, образующихся в результате пиролиза;
- 5) непрерывный поток газа-носителя через пиролитическую ячейку;
- 6) полное исключение попадания воздуха во время ввода пробы;
- 7) хорошая воспроизводимость анализа <sup>11</sup>.

По конструктивному оформлению пиролитические ячейки можно разделить на три типа.

Ячейки первого типа представляют собой нагреваемые электрическим током спирали, внутри которых проходит пиролиз. Изучаемое вещество наносится непосредственно на спираль (нихромовую, покрытую золотом, или платиновую, покрытую стеклом), либо помещают в лодочку из инертных материалов, вставленную внутрь спирали. После введения спирали с веществом в газовый поток спираль быстро нагревается. Образовавшиеся продукты пиролиза вместе с потоком газа-носителя поступают в хроматографическую колонку, разделяются и регистрируются детектором.

Ячейки второго типа – трубчатые реакторы; образец вносится в зону, в которой постоянно поддерживается заданная температура. Однако, в ячейках этого типа имеется большая вероятность прохождения вторичных реакций за счет увеличения продолжительности пребывания продуктов пиролиза в нагреваемой зоне.

Ячейки третьего типа представляют собой ферромагнитный держатель, который помещен в высокочас-

тотное электромагнитное поле. Принцип действия устройства заключается в нагреве исследуемого образца до температуры пиролиза за счет тепла, выделяемого на держателе. Конечная температура нагрева держателя, следовательно, и образца определяется температурой, при которой ферромагнитный материал теряет свои магнитные свойства (точка Кюри), так что дальнейший его нагрев прекращается. Используя различные ферромагнитные материалы, можно изменять температуру пиролиза.

В порядке возрастания температуры разложения различают: термическое разложение, мягкий пиролиз, нормальный пиролиз и жесткий пиролиз.

Степень разложения зависит от температуры и продолжительности пиролиза. При термическом разложении разрываются только наиболее слабые связи, образующиеся продукты по молекулярным массам слабо отличаются от исходного вещества. Температура термического разложения — до 400 °С. В этой области можно получить ценную информацию о структуре молекул.

Мягкий пиролиз проводят при температурах не выше 500 °С, чаще всего его используют для биологических объектов, например, аминокислот, давая уникальный профиль продуктов.

Нормальный пиролиз проводят при 500–800 °С, в основном, для исследования полимеров. Поскольку полимеры практически нерастворимы, не имеют характерных функциональных групп и химически инертны, то пиролиз становится единственным способом идентификации их структуры. При таком пиролизе образуется широкий спектр продуктов (20–50 компонентов). При большой продолжительности пиролиза возможны вторичные процессы (рекомбинации).

Жесткий пиролиз проводят при 800–1100 °С. При этом разрывается большинство химических связей. Этот вид

---

<sup>12</sup> Айвазов В.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1979. 184 с.

пиролиза предпочтителен для исследования полимеров, парафинов, биологических объектов, которые разрушаются на небольшие фрагменты, образуя значительное количество продуктов.

### 3.2. Аппаратурное оформление процесса

Устройство газового хроматографа отличается замечательной простотой. Несмотря на конструктивное многообразие, основные узлы хроматографа неизменны: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки данных. (Схема установки газового хроматографа приведена на рис. 6.)

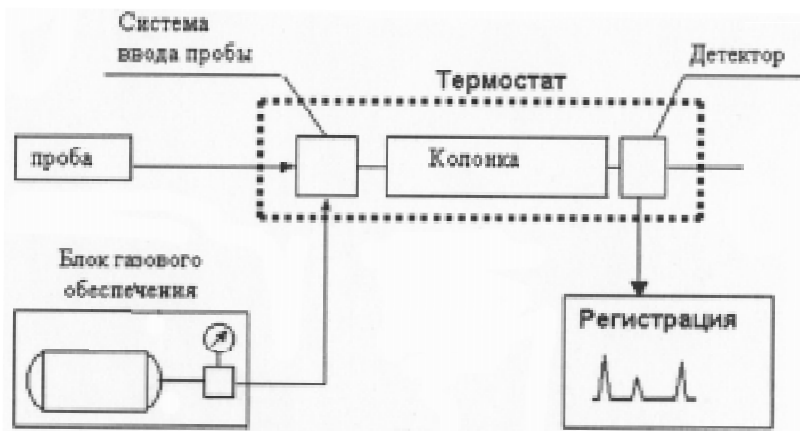


Рис. 6. Схема газового хроматографа

Узел источника газа состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего водород, гелий, азот, аргон, неон, крип-

<sup>13</sup> Ваффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 149–163.

тон, ксенон, диоксид углерода, в некоторых случаях, очищенный воздух. С помощью редуктора давление газа уменьшается до необходимого, и он поступает в колонку, заполненную сорбентом. Газ-носитель подается под определенным и постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость газового потока в зависимости от размера колонки составляет от 20 до 50 мл/мин.

Исследуемую пробу вещества перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят инъекционными шприцами (0,5–20 мкл) в поток газа – носителя через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины испарителя. Вещество должно испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются, и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем – испарителем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50 градусов выше, чем температура колонки.

В практической деятельности применяются разделительные колонки двух типов: спиральные, или насадочные (набивные), а также капиллярные. Спиральные колонки диаметром 2–6 мм и длиной 0,5–20 м изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или специальных металлических сплавов. В колонки помещают стационарную фазу: в газоадсорбционной хроматографии это адсорбент, а в газожидкостной хроматографии – носитель с тонким слоем нанесенной жидкой фазы. Число стационарных фаз, в принципе, безгранично. Неподвижная фаза должна соответствовать следующим критериям: химическая стойкость, низкое давление пара в диапазоне рабочих температур колонки, достаточные коэффициенты распределения, хорошая селективность по отношению к исследуемым веществам, низкая вязкость. На практике используются жидкие фазы, обладающие высокими коэффициентами разделения к различным классам химических веществ. Жидкая фаза наносится на твердый носитель, обладающий большой удельной поверхностью, прочный и химически инертный. Чаще всего это особым образом подготовленные полимеры на основе полистирол-диви-

нилбензола или оксиэтилметакрилата, силикагель, оксид алюминия, силохромы, углерод, цеолиты (молекулярные сита), пористые стекла и другие адсорбенты<sup>12</sup>.

Капиллярные колонки подразделяются по способу фиксации неподвижной фазы на два типа: колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы (0,01–1 мкм) непосредственно на внутренней поверхности капилляров и тонкослойные колонки, на внутреннюю поверхность которых нанесен пористый слой (5–10 мкм) твердого вещества, выполняющего функцию сорбента или носителя неподвижной жидкой фазы. Высокая разделительная способность капиллярных колонок достигается за счет их большой эффективности, обусловленной минимизацией диффузионных путей сорбата как в газовой фазе, так и в предельно тонком слое сорбента. Капиллярные колонки изготавливают из различных материалов – нержавеющей стали, меди, полимерных материалов, термостойкого стекла; диаметр капилляров 0,2–0,5 мм, длина от 10 до 100 м (и более).

Температура колонок определяется, главным образом, летучестью пробы и может изменяться в широком диапазоне, приблизительно, от возможно низкой температуры до 400–500 °С. Температура колонки контролируется с точностью до десятых долей градуса и поддерживается постоянной с помощью программируемого термостата. Разделение смеси веществ с широким диапазоном температур кипения начинают при низкой температуре термостата, а затем программируют постоянное повышение температуры для элюирования высококипящих компонентов. Казалось бы, с увеличением длины колонки и уменьшением скорости передвижения анализируемых веществ эффективность разделения должна возрастать. На практике, однако, при этих условиях вещества размываются из-за диффузии. Поэтому необходим компромисс между эффективностью работы колонки, диффузией и временем анализа, благодаря уменьшению размера частиц сорбента, что приводит к увеличению поверхности раздела фаз.

Скорость газа-носителя можно варьировать. Использование легких газов-носителей (водорода, гелия) ускоряет анализ, а относительно тяжелых (азот, очищенный воздух) улучшает качество разделения в ущерб скорости. Скорость газа выбирают экспериментально с

целью удовлетворительного разделения компонентов смеси и возможно максимального ускорения процесса аналитического исследования.

Для непрерывного измерения концентрации разделяемых веществ в газе-носителе в комплекс хроматографа входят специальные устройства – детекторы<sup>13</sup>. Выбор детектора принципиально важен: он должен быть чувствительным и применяться в широком диапазоне исследуемых веществ. Детектор фиксирует изменение какого-либо физического свойства газа-носителя при попадании его в поток исследуемого вещества. Наиболее распространенными в настоящее время являются детекторы по теплопроводности (катарометры), пламенно-ионизационные детекторы, детекторы электронного захвата.

*Детектор по теплопроводности (катарометр)*. Универсальный детектор наиболее широко используемый в газовой хроматографии, принцип действия которого основан на измерении теплопроводности различных тел (рис. 7). В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (Pt, W, Ni, сплавы этих металлов). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается. Если спираль омывает чистый газ-носитель, то спираль теряет постоянное количество теплоты и ее температура постоянна. Если состав газа-носителя содержит примеси, то меняется теплопроводность газа и, соответственно, температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряется с помощью измерительного моста Уитстона. На чувствительность катарометра сильно влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью, например, гелий или водород.

