



# Пробоподготовка и методы исследования различных объектов на ИК фурье-спектрометре с приставками, включая ИК микроскоп и МНПВО, при проведении криминалистических экспертиз

Ежевская Т.Б., канд. техн. наук

Бубликов А.В., вед. инженер

Научно-производственная фирма «Люмэкс-Сибирь», [tania@isp.nsc.ru](mailto:tania@isp.nsc.ru),

630090, г. Новосибирск, Институтская, 2, тел/факс 8 (383) 330-47-24, 330-99-13

ИК спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов исследования объектов, применяемым в экспертно-криминалистической практике. Во многих случаях только по ИК спектру можно сделать однозначный вывод о свойствах анализируемого объекта. Ценность результатов, полученных с помощью ИК фурье-спектрометра, заключается в том, что это метод прямой регистрации полос поглощения, характерных только для данного образца. Немаловажным достоинством является также тот факт, что в процессе измерений, особенно при использовании современных высокоэффективных приставок и устройств, не происходит разрушения и утраты исследуемой пробы.

Изложенные в данной статье общие правила и рекомендации могут быть особенно полезны для экспертов, недавно начавших осваивать спектральный анализ, для сотрудников лабораторий, уже имеющих в арсенале фурье-спектрометры и планирующих расширить возможности приборов за счет приобретения дополнительных принадлежностей к ним.

## Содержание

### **1. Регистрация ИК спектров твердых образцов**

#### **1.1. Тонкие пленки**

#### **1.2. Порошкообразные образцы**

*Изготовление таблеток с бромидом калия*

*Изготовление суспензий с вазелиновым маслом*

*Использование приставки диффузного отражения*

*Использование метода МНПВО*

#### **1.3. Волокна**

**1.4. Образцы в виде фрагментов значительной толщины и неправильной формы, которые невозможно измельчить до порошкообразного состояния или получить слой в виде тонкой пленки**

*Твердые и шероховатые образцы*

*Эластичные образцы*

#### **1.5. Фрагменты лакокрасочных покрытий (ЛКП)**

#### **1.6. Материалы документов**

*Регистрация ИК спектров пропускания штриха после экстрагирования его с бумаги*

*Регистрация спектра диффузного отражения пасты непосредственно с бумажного носителя*

*Регистрация спектра МНПВО (НПВО) пасты с бумажного носителя*

*Регистрация спектра пасты на бумажном носителе с помощью ИК микроскопа с объективом ATR (НПВО)*

### **2. Регистрация ИК спектров жидких и пастообразных образцов**

#### **2.1. Использование приставки МНПВО**

#### **2.2. Использование жидкостных кювет**

#### **2.3. Использование окон-подложек из кристаллов**

### **3. Регистрация ИК спектров газообразных веществ**

#### **4. Обработка результатов измерений**

**Тип образца — основной критерий при выборе аппаратуры и методики для его исследования.** В первую очередь он определяется агрегатным состоянием образца — твердое, жидкое или газообразное. В экспертно-криминалистической практике наиболее часто встречаются первые два типа объектов. Важны и прочие физико-химические свойства: размеры, твердость, вязкость, возможность измельчения, качество поверхностного слоя, возможная химическая агрессивность веществ, предположительно входящих в состав образца, и т.п.

### **1. Регистрация ИК спектров твердых образцов**

#### **1.1. Тонкие пленки**

Из-за небольшой толщины у тонких пленок нет широких полос сплошного поглощения, затрудняющих работу со спектром, а для закрепления пленки в простейшем держателе достаточно иметь образец площадью в 1 см<sup>2</sup>. Существуют держатели и для небольших образцов — от 1 мм<sup>2</sup>. При исследовании пленок форма спектра может быть несколько искажена вследствие интерференции в тонком плоскопараллельном слое — меняется, как правило, форма и соотношение интенсивности пиков поглощения, однако, если речь идет не о количественном анализе, а только об идентификации вещества, на достоверность результатов это практически не влияет.

Интерференция отсутствует при исследовании методом одно- и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО и МНПВО). Объект просто прижимается к поверхности призмы — при этом на форму спектра не влияет дисперсия (изменение показателя преломления в зависимости от длины волны), отсутствует интерференция и рассеяние, и при любой толщине образца вклад в образование полос поглощения вносит лишь прилегающий к рабочей грани слой в несколько микрон (рис. 1 и рис. 2).