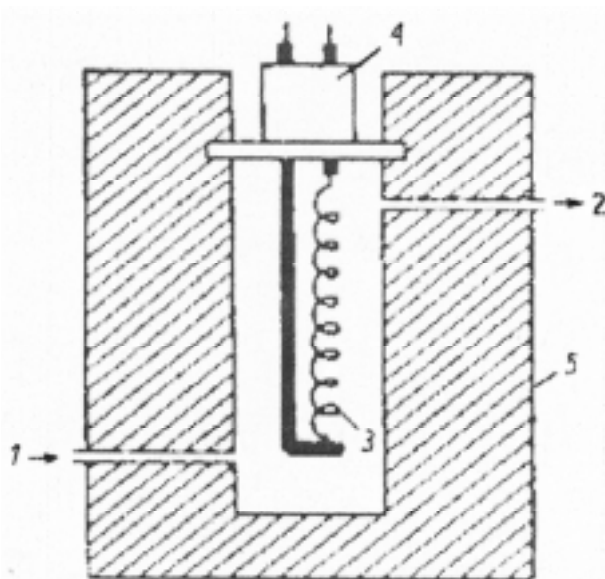


Рис. 7. Схема детектора по теплопроводности (катарометра):

- 1 — ввод газа из хроматографической колонки; 2 — вывод продуктов в атмосферу; 3 — нить сопротивления; 4 — изолятор; 5 — металлический блок

*Пламенно-ионизационный детектор (ПИД).* (Принципиальная схема ПИД приведена на рис. 8.)

Выходящий из колонки газ смешивается с водородом и поступает в форсунку горелки детектора. Образующиеся в пламени ионизированные частицы заполняют межэлектродное пространство, в результате этого сопротивление снижается, и ток резко усиливается. Стабильность и чувствительность ПИД зависит от подходящего выбора скорости потока всех используемых газов (инертный газ-носитель от 30 до 50 мл/мин, водород — около 30 мл/мин, воздух — около 500 мл/мин). ПИД реагирует практически на все соединения, кроме водорода, инертных газов, кислорода, азота, оксидов азота, серы, углерода, а также воды. Этот детектор имеет широкую область линей-

ного отклика (6–7 порядков), поэтому он наиболее пригоден при определении следовых количеств вещества.

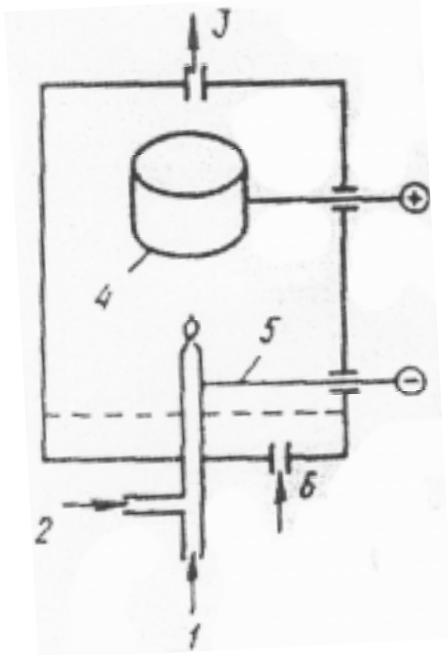


Рис. 8. Схема пламенно-ионизационного детектора (ПИД):  
1 — ввод газа из колонки; 2 — ввод водорода; 3 — вывод в атмосферу;  
4 — собирающий электрод; 5 — катод; 6 — ввод воздуха

Детектор электронного захвата представляет собой ячейку с двумя электродами (ионизационная камера), в которую поступает газ-носитель, прошедший через хроматографическую колонку (рис. 9). В камере он облучается постоянным потоком электронов, поскольку один из электродов изготовлен из материала, являющегося источником излучения. В ионизированном газе-носителе присутствуют в качестве отрицательно заряженных частиц только электроны. Материалы, захваты-

вающие электроны, уменьшают ионизационный ток детектора. Этот детектор дает отклик на соединения, содержащие галогены, фосфор, серу, нитраты, свинец, кислород; на большинство углеводородов он не реагирует.

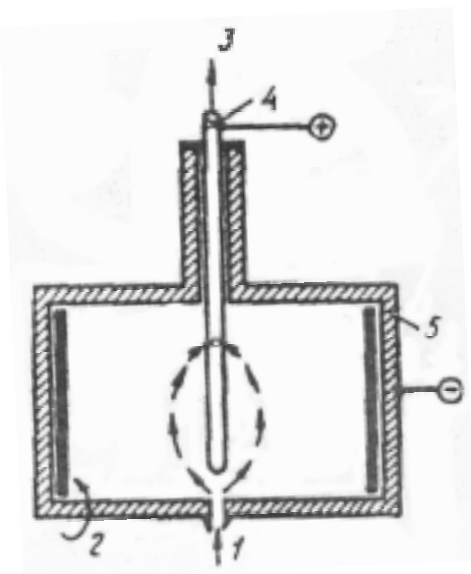


Рис. 9. Схема детектора электронного захвата:  
1 - ввод газа; 2 - источник излучения; 3 - вывод в атмосферу;  
4, 5 - электроды

Для стабильной работы хроматографической системы необходимо выполнение следующих основных условий:

- скорость потока газа-носителя должна быть строго постоянна, а свойства газа должны обеспечивать стабильную работу колонки в течение возможно более длительного времени;
- дозирующая система должна обеспечивать стабильный ввод пробы исследуемой газовой смеси строго одинакового объема;

- хроматографическая колонка должна находиться в термостате, температура в котором поддерживается с высокой точностью;
- детектор должен обладать высокой чувствительностью к наличию малых концентраций исследуемых веществ в газе-носителе.

Поток газа-носителя, включающий десорбированный компонент, проходит через детектор, сигнал которого регистрируется. Кривую зависимости сигнала детектора от объема газа-носителя, пропущенного через колонку, или от времени называют *хроматограммой* (рис. 10).

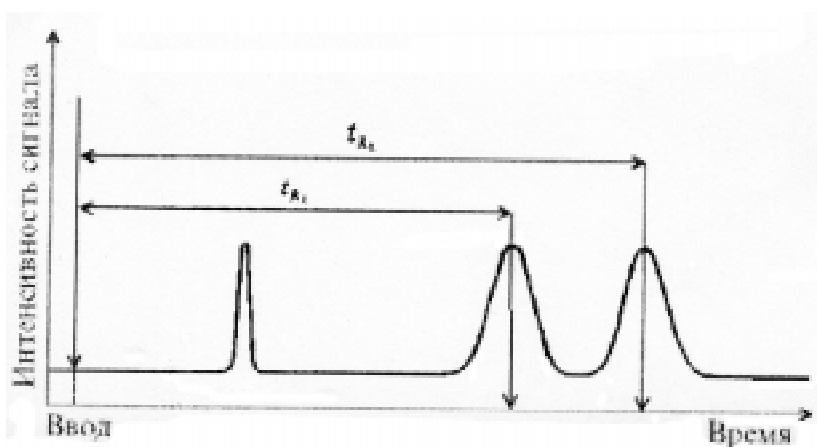


Рис. 10. Образец хроматограммы:

$t_{R1}$  и  $t_{R2}$  – время удерживания 1-го и 2-го компонентов

На хроматограмме различают следующие составные части: участок, полученный при регистрации сигнала во время выхода из колонки чистого газа-носителя; пик несорбирующегося компонента; пик сигнала во время выхода из колонки определяемого компонента. В процессе хроматографического разделения хроматограмма регистрирует последовательность элюирования зон на выходе из колонки.

В общем случае, **хроматограмма – это зависимость, характеризующая расположение хроматографических зон на слое сорбента или в потоке подвижной фазы.**

Время от момента ввода вещества в колонку до момента регистрации максимума пика называется *временем удерживания*. В оптимальных условиях время удерживания не зависит от количества введенной пробы и с учетом геометрических параметров колонки определяется строением того или иного соединения, то есть является качественной характеристикой компонентов. Количественное содержание компонента характеризует-ся величиной пика, точнее, его площадью.

При соблюдении этих и некоторых других условий хроматограммы, записанные на одной хроматографической колонке в разное время для одной и той же газовой смеси (исследуемой пробы), будут идентичны. Время выхода (прохождения колонки) для каждого вещества в такой хроматографической системе будет индивидуаль-но, и хроматограмма может использоваться для опреде-ления состава исследуемой газовой пробы. Современ-ные технологии позволяют сразу получать компьютер-ную распечатку с указанием количественного содержа-ния всех компонентов разделяемой смеси.

### **3.3. Особенности газовой хроматографии**

Особенности газовой хроматографии, несомненно, связаны с ее преимуществами по сравнению с другими физико-химическими методами экспертного исследова-ния объектов.

К достоинствам газовой хроматографии целесооб-разно отнести следующие положения:

1. *Высокая разделительная способность.* Использо-вание селективных хроматографических колонок позволя-ет разделять на отдельные компоненты и анализировать практически любые сложные смеси объектов – веществен-ных доказательств. По своим возможностям анализа мно-гокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет

конкурентов при проведении экспертных исследований. Так, ни один другой метод не в состоянии в течение одного часа проанализировать пробу горюче-смазочного материала, состоящую из нескольких сотен индивидуальных компонентов.

2. *Универсальность метода.* С помощью газовой хроматографии можно разделять широкий круг объектов — начиная от самых низкокипящих газовых и жидких смесей и заканчивая твердыми смесевыми веществами, температура кипения компонентов которых 500 °С (и выше). При этом необходимо выполнение одного условия — разделяемые вещества должны быть летучи и термически устойчивы, то есть при переводе в парообразное состояние они не должны разлагаться. Однако, анализ неустойчивых и нелетучих веществ может быть осуществлен многочисленными вариантами.

3. *Высокая чувствительность.* Для газовой хроматографии разработаны чувствительные детектирующие системы, позволяющие, как правило, определять концентрации веществ в пределах  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  мг/мл. Используя специальные приемы (концентрирование или обогащение), газохроматографическим методом можно определять микроколичества веществ с концентрациями до  $10^{-14}$  %, в частности, запаховых компонентов, содержащихся в воздухе или на сорбирующих поверхностях.