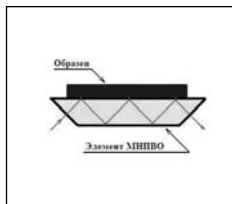


Рис. 1

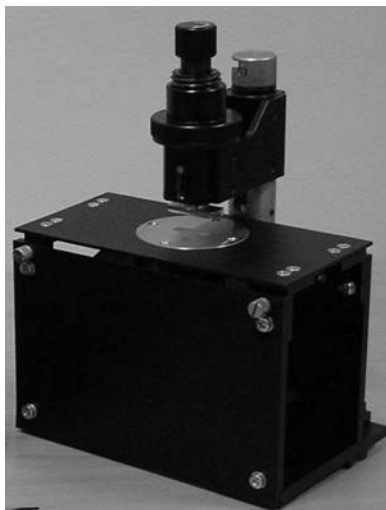


Рис. 2

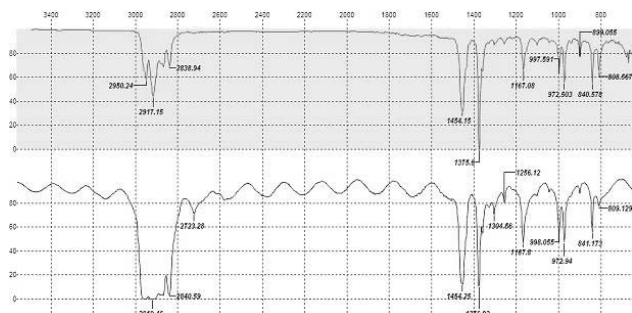


Рис. 3

На рис. 3 приведены спектры тонкой пленки, полученные методом МНПВО (верхняя кривая) и методом пропускания (нижняя кривая, отчетливо видны интерференция и искажение формы некоторых полос).

### 1.2. Порошкообразные образцы

Очень часто в криминалистической практике приходится исследовать порошкообразные образцы либо образцы, которые без труда можно измельчить, — например, фармпрепараты в виде таблеток, отдельные слои лакокрасочных покрытий (об исследовании фрагментов ЛКП см. п. 1.5).

#### Изготовление таблеток с бромидом калия

Классическая методика — регистрация спектров пропускания после смешивания исследуемых порошкообразных образцов с микрокристаллическим бромидом калия (KBr) в пропорции 1:50 — 1:30 и последующего прессования из этой смеси микротаблетки.

**Достоинства метода:** небольшой расход пробы и возможность получить хорошо выраженные, удобные для интерпретации спектры пропускания.

#### *Недостатки метода:*

— для определения правильных пропорций смеси и изготовления качественной, прозрачной таблетки необходим некоторый опыт;

— KBr должен быть чистым (марки ХЧ или ОСЧ) и сухим;

— спектры имеют общий наклон базовой линии, обусловленный дисперсией и рассеянием.

При наличии в KBr влаги и прочих загрязнений необходимо регистрировать опорные спектры (background) не с пустым образцовым отсеком, а после установки в держатель таблетки, спрессованной только из этого бромида калия. Смешивают пробу обычно в агатовой, яшмовой или сапфировой ступке, в работе используют шпатели из нержавеющей стали, следя при этом, чтобы частицы образцов с лезвия случайно не попали в емкость для хранения KBr. Специальные пресс-формы также изготавливаются из легированной нержавеющей стали с последующей закалкой до достижения высокой степени твердости.

Если исследуемого вещества много, можно, используя гидравлический пресс, спрессовать таблетки большого диаметра (12—13 мм) и исследовать их на пропускание.

При исследовании малого количества вещества для повышения чувствительности метода лучше прессовать маленькие таблетки (пресс-формы с рабочим диаметром 2—3,5 мм) и использовать микрофокусирующую приставку. Для получения качественной прессовки в данном случае достаточно ручного пресса. Расход бромида калия и трудоемкость подготовки пробы будет меньше. Большие количества вещества также можно исследовать, прессуя маленькие таблетки.

Детали прессов и пресс-форм после завершения работы необходимо тщательно очищать от остатков бромида калия во избежание коррозии.

#### Изготовление суспензий с вазелиновым маслом

Иногда вместо KBr эксперты используют вазелиновое масло. В этом случае проба в виде суспензии наносится на прозрачное для ИК излучения окно-подложку. Метод несколько удобнее, чем прессование, однако вазелиновое масло имеет собственные полосы поглощения — это необходимо учитывать при дальнейшей работе со спектром.

Ниже приведены материалы из экспертной практики Южного регионального центра судебной экспертизы МЮ РФ, г. Ростов-на-Дону (рис. 4а, 4б и 5а, 5б), где с 2001 года используется ИК фурье-спектрометр «Инфралюм ФТ-801».

Экспертизы проводил ведущий эксперт, к.х.н. Бессонов В.В. Спектры записаны с образцов, приготовленных в виде суспензий на чистом медицинском вазелиновом масле (его спектр хорошо известен), без компенсации спектра масла. Поглощение в областях около 1380 см<sup>-1</sup>, 1470 см<sup>-1</sup>, 2800—3000 см<sup>-1</sup> вызвано присутствием собственно масла, что, однако, не помешало идентифицировать искомые химические соединения (ИК спектры суспензий в областях 550—1300 см<sup>-1</sup>, 1500—2700 см<sup>-1</sup> и свыше 3000 см<sup>-1</sup> содержат только полосы поглощения исследуемых соединений).

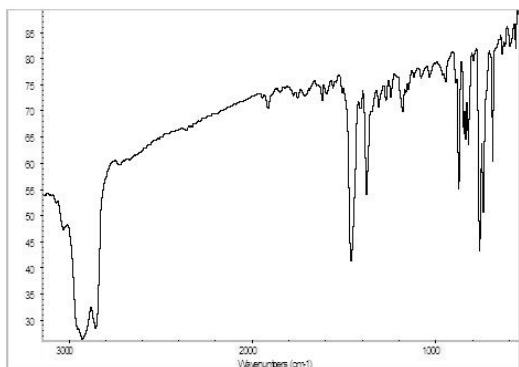


Рис. 4а

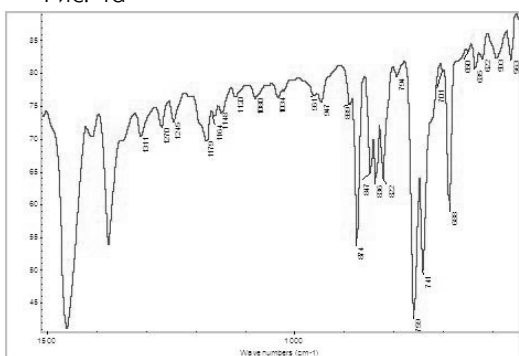


Рис. 4б

Рис. 4. а) 3,4-Бенз (а) пирен — опасное канцерогенное соединение, идентифицировано по ИК спектру аналитическим методом, с помощью полученной из различных источников справочной информации по молекулярной спектроскопии; б) часть того же спектра в увеличенном масштабе.

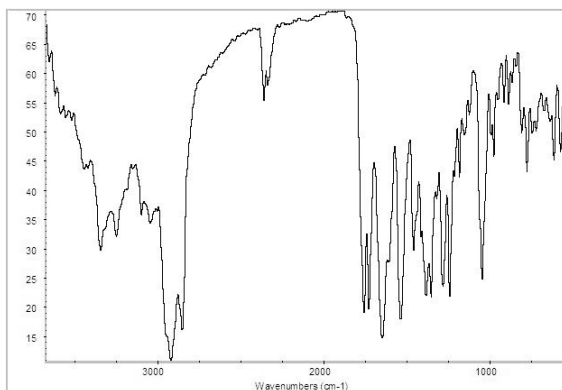


Рис. 5а

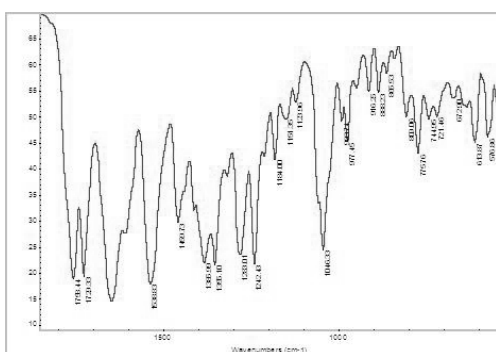


Рис. 5б

Рис. 5. а) «Цефотаксим» («Клафоран») — антибиотик нового поколения, идентифицирован по спектральным базам данных; б) часть того же спектра в увеличенном масштабе.

#### Использование приставки диффузного отражения

Порошок в смеси с KBr можно просто насыпать в специальную ячейку, имеющуюся в комплекте приставки диффузного отражения, однако данный метод имеет два существенных недостатка. Первый связан с большими потерями энергии излучения при диффузном рассеянии и, соответственно, более низким качеством полученных спектров. Второй обусловлен наличием дисперсионных искажений полос поглощения и вследствие этого, необходимостью применения ко всему спектру либо к части диапазона математической коррекции.