4. *Экспрессность (малое время анализа).* Продолжительность разделения смеси относительно небольшого количества компонентов равна нескольким минутам (или меньше); при разделении многокомпонентных смесей — до 1–1,5 часа. Но поскольку за это время анализируется несколько десятков или даже сотен компонентов, как, например, в горюче-смазочных материалах или в запаховых веществах, продолжительность анализа в расчете на один компонент сравнительно мала. В отдельных слу-

---

<sup>14</sup> Семенова В.А. Исследование жировых веществ в стержнях и штрихах цветных карандашей методами бумажной и тонкослойной хроматографии // Проблемы судебно-технической экспертизы документов. М.: ВНИИСЭ, 1980. С. 130–139.

чаях (определение взрывчатых или наркотических веществ) время разделения может быть уменьшено до нескольких десятков секунд.

5. *Легкость аппаратного оформления.* По сравнению с иными физико-химическими методами газовые хроматографы относительно дешевы, более надежны в эксплуатации, затраты на их установку и обслуживание невелики. Однако, для работы на них требуется специальная квалификация эксперта – химика, физика, биолога и т. п.

6. *Малый размер объекта-вещественного доказательства.* Для данного метода достаточно иметь всего несколько десятых долей миллиграмма вещества, то есть по существу это микрометод, результаты которого полностью удовлетворяют судебно-следственную практику.

7. *Высокая точность анализа.* Основными источниками ошибок газохроматографического метода могут быть: ошибки при дозировке исследуемой пробы, потери вещества в колонке за счет адсорбции или разложения, ошибки детектирующей системы, иные приборные и расчетные ошибки и т. п. Тем не менее, погрешность измерения, составляющая не более 5 % (отн.), достигается практически на любом современном газовом хроматографе. В специальных экспертизах возможно проводить хроматографические анализы с погрешностью 1–2 % (отн.).

## **4. Жидкостная хроматография**

Как известно, хроматография является процессом, с помощью которого разделяются молекулы химических веществ различных типов. В общем виде, образец смеси вводится в неподвижную фазу и вместе с подвижной фазой все компоненты сложного по составу образца перемещаются вдоль неподвижного слоя со скоростью, зависящей от величины взаимодействия индивидуальных компонентов смеси с неподвижной и подвижной фазами. Различие в величинах этих взаимодействий приводит к разности в скоростях движения компонентов через слой

неподвижной фазы, в результате достигается их разделение.

Если подвижная фаза – жидкость, то процесс называется жидкостной хроматографией. Неподвижная фаза либо помещается в колонку, либо распределяется в виде тонкого открытого слоя на подложке; неподвижная фаза может быть одновременно подложкой, как в хроматографии на бумаге.

Формально процесс хроматографического разделения здесь остается тем же, что и в газовой хроматографии. В случае жидкостной хроматографии подвижная (жидкая) фаза имеет существенно большую плотность и часто сама способна сорбироваться в неподвижной фазе, играя роль вытеснителя, или способна в той или иной степени вступать во взаимодействия с молекулами сорбатов. В силу этого сорбционная среда и сорбционные равновесия в жидкостной хроматографии существенно сложнее, чем в случае газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография имеет промежуточные варианты. В жидкостно-жидкостной хроматографии и подвижной, и неподвижной фазами служат жидкости. В жидкостно-адсорбционной хроматографии неподвижной фазой служит твердый сорбент, а неподвижной – жидкость.

Общая схема жидкостного хроматографа аналогична схеме газового хроматографа, приведенного на рис. 6. Однако, в жидкостной хроматографии вместо баллона с газом-носителем используются специальные насосные системы подачи растворителя, обеспечивающие регулируемую подачу потока растворителя. Подача исследуемой пробы в систему осуществляется через калибровочную емкость краном-дозатором или микрошприцем. Скорость хроматографического процесса можно повысить путем увеличения давления в системе до 50–100 атм.

В качестве растворителей применяют легкие углеводороды, их производные, а также смешанные растворители: гексан, диэтиловый эфир, метилацетат, бензол, толуол, метанол, этанол, уксусную кислоту и др. Выбор растворителей определяется типом используемо-

го сорбента, особенностями и составом разделяемой смеси. Общим является то, что разделяемые вещества должны растворяться в используемой подвижной фазе.

В качестве детектирующих устройств в жидкостной хроматографии часто используются проточные рефрактометры, спектрофотометры в ультрафиолетовой и видимой областях спектра поглощения. Современные детектирующие устройства в жидкостной хроматографии обеспечивают непрерывную регистрацию концентрации анализируемых веществ в вытекающем из колонки потоке на уровне  $10^{-4}$  %.

В жидкостной хроматографии длина используемых колонок меньше, чем в газовой хроматографии, и составляет не более 1 м. Частицы сорбента имеют размеры 5–10 мкм и строго регулируются по размеру. Использование сорбентов с разными функциональными группами повышает селективность хроматографического процесса. Особую проблему представляет приготовление высокоэффективных хроматографических колонок, так как заполнение колонок частицами малых размеров требует создания особых методик.

В целом эффективность колонок в жидкостной хроматографии высока и достигает величины, соответствующей ВЭТТ порядка 0,02 мм (для газовой хроматографии ВЭТТ равна 0,3–0,8 мм).

Следует указать на некоторую условность термина «неподвижная фаза», поскольку адсорбент или абсорбирующая жидкость не всегда остаются неподвижными. Они могут перемещаться в том же направлении, что и подвижная фаза (но с другой скоростью), или в противоположном.

Противопоставление различных методов хроматографии, по своей сути, лишено здравого смысла, так как они дополняют друг друга. Каждый из этих двух основных видов хроматографии имеет свою преимущественную область экспертного применения в судопроизводстве, определяемую объектами исследования. Так, определение групповой принадлежности разделяемых веществ, чаще всего, проводится методом жидкостной хроматографии, а

идентификация компонентов осуществляется газохроматографически.

В зависимости от способов оформления процесса различают как колоночную, так и плоскостную хроматографию. С практической точки зрения наиболее часто используемым на практике методом жидкостной хроматографии является хроматография в тонком слое сорбента.

#### **4.1. Основные виды жидкостной хроматографии**

##### **4.1.1. Хроматография в тонком слое**

Хроматография в тонком слое является простым и быстрым методом разделения, использующим недорогое, портативное оборудование и поэтому особенно привлекательным для большинства специальных экспертных лабораторий. Его следует применять в тех случаях, когда необходимо исследовать большое число образцов, компоненты которых легко отделимы друг от друга, например, красители паст шариковых ручек или иных средств письма, продукты выстрела и взрыва, наркотические средства и психотропные вещества<sup>14</sup>. Сложные разделения смесевых компонентов предпочтительнее проводить на колонках, в которых легче контролировать условия получения корректных хроматограмм. Однако, колоночный вариант жидкостной хроматографии возможен только при исследовании значительных количеств вещественных доказательств.

В тонкослойной хроматографии используют стеклянные, металлические или пластмассовые пластинки (подложки), покрытые тонким слоем неподвижной фазы, обычно толщиной 100–300 мкм. В принципе, в тонко-

---

<sup>14</sup> Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1989. 288 с.

слоистой хроматографии можно применять все те же неподвижные фазы, которые используются и в хроматографических колонках. Поскольку частицы адсорбента имеют очень маленькие размеры, а скорости потока низки, то полученные на подложке *пятна* (следы локализации анализируемого продукта), содержащие индивидуальный компонент, четко очерчены; это особенно важно при проведении прямого количественного анализа вещества.

Образцы, как правило, 2–10 мкл наносят с помощью микрошприца или микрокапилляра в виде 0,1–1 % -ных растворов в неполярном летучем растворителе (гексан, диэтиловый эфир, а также смесь других подобранных растворителей) на слой адсорбента вблизи основания пластинки, примерно, на 10–15 мм от нижнего среза (рис. 11). Пластинку помещают в закрытую стеклянную камеру соответствующего объема, содержащую некоторое количество определенным образом подготовленной жидкой подвижной фазы, которая перемещается вверх по слою сорбента под действием капиллярных сил. При этом компоненты образца перемещаются через слой с различными скоростями, зависящими от адсорбционных коэффициентов компонентов смеси. Проявление заканчивается удалением пластинки из камеры с последующим испарением на воздухе подвижной фазы из сорбента. Положение разделенных веществ, если они не окрашены, обычно определяют, рассматривая хроматограмму в ультрафиолетовом свете (возбуждение люминесценции) или опрыскивая ее специфическими окрашивающими реагентами, образующими при взаимодействии с бесцветным веществом окрашенное соединение.

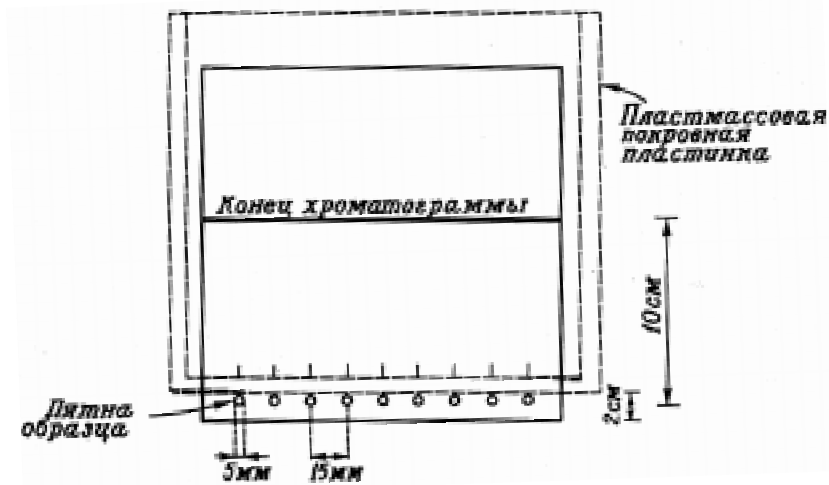


Рис. 11. Нанесение образца на пластинку

Положение пятна разделенного вещества описывается посредством измерения значения  $R_f$ :

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом от точки старта}}{\text{Расстояние, пройденное подвижной фазой от точки старта}}$$

В соответствии с определением значение  $R_f$  всех адсорбированных веществ должно быть меньше 1,00 (рис. 12). Значительное число величин  $R_f$  включено в справочники, содержащие данные по хроматографии химических соединений. Совпадение значений  $R_f$  может служить лишь качественной характеристикой исследуемых веществ.

Количественный анализ в методе тонкослойной хроматографии выполняется посредством совместного хроматографирования стандартных растворов исследуемых компонентов с изучаемым образцом (рис. 13). Количество изучаемого компонента в пятне напрямую связыва-

<sup>16</sup> Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 754-755.

ется с площадью и интенсивностью выявленного пятна; стандарты и образцы можно сравнивать визуально или измерять с помощью, например, методов спектрофотометрии, денситометрии и т. д.

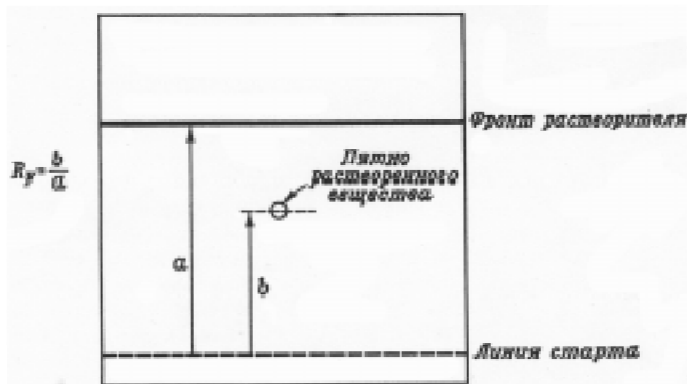


Рис. 12. Определение величины  $R_f$

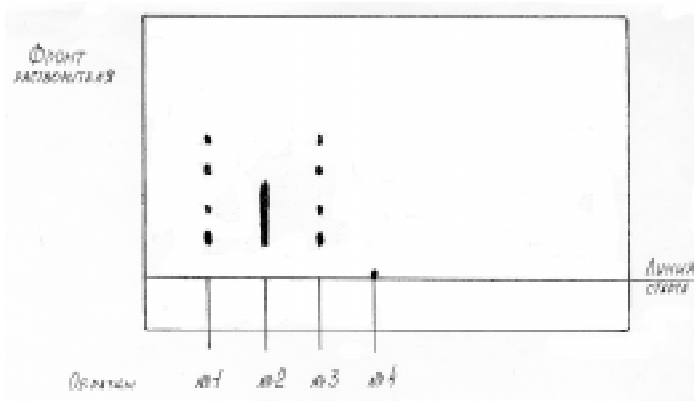


Рис. 13. Разделение смеси веществ на хроматографической пластинке

Материал пятна можно выделить (экстрагировать) из неподвижной фазы подходящим растворителем и использовать его для дальнейшего физико-химического

исследования. Неизвестные вещества идентифицируются при дополнительном использовании методов инфракрасной, ультрафиолетовой спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрологии, радиоактивационного анализа, оптических методов (молекулярная рефракция, двулучепреломление и др.)<sup>15</sup>.

#### 4.1.2. Воспроизводимость значений $R_f$

Существует комплекс факторов, влияющих на воспроизводимость значений  $R_f$ . Однако влияние негативных явлений можно существенно уменьшить. Здесь следует отметить следующее.

1. *Качество адсорбента.* Выбор сорбента определяется видом разделяемых химических соединений. Хорошая воспроизводимость может быть получена только в случае полной стандартизации адсорбентов для тонкослойной хроматографии и, предпочтительно, для одних и тех же связующих материалов.

2. *Активность адсорбента.* Значения  $R_f$  компонентов, проявляемых конкретным растворителем, могут меняться в широких пределах. Пластинки, активированные нагреванием при 110°C в течение трех минут в атмосфере с относительной влажностью 50 %, поглощают около половины общего количества влаги, адсорбированной при равновесии. Поэтому рекомендуется для установления равновесия выдерживать пластинку в тече-

---

<sup>17</sup> Москвитин Н.Н. и др. Исследования алкогольных напитков // Газожидкостная хроматография в криминалистических исследованиях: Пособие для экспертов. М.: ВНИИ МВД СССР, 1971.

ние 15 часов в закрытой емкости, содержащей насыщенный раствор бромида натрия, что соответствует стандартным условиям при 20 °С.

3. *Чистота подвижной фазы.* Для измерения точных значений  $R_f$  следует использовать растворители высокой чистоты. Присутствие небольших количеств загрязнений (примесей) может оказать существенное влияние на результаты. При применении в качестве подвижной фазы смешанных растворителей для каждого хроматографического определения следует использовать только свежую смесь, учитывая изменения в составе, вызываемые явлениями испарения или адсорбции, а также различиями в химическом взаимодействии между компонентами раствора.

4. *Влияние температуры.* Увеличение температуры окружающего воздуха на 10 °С может обусловить возрастание значения  $R_f$ , что связано с усилением испарения растворителя. Если подвижная фаза состоит из смеси растворителей, то различная их испаряемость может привести к изменению состава.

5. *Глубина слоя подвижной фазы.* На значение  $R_f$  пятна влияет расстояние между точками нанесения образца и уровнем подвижной фазы в хроматографической камере для проявления. Это особенно важно учитывать в тех случаях, когда подвижная фаза состоит из смеси растворителей различной полярности и ее элюирующая способность зависит от расстояния, пройденного жидкой фазой. В качестве стандарта принимается глубина слоя подвижной фазы на дне емкости 5 мм, а образцы наносятся на 15 мм выше нижнего уровня хроматографической пластинки.

6. *Природа фронта растворителя.* Растворитель должен обеспечивать обратимую сорбцию компонентов; он должен сорбироваться хуже определяемых соединений и не мешать обнаружению разделяемых веществ. При про-

движении подвижной фазы через слой сорбента отношение количества подвижной фазы к стационарной не является постоянным, оно меньше вблизи фронта растворителя, чем на некотором расстоянии позади него. Значения  $R_f$  при применении смешанного растворителя часто наблюдается градиент концентрации растворителя вдоль пластинки. Поэтому стандартное расстояние при проявлении принимается равным определенной величине: 100 или 200 мм.

7. *Скорость подвижной фазы.* В связи с тем, что скорость установления равновесия не является бесконечной, значение  $R_f$  для данного вещества в рассматриваемой системе фаз зависит от скорости подвижной фазы, то есть от используемого метода проявления.

8. *Размер образца.* Значение  $R_f$  не зависит от размера исследуемого образца, если только линейная емкость адсорбента (максимально допустимая масса образца, приходящаяся на 1 г сорбента) не превышена.

9. *Сложность образца.* Значения  $R_f$  разделяемых веществ зависят от наличия других растворенных веществ. Для сравнения следует приводить значения  $R_f$  чистых соединений, хроматографированных в отдельности.

10. *Точность измерения.* В случае асимметричных пятен возникают трудности с определением действительного положения центра пятна; к счастью, пятна почти всех соединений имеют симметричную форму. Расстояние, пройденное пятном (по центру) и фронтом подвижной фазы, измеряется в миллиметрах, и ошибка каждого измерения составляет не более  $\pm 1$  мм.

### **4.1.3. Бумажная хроматография**

Специфическим для этого вида жидкостной хроматографии является применение такого сорбента, как бумага из чистой целлюлозы, на волокнах которой и

---

<sup>18</sup> Бибииков В.В., Кузьмин Н.М. Экспертное исследование смазочных материалов. М.: ВНИИ МВД СССР, 1977. С. 3–9.

происходит разделение по адсорбционному механизму сложного вещества на индивидуальные компоненты. Главное требование к качеству бумаги – однородность и изотропность структуры. Существует несколько разновидностей бумажной хроматографии. Абсорбционная бумажная хроматография характеризуется тем, что используемая при исследовании бумага какой-либо предварительной обработке не подвергается. Распределительная хроматография отличается тем, что бумага предварительно пропитывается жидкостью, например, водой. В этом случае разделение компонентов анализируемого вещества обусловлено двумя жидкими фазами: той, которой пропитана бумага, и, собственно, растворителем.

Для разделения компонентов смеси на один из концов полоски бумаги марки «хроматографическая» (можно заменить некоторыми видами фильтровальной бумаги) помещается капля анализируемого вещества в условиях равновесной влажности. После испарения растворителя крайний срез бумаги с нанесенным веществом помещается в кювету, содержащую подвижную фазу. Растворитель перемещается по волокнам бумаги под действием капиллярных сил. При этом происходит разделение исследуемого вещества на отдельные зоны (пятна); компоненты, хуже сорбирующиеся на гидратированных волокнах целлюлозы, передвигаются быстрее. Состав подвижной фазы выбирается в зависимости от природы определяемых веществ. Скорость движения растворителя при заданной температуре зависит от плотности и толщины бумаги<sup>16</sup>. Разделенные компоненты проявляются опрыскиванием подсушенной на воздухе бумаги раствором химического реагента, который образует с индивидуальными веществами воспринимаемые зрительно окрашенные или флуоресцирующие в ультрафиолетовом свете пятна (зоны).

---

<sup>19</sup> Золотаревская И.А. Современное состояние и перспектива развития криминалистической экспертизы нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов // Современное состояние и перспективы развития новых видов судебной экспертизы. М.: ВНИИСЭ, 1987. С. 19–22.