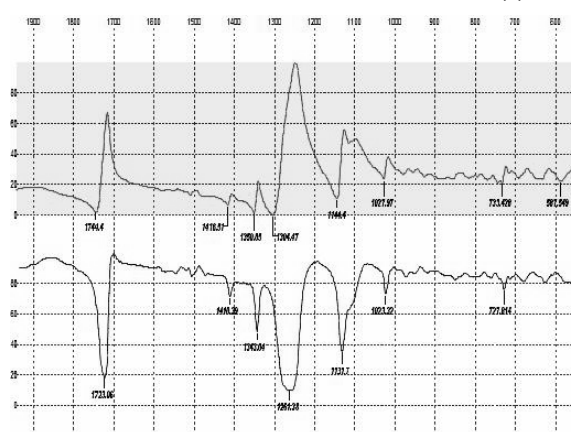


Рис. 6

Приведенные на рис. 6 спектры наглядно иллюстрируют коррекцию спектра отражения, содержащего искаженные полосы в виде производных (верхняя кривая) по методике Крамерса-Кренига, что позволяет представить спектр в классическом, удобном для интерпретации виде (нижняя кривая).

Для более достоверной идентификации и сравнения кривых используется также представление спектров отражения в единицах функции Кубелки-Мунка  $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$ , где  $R$  — коэффициент отражения.

Современное программное обеспечение, как правило, обеспечивает широкие возможности по математической обработке результатов, в том числе и применение упомянутых выше типов коррекций.

#### Использование метода МНПВО

При исследовании порошкообразных веществ методом МНПВО основной трудностью является невозможность в большинстве случаев обеспечить хороший контакт между микрочастицами порошка и поверхностью кристалла, не повредив при этом последний. Микрочастицы неправильной формы имеют лишь слабый точечный контакт с призмой, а качество спектра, напротив, напрямую зависит от площади контакта и силы прижатия поверхностей. Но благодаря более высокой чувствительности, которую обеспечивает данный метод, а также отсутствию искажений в спектрах, удается, как правило, получить пригодный для дальнейшей обработки спектр порошкообразной пробы.



Стоит заметить, что приставки с многократным отражением, имеющие элемент в виде призмы, позволяют получить хорошо выраженный спектр в случае контакта образца со всей рабочей поверхностью кристалла. Если размеры пробы менее  $2 \text{ мм}^2$ , нужно располагать ее в пределах одного пятна отражения, расположенного в центре призмы, и использовать для прижатия точечный сменный наконечник — в данном случае зарегистрирован будет спектр однократного полного внутреннего отражения. Это относится и к малым количествам сыпучих образцов — в данном случае для удобства используется дополнительная накладка на призму в виде воронки.

Если предполагается исследовать преимущественно микрообразцы, можно сразу приобрести приставку однократного полного внутреннего отражения с точечным элементом диаметром 1–2 мм. Чувствительность при измерениях в данном случае будет несколько ниже.

Наиболее универсальными являются приставки с точечными составными элементами многократного отражения, в том числе с рабочей частью, выполненной из алмаза. Они обладают достоинствами обоих типов приставок — т.е. позволяют получать хорошо выраженный спектр многократного НПВО от очень маленьких образцов, но из-за сложности оптической схемы они достаточно дорого стоят.

### 1.3. Волокна

Образцы в виде *волокон* также можно исследовать при помощи приставки МНПВО. Прижимать волокно к кристаллу следует осторожно, свернув предварительно для увеличения площади контакта в несколько раз, если позволяет длина.

Если прижимное устройство МНПВО имеет рабочую поверхность с резиновым покрытием, необходимо проложить между исследуемым волокном и резиной тонкую чистую фольгу — для исключения контакта резины с кристаллом.

Минимальный размер волокон для исследования — несколько десятых долей миллиметра и длина — 1 мм. Более мелкие волокна, с размерами от нескольких десятков микрон, в естественном виде можно исследовать только с помощью ИК микроскопа, подключаемого к фурье-спектрометру.

Наименьший линейный размер образца, спектральная характеристика которого может быть получена с помощью современного микроскопа — 10–20 микрон. При этом пользователь полностью контролирует процесс измерений, выделяя при помощи диафрагм желаемые участки объекта и выбирая оптимальные режимы регистрации спектров. На ИК микроскопе можно снимать спектры пропускания, зеркального и диффузного отражения, а также, используя специальные объективы, нарушенного полного внутреннего отражения.