<sup>20</sup> Семкин Е.П., Савенко В.Г. Количественный анализ наркотиков растительного происхождения. М.: ВНИИ МВД СССР, 1987. С. 12–14.

По направлению движения растворителя относительно образца бумаги различают восходящую, нисходящую, горизонтальную хроматографию. В первом случае нижний срез бумаги с нанесенным образцом опускается в растворитель, который поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил. Во втором – растворитель протекает через слой бумаги сверху вниз под действием как капиллярных, так и гравитационных сил. В третьем случае растворитель перемещается по листу бумаги, находящемуся в горизонтальном положении.

К достоинствам бумажной хроматографии относится достаточно высокая чувствительность, относительная простота проведения эксперимента, возможность исследования микроколичеств объектов – вещественных доказательств. Однако этот метод менее точен, чем тонкослойная хроматография, так как величина  $R_f$  зависит от качества используемой бумаги и не всегда может быть строго установлена для какого-либо конкретного компонента. Поэтому бумажная хроматография имеет значение для экспертной практики, прежде всего, как способ качественного анализа (диагностики) веществ. Чаще всего, метод используется при исследовании продуктов биологического происхождения (например, определение метаболитов сильнодействующих фармацевтических препаратов или психотропных веществ в крови человека или выдыхаемом им воздухе), для установления времени нахождения данных препаратов в организме, при анализе наркотических средств расти-

---

<sup>21</sup> Воронков Ю.М., Кравчина Т.С., Тарусин А.Д. Современное состояние и перспективы развития экспертного исследования малых количеств лекарственных средств // Современное состояние и перспективы развития новых видов судебной экспертизы. М.: ВНИИСЭ, 1987. С. 32–36.

<sup>22</sup> Воронков Ю.М., Трофименко Г.А. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование транквилизаторов-производных бензодиазепина // Экспертная техника. М.: ВНИИСЭ, 1981. Вып. 75. С. 45–58.

<sup>23</sup> Митрука Б.М. Применение газовой хроматографии в микробиологии и медицине. М.: Медицина, 1978. С. 72–90.

<sup>24</sup> Эйхенбаум И.Г., Короткина Л.Г., Борисова В.В. Криминалистическое исследование спиртосодержащих жидкостей домашнего изготовления (самогоны, браги): Методическое пособие. М.: ВНИИСЭ, 1981. С. 1–26.

тельного происхождения (производные конопли и опийного мака), при определении следовых количеств каннабиноидов и алкалоидов в выделениях человека.

---

<sup>25</sup> Москвитин Н.Н. и др. Исследование алкогольных напитков // Газо-жидкостная хроматография в криминалистических исследованиях: Пособие для экспертов. М.: ВНИИ МВД СССР, 1971.

<sup>26</sup> Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. М.: Медицина, 1975. С. 98.

## Глава 2

### ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В СПЕЦИАЛЬНЫХ ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

---

#### 1. Особенности исследования объектов с помощью газовой хроматографии

В судопроизводстве методом газовой хроматографии исследуются, в основном, такие объекты-вещественные доказательства как моторные топлива и горюче-смазочные материалы, спиртосодержащие и ядовитые жидкости, наркотические средства и психотропные вещества, фармацевтические препараты, широкий круг пищевых продуктов и промышленных товаров, летучие компоненты полимерных материалов, синтетических тканей, резино-технических изделий и т. п.<sup>17</sup>

*Горюче-смазочные материалы.* Достаточно эффективно применение газовой хроматографии при исследовании состава бензинов и керосинов. По соотношению содержания ароматических углеводородов (бензола, толуола, *p*-ксилола и др.) может быть сделан вывод о принадлежности изучаемых образцов к определенному виду, марке товарного продукта. Данным методом определяется также октановое число бензина с целью установления факта его фальсификации.

Методом капиллярной хроматографии можно дифференцировать смазочные масла, изготовленные на основе нефтепродуктов (рис. 14). Дифференцирующим признаком при этом является относительное содержание

---

<sup>17</sup> Беляева Л.Д., Пучков В.А. Определение содержания органических кислот в табачных изделиях // Экспертная техника. М.: ВНИИСЭ, 1974. Вып. 46. С. 51-69.

<sup>18</sup> Курко В.И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1965. 165 с.

предельных углеводородов парафинового ряда с числом атомов углерода от 17 до 22, а также количественное соотношение таких углеводородов как фитан и пристан – присадки к низкозастывающим дизельным топливам и смазочным маслам – парафины нормального строения с числом углеродных атомов 17 и 18.

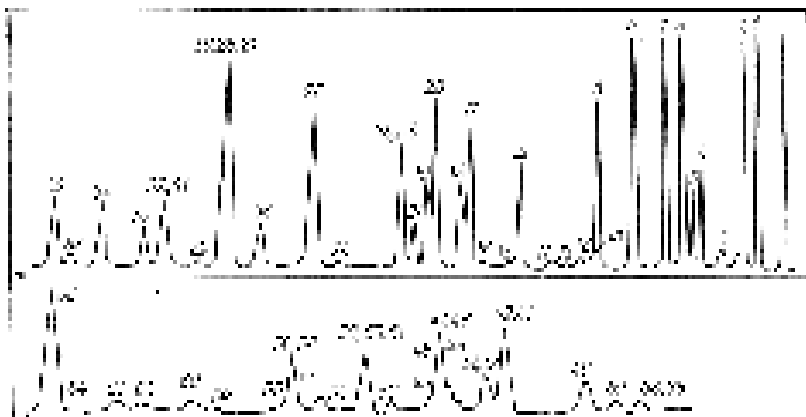


рис. 64 Хроматограмма фракционной пробы № 1 (с 100° до 170°), полученная на колонке длиной 70 см с диаметром 1 мм 10/100:

17 — гептандекан, 18 — октандекан, 19 — нонандекан, 20 — декандекан, 21 — тридекан, 22 — тетрадекан, 23 — пентадекан, 24 — гексакандекан, 25 — гептандекан, 26 — октандекан, 27 — нонандекан, 28 — декандекан, 29 — тридекан, 30 — тетрадекан, 31 — пентадекан, 32 — гексакандекан, 33 — гептандекан, 34 — октандекан, 35 — нонандекан, 36 — декандекан, 37 — тридекан, 38 — тетрадекан, 39 — пентадекан, 40 — гексакандекан, 41 — гептандекан, 42 — октандекан, 43 — нонандекан, 44 — декандекан, 45 — тридекан, 46 — тетрадекан, 47 — пентадекан, 48 — гексакандекан, 49 — гептандекан, 50 — октандекан, 51 — нонандекан, 52 — декандекан, 53 — тридекан, 54 — тетрадекан, 55 — пентадекан, 56 — гексакандекан, 57 — гептандекан, 58 — октандекан, 59 — нонандекан, 60 — декандекан, 61 — тридекан, 62 — тетрадекан, 63 — пентадекан, 64 — гексакандекан, 65 — гептандекан, 66 — октандекан, 67 — нонандекан, 68 — декандекан, 69 — тридекан, 70 — тетрадекан, 71 — пентадекан, 72 — гексакандекан, 73 — гептандекан, 74 — октандекан, 75 — нонандекан, 76 — декандекан, 77 — тридекан, 78 — тетрадекан, 79 — пентадекан, 80 — гексакандекан, 81 — гептандекан, 82 — октандекан, 83 — нонандекан, 84 — декандекан, 85 — тридекан, 86 — тетрадекан, 87 — пентадекан, 88 — гексакандекан, 89 — гептандекан, 90 — октандекан, 91 — нонандекан, 92 — декандекан, 93 — тридекан, 94 — тетрадекан, 95 — пентадекан, 96 — гексакандекан, 97 — гептандекан, 98 — октандекан, 99 — нонандекан, 100 — декандекан.

<sup>29</sup> Яковлев В.С., Куликовская Т.С., Крапивкин Б.А. Определение фальсификации шоколада с помощью капиллярной газовой хроматографии // Экономика и производство. Журнал депонированных рукописей. 2000. № 9.

<sup>30</sup> Собко Г.К. Дифференциация некоторых видов животных жиров методом капиллярной хроматографии. М.: ВНИИСЭ, 1976. С. 1–29.

Поскольку состав смазочных масел напрямую зависит от исходного сырья, надежные результаты можно получить только при сравнении двух образцов масел одной и той же марки и выпущенных одним предприятием-изготовителем. Сходство по углеводородному составу образцов масла дает основание для проведения дальнейшего анализа иными инструментальными физико-химическими методами, а отличие – для категорического вывода о их различной групповой принадлежности.

В случаях проведения сравнительного исследования представленных образцов, специалист, не имея возможности идентифицировать на хроматограмме пик каждого вещества, ограничивается лишь выявлением сходства или различия полученных хроматограмм.

Результаты изучения следовых (остаточных) количеств нефтепродуктов, обнаруживаемых, например, в местах возникновения пожаров, используются для установления характера криминального события и причастных к нему лиц. При экспертном исследовании, зачастую, возникают затруднения в оценке экспериментальных данных о составе исследуемой субстанции, так как в условиях происхождения нефтепродукты претерпевают существенные изменения, загрязняются веществами предметов-носителей и продуктами их горения<sup>18</sup>.

При испарении и горении нефтепродукты изменяют свой фракционный групповой и индивидуальный углеводородный состав. У каждого из них (бензина, керосина, дизельного топлива) – своя динамика изменения состава во времени. Остатки нефтепродуктов, после испарения или выкипания легколетучих (низкомолекулярных) углеводородов, различны по своему строению. Это позволяет устанавливать вид горюче-смазочного материала, использованного, к примеру, для поджога, путем изучения веществ, экстрагированных из фрагментов сторевших или не полностью сторевших материалов (текстильные ткани, элементы одежды, изделия из

---

<sup>31</sup> Златкис А., Пул К. Анализ микропримесей летучих веществ в окружающей среде // Прикладная хроматография. М.: Наука, 1984. С. 202–213.

древесины, отдельные предметы домашней обстановки и т. п.), из почвенных объектов, частей автотранспортных средств. В некоторых случаях значительно эффективнее исследовать газовую фазу, содержащуюся в объектах, извлеченных из очага возгорания. При работе с микроколичествами нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов, особенно с легковоспламеняющимися продуктами, обнаруженными на различных объектах-носителях, большое значение имеет стадия концентрирования экстрактов. Следует иметь в виду, что при этом происходит не только улетучивание части углеводородов, но и смолообразование за счет процесса автоокисления<sup>19</sup>.

Газохроматографический метод применяется для исследования *наркотических средств и психотропных веществ*. При этом качественно и количественно определяется, например, тетрагидроканнабинол, входящий в состав продуктов, незаконно изготовленных из конопли (марихуана, гашиш, гашишное масло), а также сопутствующие ему каннабинол и каннабидиол. Эта группа веществ определяется на капиллярных колонках после экстракции их из анализируемых проб.

При экспертизе наркотических средств вместе с основными компонентами определяются и так называемые минорные компоненты, содержащиеся в исходном сырье (конопле). Они имеют большое доказательственное значение при сравнительном исследовании наркотиков кустарного производства с целью установления их принадлежности единой массе или одному источнику (региону) произрастания конопли<sup>20</sup>.

Подобным образом исследуются наркотические препараты, получаемые из опийного или масличного мака: опиоидные алкалоиды — морфин, кодеин, папаверин, наркотин и др. Количественное содержание указанных алкалоидов и их соотношение варьируется в зависимости от геоэкологических условий произрастания мака.

В ходе экспертного исследования наркотиков возможно получить ответы на следующие вопросы:

- является ли изъятое вещество наркотическим средством? Если да, то к какому виду оно относится?
- каково количественное содержание наркотического начала в представленном на исследование объекте?
- одинаковы ли по химическому составу представленные на исследование вещества?

Наркотические средства и сильнодействующие фармацевтические препараты поступают на экспертизу, как правило, в малых количествах и в виде смесей неопределенного состава, зачастую, в совокупности с различного рода суррогатными спиртосодержащими жидкостями<sup>21</sup>. Такие исследования выполняются с помощью метода хромато-масс-спектрометрии, который позволяет не только дифференцировать вещества внутри группы, но также использовать информацию о молекулярной массе компонентов для их идентификации<sup>22</sup>.

Методом газовой хроматографии анализируются *спиртосодержащие напитки* (рис. 15). В них определяется наличие и количество микропримесей для установления типа, вида напитка, принадлежности к одной партии выпуска, факта его фальсификации<sup>23</sup>.

При анализе напитков учитывается содержание в них сахаров, которые перед хроматографированием переводятся в летучие эфиры. Например, натуральные столовые и игристые вина различаются содержанием этилацетата, а сухие и полусладкие — содержанием высших спиртов. Виноградные десертные вина отличаются от плодово-ягодных тоже по содержанию высших спиртов. В коньяке высших спиртов этилацетата в 2–3 раза больше, чем в водке. Микропримеси позволяют отличить водку, изготовленную промышленным спосо-

<sup>22</sup> Алтуева С.А. К вопросу о возможностях дифференциации чернил для фломастеров // Криминалистическая и судебная экспертиза. Киев: Вища школа, 1985. Вып. 31. С. 76–80.

<sup>23</sup> Кисин М.В. и др. Применение хроматографии в тонких слоях при исследовании вещественных доказательств. М.: ВНИИ МВД СССР, 1973. 92 с.

<sup>24</sup> Обобщение экспертной практики криминалистического исследования нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. Обзорная информация. М.: ВНИИСЭ, 1985. Вып. 4. С. 18–22.

бом, от разбавленного водой спирта, а также от самогонна, в котором, как правило, более высокое содержание метанола и высших спиртов<sup>24</sup>. Наличие выявленных микропримесей позволяет отнести исследуемый напиток к определенному типу продукта, а также установить факт его фальсификации<sup>25</sup>.

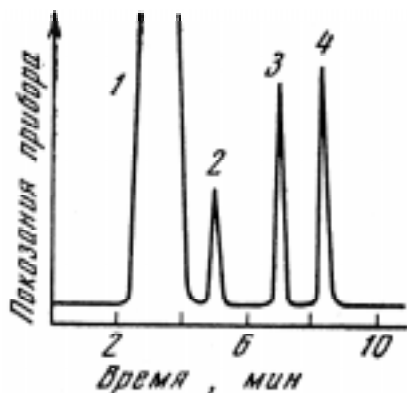


Рис. 15. Образец хроматограммы спиртосодержащей жидкости:  
1 – вода; 2 – метанол; 3 – этанол; 4 – изопропанол

Идентификация этилового и других спиртов, наркотических средств, психотропных препаратов, ядовитых и сильнодействующих веществ в крови и моче человека производится по времени удерживания алкилнитритов хроматографической колонкой (неподвижная фаза – триэтиленгликоль; температура колонки – 75 °С; газ-носитель – очищенный азот), которое исчисляется от момента введения вещества в колонку до появления максимума пика на хроматограмме. Методика позволяет, в частности, одновременно вести исследование

<sup>35</sup> Семкин Е.П., Бутрименко Г.Г., Вуров О.Н., Кузьмин Н.М. Криминалистическое исследование гашиша. М.: ВНИИ МВД СССР, 1975. С. 1–29.

<sup>36</sup> Семкин Е.П., Савенко В.Г. Количественный анализ наркотиков растительного происхождения. М.: ВНИИ МВД СССР, 1987. С. 20–34.

<sup>37</sup> Посильский О.А., Марченко О.В. Методика исследования кустарных препаратов из эфедрина, псевдоэфедрина и норэфедрина // Криминалистика и судебная экспертиза. Киев: Министерство юстиции Украины, 2003. С. 131–138.

группы спиртов с числом углеродных атомов от  $C_1$  до  $C_5$ , разделять их, идентифицировать и анализировать<sup>26</sup>. Чувствительность для метилового, этилового, пропиловых и бутиловых спиртов составляет не менее 0,01 %.

С помощью газовой хроматографии в ряде случаев исследуются *табачные изделия*. В табаке, прошедшем полный цикл технологической обработки (ферментацию), определяются никотин и сопутствующие ему алкалоиды – норникотин, анабазин, анатабин. В экстрактах табака можно установить до 20 различных алкалоидов. Относительное содержание никотина и алкалоидов зависит от вида табака, геоэкологических условий его произрастания, условий ферментации и других факторов. В табачных изделиях, изготавливаемых из смеси различного вида табаков, содержание никотина указывает на товарную сортность изделия. Некоторый разброс в содержании никотина наблюдается в конкретных изделиях, произведенных различными фабриками либо одной фабрикой, но в разные периоды времени. Таким образом, сравнительное исследование табачных изделий позволяет по количественному содержанию никотина установить их принадлежность к группе малого объема.

Поскольку в составе табаков имеются органические кислоты – щавелевая, яблочная, лимонная и т. п., суммарное значение которых варьируется в пределах 9–16 %, – определение их количественного содержания также осуществляется методом газовой хроматографии. При этом появляется принципиальная возможность диффе-

---

<sup>28</sup> Борисов В.Н., Пашков Г.Н., Исламов Т.Х. Тонкослойная хроматография при исследовании некоторых наркотических и сильнодействующих веществ // Актуальные проблемы судебных экспертиз. М.: ВНИИСЭ, 1988. С. 78–87.

<sup>29</sup> Исламов Т.Х., Борисов В.Н., Абдуллаева М.У. Криминалистическое исследование фармацевтических препаратов снотворного действия методом тонкослойной хроматографии // Экспертная практика и новые методы исследования. М.: ВНИИСЭ, 1985. С. 1–13.

<sup>40</sup> Godoun L. Differentiation and Identification of Writing Inks By Chromatographic Analysis. (ASQDE, Rochester New York, 1951) // Судебно-техническая экспертиза документов в США. М.: ВНИИСЭ, 1978. № 4. С. 10.

ренциации табачных изделий по содержанию в них карбоновых кислот<sup>27</sup>.

Газовая хроматография незаменима при экспертном контроле качества *пищевых продуктов и исходного сырья*. Для оценки канцерогенной безопасности продуктов питания в них выявляют пищевые добавки (консерванты, антиоксиданты, красители и др.), определяют свежесть продуктов, устанавливают ранние стадии порчи и допустимые сроки хранения. В продуктах определяют также загрязняющие вещества (пестициды, микотоксины, нитраты, нитриты и др.); загрязнение пищевых продуктов возможно и вследствие проникновения вредных веществ из синтетических материалов упаковки<sup>28</sup>. Отдельная область применения газовой хроматографии — анализ состава ароматических пищевых добавок, придающих запаху и вкусу продукта неповторимую индивидуальность.

К примеру, необходимость исследования шоколадных изделий на подлинность является, в настоящее время, актуальной задачей. Представленные на потребительском рынке аналоги шоколада не имеют в своем составе какао тертого и какао-масла (основные компоненты натурального шоколада) и, в лучшем случае, изготовлены на основе дешевых заменителей какао-масла и какао порошка. Одним из достоверных показателей, характеризующих подлинность шоколада, может являться его жирнокислотный состав. Анализ жирно-

---

<sup>41</sup> MacDonell H.L. Characterisation of Fountain Pen Inks By Porous Class Chromatography And Electrophoresis. ICLCPS. Vol. 53. №4, 1962 // Судебно-техническая экспертиза документов в США. М.: ВНИИСЭ, 1978. №4. С. 12.

<sup>42</sup> Пал Баркани. Об исследовании веществ чернил с применением метода тонкослойной хроматографии. // *Kriminalisztikai tanulmányok*. 7. Budapest, 1969; Лисиченко В.К. Некоторые проблемные вопросы технико-криминалистического идентификационного исследования материалов письма // *Криминалистика и судебная экспертиза*. Киев: Вища школа, 1977. Вып. 15. С. 104–108.

<sup>43</sup> Барденштейн С.В. Хроматографический метод анализа чернил и чернильных штрихов // *Практика криминалистической экспертизы*. М.: Госюриздат, 1961. Вып. 1–2. С. 48–49.

<sup>44</sup> Паршиков Ю.И. и др. Криминалистическое исследование чернил. М.: ВНИИ МВД СССР, 1971. С. 42–46.

кислотного состава какао-масла и заменителей проводится на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой. Показателем, идентифицирующим какао-масло, является наличие в определенном соотношении пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислоты. Практически все заменители не соответствуют этому требованию. Сравнительный анализ хроматограмм позволяет определить коррелирующие соотношения жирных кислот и идентифицировать исходные компоненты, используемые для производства заменителей какао-масла <sup>29</sup>.

В ряде судебных экспертиз пищевых продуктов особый интерес представляет не столько количественное содержание основных или сопутствующих компонентов в исследуемом объекте-вещественном доказательстве, сколько наличие посторонних микропримесей (загрязнений), позволяющих давать заключение об источнике происхождения продукта, условиях его хранения, характере упаковки, способах транспортировки и механизме сбыта товара <sup>30</sup>.

## 1.1. Пиролитическая газовая хроматография

Пиролитическая хроматография является надежным методом исследования химического состава *текстильных искусственных и синтетических тканей*, позволяющая определять вид волокон, содержание различных волокон в тканых изделиях, а также дифференцировать волокна одного и того же вида по наличию и соотношению микропримесей. Волокна, образующие одинаковые по <sup>45</sup>качественному составу продукты пиролитиза, можно

<sup>45</sup> Соколов С.И. Судебно-химическое исследование вещественных доказательств. М.: Медицина, 1964. С.65–66.

<sup>46</sup> Судебно-техническая экспертиза документов / Под ред. А.А. Гусева, Т.И. Сафроненко и др. М.: ВНИИСЭ, 1978. Вып. 2. С. 59–63.

<sup>47</sup> Пучков В.А., Мазаева Т.М. Хроматографический анализ некоторых групп кислотных красителей для шерсти // Экспертная техника. М.: ВНИИСЭ. 1974. Вып. 46. С. 61–70.

<sup>48</sup> Лабораторные и специальные методы исследования в судебной медицине / Под ред. В.И. Пашковой, В.В. Томилина. М.: Медицина, 1975. С. 152.

<sup>49</sup> Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. М.: Медицина, 1975. С. 232.

дифференцировать с помощью хроматографии по количественному содержанию доминирующих компонентов (например, вискозные волокна, волокна на основе эфиров целлюлозы, ацетатные волокна, полиамиды, полиакрилонитрилы и др.).

Данный метод эффективен при исследовании *нефтепродуктов* тех видов, которые вследствие высокой температуры кипения невозможно хроматографировать в стандартных условиях (тяжелые фракции нефти – мазут, смазочные масла). Продукты пиролиза, зачастую, близки по качественному составу, но по количественному содержанию отдельных углеводородных фракций они значительно отличаются. По этому признаку можно с достаточной надежностью устанавливать групповую принадлежность исследуемого нефтепродукта <sup>31</sup>.

Рассматриваемая методика хорошо зарекомендовала себя при дифференциации *паст шариковых ручек*, в том числе, сходных по цвету и оттенку. Основными продуктами пиролиза любого вида паст являются гептан, изоктан, толуол, *n*-ксилол, стирол; всего же на хроматограммах можно наблюдать до 50 пиков, присущих самым различным химическим соединениям. И если по качественному составу они близки для большинства отечественных паст, то основные продукты пиролиза различаются количественным содержанием фрагментов изучаемых компонентов.

Пиролитическую газовую хроматографию широко применяют для исследования *взрывчатых веществ и порохов*. При анализе пирохроматограмм было установлено, что каждому из таких взрывчатых веществ, как тротил, тетрил, гексаген и иных веществ, а также бездымным порохам присуща индивидуальная комбинация основных

пиков. На этом основании дается экспертное заключение о групповой принадлежности взрывчатых веществ или порохов.

Метод пирохроматографии нередко применяется для исследования *резино-технических изделий*. В качестве таких объектов в следственной практике встречаются следы-отслоения в виде микроколичеств резиновых частей транспортных средств (шин автомобилей, бамперов и т. п.). Данный метод оправдывает себя при установлении типа каучука (основы большинства резино-технических изделий) или смеси каучуков в однородных образцах резин. Путем сравнительного анализа исследуемых образцов резины и технической резины с известными каучуковыми основами можно установить конкретную марку промышленного изделия.

Продукты пиролиза *высокомолекулярных соединений* (синтетические полимеры, каучуки, различные смолы) близки по качественному составу, но значительно различаются по количественному содержанию отдельных компонентов. По данному признаку возможно с высокой достоверностью устанавливать принадлежность исследуемого высокомолекулярного соединения к конкретному объему и источнику происхождения.

## **2. Особенности исследования объектов с помощью жидкостной хроматографии**

В специальных экспертных исследованиях вещественных доказательств широкое применение получили две разновидности жидкостной хроматографии: хроматография в тонких слоях сорбента (тонкослойная хроматография) и хроматография на бумаге (бумажная хроматография).

---

<sup>50</sup> Другов Ю.С. и др. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. С. 107–123.

## 2.1. Тонкослойная хроматография

Данный метод позволяет определять класс, марку красителя, а также дифференцировать одноцветные штрихи паст шариковых ручек и чернил для фломастеров. Красители паст и чернил имеют смесевой состав, включающий технологические примеси и иные компоненты. В процессе сравнительного исследования принимается во внимание: количество выявленных пятен в слое сорбента и их окраска, форма пятна, цвет люминесценции в ультрафиолетовых лучах и его интенсивность, определяется относительная величина пробега, производится сравнение данной хроматограммы с хроматограммами паст известного состава, изготовленных в условиях аналогичного производства. Обнаружение признаков различия делают ненужным применение других, более сложных инструментальных исследований. Метод позволяет дифференцировать одноцветные штрихи, определять класс, марку красителя<sup>32</sup>. Чувствительность метода при установлении марки красителя – 0,000001 грамма образца пасты, что соответствует штриху на бумаге, протяженностью не более 1 мм<sup>33</sup>.

Задачами исследования красителей текстильных материалов являются следующие:

- разделение красителей, применяемых при смесевом крашении,
- выделение красителя в химически чистом виде для анализа его другими методами,
- выявление технологических примесей в изучаемом красителе,
- установление конкретной марки красителя,
- установление принадлежности к одной марке красителей двух и более текстильных изделий.

Ввиду чрезвычайно большого числа классов и групп промышленных красителей, огромного количества марок, возникает необходимость использования для их анализа несколько сотен различных систем раствори-

телей, что явно не удовлетворяет потребности экспертной практики.

*Нефтепродукты и горюче-смазочные материалы.* Методом тонкослойной хроматографии устанавливается принадлежность исследуемого вещества к нефтепродуктам, делается вывод об отнесении обнаруженных образцов нефтепродуктов к определенной группе, обусловленной государственными промышленными стандартами, выявляются технологические добавки (присадки, красители и др.), а также примеси, попавшие в нефтепродукты в процессе их хранения или транспортировки<sup>34</sup>.

Пятна на хроматограмме различных нефтепродуктов могут различаться цветом в результате их соответствующего проявления. Так, после обработки 20 %-ным раствором пятихлористой сурьмы в четыреххлористом углероде хроматограмма бензина АИ-95 имеет пятна, окрашенные в синий цвет, в то время, как на хроматограмме бензина А-76 – в оливковый и коричневый цвета. В смазочные масла, используемые при эксплуатации автомобилей, входят присадки, придающие маслам антиокислительные, моющие, противовспенивающие и другие рабочие свойства. Выявление тех или иных присадок позволяет устанавливать групповую принадлежность смазочных масел.

Экспертиза *наркотических средств*, изготовленных из конопли, позволяет оперативно и с высокой точностью выявить каннабиноиды<sup>35</sup>. Практика показала, что наиболее распространенной системой растворителей следует считать петролейный эфир – диэтиловый эфир (4:1); хорошо «работает» система гексан – диэтиловый эфир (4:1)<sup>36</sup>. Проявляющим реагентом на каннабиноиды является раствор красителя «Прочный голубой В», который образует

соединение розового цвета при взаимодействии с каннабинолом, фиолетового – с тетрагидроканнабинолом и оранжевого (желтого) – с каннабидиолом. Определяемый минимум каннабиноидов –  $10^{-9}$ ; такое количество наркотического начала может содержаться в единичной растительной частице размером не более 5 мм.

Опийные алкалоиды определяются путем изучения хроматограммы в ультрафиолетовых лучах (по цвету люминесценции пятен), а также обработки хроматограммы парами йода и реактивом Драгендорфа (раствор иодистого висмута в присутствии иодистого калия).

Детально разработана методика исследования кустарных препаратов из эфедрина в остаточных количествах с помощью тонкослойной хроматографии. Здесь используется система растворителей, широко применяемых при исследовании опийных алкалоидов, а именно: бензол(гексан) – этанол – триэтиламин (диэтиламин) 9:1:1<sup>37</sup>.

Вид *фармацевтических препаратов* (анальгетики, транквилизаторы, седативные вещества и др.) определяется в процессе химико-токсикологических исследований по окраске пятна на хроматограмме, возникшей в результате воздействия на него специфического реактива. Так, седуксен и ноксирон диагностируются по пятнам оранжевого цвета после обработки реактивом Драгендорфа<sup>38</sup>. При экспертизе малых количеств фармпрепаратов в многообъектных смесевых формах используется так называемая двумерная тонкослойная хроматография<sup>39</sup>.

*Пищевые продукты.* Определение природы растительных масел: подсолнечного, соевого, горчичного, пальмоядрового, тунгового, льняного, хлопкового, оливкового и т. д. производится путем обработки полученных на хроматограмме пятен парами йода, 10 %-ным спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты с предварительным исследованием в ультрафиолетовых лучах. Масла разных видов отличаются числом пятен-фракций и величиной относительного пробега. Горчичное, соевое, тунговое масла образуют на хроматограмме 3 фракции, льня-

ное – 5, оливковое, хлопковое, пальмоядровое – 6, подсолнечное – 7, касторовое – 8.

## **2.2. Бумажная хроматография**

По имеющимся в специальной литературе сведениям, начиная с 50-х годов двадцатого века, бумажная хроматография получила широкое распространение в экспертной практике для установления *компонентов чернил* с целью проведения сравнительного исследования последних. Одним из первых занялся выяснением возможностей этого метода американский эксперт Л. Годоун<sup>40</sup>. В 1951 году он представил в Американское общество по исследованию оспариваемых документов статью «Дифференциация и идентификация путем хроматографического анализа записей, выполненных чернилами». В ней указывалось на преимущества метода бумажной хроматографии – возможность разделения компонентов чернил даже в тех случаях, когда они находились на объектах в незначительных количествах (сухой остаток чернил на кончиках перьев перьевых ручек или авторучек), наглядность результата и простота эксперимента.

В опубликованных работах того времени приводится методика разделения лишь таких компонентов как красители чернил. Так, в одной из работ Г. МакДонелл детально описал сущность метода хроматографии на бумаге; там же приведены характеристики пятидесяти видов чернил для авторучек, полученные этим методом<sup>41</sup>. Однако, со середины 60-х годов предпочтение при исследовании водорастворимых бытовых и специальных чернил, а также красителей, применяемых для

печатей, штампов и штемпелей отдается методу тонко-  
слойной хроматографии<sup>42</sup>.

*Красители чернил и волокнистых материалов.* В Советском Союзе интенсивно внедрялись в практику судебной экспертизы методы бумажной хроматографии<sup>43</sup>. При исследовании чернильного штриха площадью 1 мм<sup>2</sup> проводилось выделение и дифференциация не только красящих веществ, но и сопутствующих им технологических (загустители, антисептики, клеи и т. п.) компонентов, а также иных случайных примесей<sup>44</sup>. Разделение красителей производится, в том числе, в нанесенной на хроматографическую бумагу капле растворенного вещества; пятно, помещенное в центре бумажного листа, размывается по концентрическим окружностям (радиальная хроматография)<sup>45</sup>.

К методу бумажной восходящей хроматографии отечественные эксперты обращались при анализе проклеивающих и красящих веществ бумаги<sup>46</sup>; а также с целью дифференциации кислотных красителей тканых волокнистых материалов растительного и животного происхождения<sup>47</sup>. Сложные смеси красителей лучше всего разделяются способом двумерной хроматограммы; сначала развивают хроматограмму в одном направлении, затем бумага высушивается и растворитель перемещается в перпендикулярном к первому направлению.

*Продукты выстрела.* Методом бумажной хроматографии выявляются основные металлы в пояске обтирания. Для этого полоску хроматографической бумаги обрабатывают смесью (1:1) насыщенного спиртового раствора рубеоноводородной кислоты и насыщенного водного раствора родизоната натрия. Под воздействием проявителя на бумаге появляются цветные полосы: розового (красного) цвета при наличии следов свинца, зеленого

(темно-зеленого) цвета – при наличии меди, сине-фиолетового – при наличии никеля <sup>48</sup>.

*Ядовитые и сильнодействующие вещества.* Бумажная хроматография применяется в химико-токсикологических исследованиях для выделения и идентификации растительных алкалоидов из объектов биологического происхождения, сильнодействующих синтетических фармацевтических препаратов и наркотикосодержащих лекарственных форм, пестицидов и ядохимикатов в пищевых продуктах, почве и воде <sup>49</sup>.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

---

Хроматография представляет собой специальный физико-химический метод разделения сложных по составу объектов-вещественных доказательств и идентификации компонентов. Простота, эффективность, надежность и универсальность хроматографии предопределили широкое использование ее в следственно-судебной практике по уголовным и гражданским делам.

Несомненным достоинством хроматографии является то, что за малый промежуток времени предоставляется возможность записать достаточно большой объем информации и оперативно обработать результаты анализа. Однако этот метод сопряжен с изменением внутренней структуры и состава вещественного доказательства. Поэтому в экспертной практике хроматографию рекомендуется использовать после иных, неразрушающих методов исследования, обеспечивающих сохранность объекта.

Диапазон применения методов хроматографического разделения огромен. Современные технологические решения позволяют создавать портативные хроматографы, эксплуатационные параметры которых – чувствительность и селективность – делают возможным их использование в полевых условиях для поиска и экспресс-анализа сверхмалых количеств взрывчатых веществ, в том числе, на объектах-носителях, где предполагается наличие остатков взрывчатых веществ или продуктов их разложения. Так, оригинальная поликапиллярная колонка для газовой хроматографии длиной всего 220 мм позволяет за две-три минуты обнаружить и идентифицировать следовые количества паров взрывчатых веществ (рис. 16). В целях идентификации взрывчатых веществ применяется детектор электронного захвата, обладающий повышенной чувствительностью к нитропроизводным углеводородам; ведь именно к данному классу соединений относится большинство взрывчатых веществ. Применяемая техника обеспечивает по сравнению с другими аналитическими

приборами подобного класса низкое и автономное энергопотребление, небольшие габариты и массу.

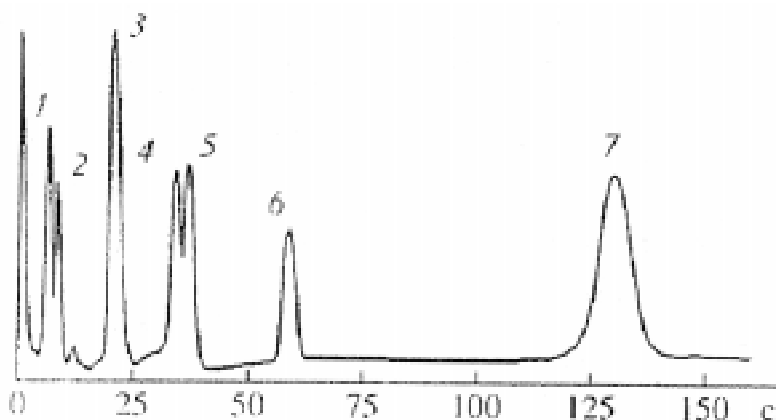


Рис. 16. Образец хроматограммы экспрессного анализа паров взрывчатых веществ на поликапиллярной колонке:

- 1 - 2,6-динитротолуол; 2 - 2,4-динитротолуол;
- 3 - 2,4,6-тринитротолуол; 4 - 3,4,5-тринитротолуол;
- 5 - 2,3,4-тринитротолуол; 6 - гексоген; 7 - тетрил

Газохроматографический метод все чаще используется в борьбе с экологическими преступлениями. Сейчас выполняются экспертные исследования загрязненных участков почв, почвенных вод и атмосферных выбросов промышленных комплексов, акваторий портов и прибрежных морских зон<sup>50</sup>. Цель исследований — выявление источника загрязнения, например, конкретной нефтебазы или морского (речного) судна, предприятия или терминала, которые являются ответственными за нанесенный окружающей природе ущерб.

Разработана и успешно эксплуатируется хроматографическая аппаратура для космических исследований: с помощью компактных хроматографов, находящихся в космических аппаратах, получены данные о составе атмосферы Венеры и Марса, идентифицированы органические вещества в лунных породах.

Кроме того, хроматография с ее исключительными возможностями находит применение в археологии и в искусстве при изучении «старых» красок, лаков, покрытий, бальзамов.

Необходимо особо отметить, что область применения в судопроизводстве рассматриваемого метода интенсивно расширяется, и реальные перспективы в идентификации веществ неизвестной природы связаны с совместным использованием хроматографии и других физико-химических методов, таких как масс-спектропия, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия. Возможности метода газовой хроматографии существенно расширяются при использовании такого его варианта, как реакционная газовая хроматография, вследствие чего многие нелетучие, термонеустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед введением в хроматографическую колонку переводятся с помощью химических реакций в другие – более летучие и устойчивые соединения. Подобные химические превращения эффективно используются при экспертном исследовании биологических продуктов (производные аминокислот, жирных кислот, сахаров и т. п.).

Следует подчеркнуть, что хроматография является повседневным методом качественного и количественного анализа материалов, веществ, изделий в целях получения эксклюзивной доказательственной информации. В настоящее время метод представлен в экспертных подразделениях сложнейшими инструментальными системами, основанными на современных прецизионных блоках с компьютерным обеспечением.

*Для заметок*

*Для заметок*

Учебное издание

**Бобьрев** Валерий Григорьевич

# Применение хроматографии в судопроизводстве

*Учебное пособие*

Главный редактор *А.В. Шестакова*  
Технический редактор *Е.М. Надёжкина*  
Художник *Н.Н. Захарова*

Печатается в авторской редакции.

Подписано в печать 10.03 2005 г. Формат 60S84/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 4, 0.  
Уч.-изд. л. 4, 3. Тираж 120 экз. Заказ . «С» 27.

Издательство Волгоградского государственного университета.  
400062, г. Волгоград, просп. Университетский, 100.