**1.4. Образцы в виде фрагментов значительной толщины и неправильной формы, которые невозможно измельчить до порошкообразного состояния или получить слой в виде тонкой пленки**

*Твердые и шероховатые образцы.* Для исследования твердых образцов со значительной шероховатостью поверхности удобнее пользоваться приставкой диффузного отражения.

*Эластичные образцы* (резиновые и полимерные фрагменты произвольной формы, частицы пластика и т.п.). Для исследования наиболее удобен метод МНПВО, т.к. можно обеспечить хороший контакт между поверхностью объекта и плоскостью кристалла.

### 1.5. Фрагменты лакокрасочных покрытий (ЛКП)

Микрофрагмент ЛКП обычно состоит из нескольких слоев (краска, лак, грунт). Образец ЛКП разделяется на составляющие до исследования.

Если после разделения получились элементы площадью более  $0,5 \text{ мм}^2$  — можно использовать для исследования приставку НПВО или МНПВО с точечным элементом.

Если после разделения элементы еще меньше — можно спрессовать таблетку с KBr и исследовать ее на пропускание.

Если есть ИК микроскоп, слои ЛКП можно исследовать, используя три режима: первые два режима — для разделенных слоев ЛКП, третий применяется к целому фрагменту — без разделения слоев:

*Режим двойного пропускания:* образец раскатывается по стальной зеркальной пластине при помощи полированного ролика, излучение дважды проходит сквозь тонкий слой вещества, отражаясь от поверхности подложки.

*Режим пропускания:* микрочастица раздавливается между двумя плоскопараллельными поверхностями кристаллов в алмазной ячейке.

#### Режим диффузного отражения

Во всех зарубежных ИК микроскопах спектры диффузного отражения можно получить, используя только режим зеркального отражения. В ИК микроскопе «МИКРАН» (г.Новосибирск) имеется отдельный канал диффузного отражения, который дает в несколько раз более высокую чувствительность метода, поэтому можно получить спектр диффузного отражения от каждого слоя фрагмента ЛКП, не разделяя его предварительно на части. Микрочастица закрепляется вертикально в слое сургуча с последующей шлифовкой верхнего среза и снимается спектр диффузного отражения каждого слоя. Этот метод может позволить провести сравнительное исследование нескольких фрагментов ЛКП, что во многих случаях является достаточным для экспертного заключения. Рекомендуется накапливать и создавать свои спектральные базы данных, т.к. новые марки покрытий появляются гораздо быстрее, чем обновляются базы.

### 1.6. Материалы документов

Фрагменты текста на бумаге также очень специфический и актуальный объект исследования в криминалистике. По ИК спектру можно сделать вывод о составе основных компонентов пасты: красителей, смол и растворителей для свеженанесенных штрихов и проб, взятых непосредственно из стержней; только красителей и смол для паст штрихов с большой давностью выполнения.

*Регистрация ИК спектров пропускания штриха после экстрагирования его с бумаги* при помощи диметилформамида (ДМФ) и осаждения из раствора на прозрачную подложку из ZnSe или KRS с последующим высушиванием. Эта методика применяется повсеместно, ее очевидные минусы: достаточно трудоемкая



пробоподготовка (нанесение и высушивание производится многократно слой на слой), частичное разрушение исследуемого документа при отборе фрагментов, возможное влияние на результаты анализа химических компонентов бумаги. Спектр пропускания может регистрироваться с помощью микрофокусирующей приставки или ИК микроскопа. Если нет ни микрофокуса, ни ИК микроскопа, но есть приставка НПВО, можно нанести слой прямо на ее кристалл и измерить спектр НПВО.

Регистрация спектра диффузного отражения пасты непосредственно с бумажного носителя с вычитанием спектра бумаги от соседнего участка кажется очень привлекательной, но имеет следующие недостатки:

— влияние неоднородности состава бумаги даже в пределах небольшого участка;

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

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

При использовании этого неразрушающего метода требуется разработка методики: сопоставление результатов с теми, которые получены первым методом, исследование всевозможных сочетаний разных типов паст и бумаги.

На рис. 7 приведены спектры, полученные на ИК микроскопе МИКРАН двумя этими методами: верхняя кривая — спектр диффузного отражения штриха (после вычитания спектра соседнего со штрихом участка бумаги), нижняя кривая — спектр пропускания пасты после экстракции и осаждения на ZnSe подложке.

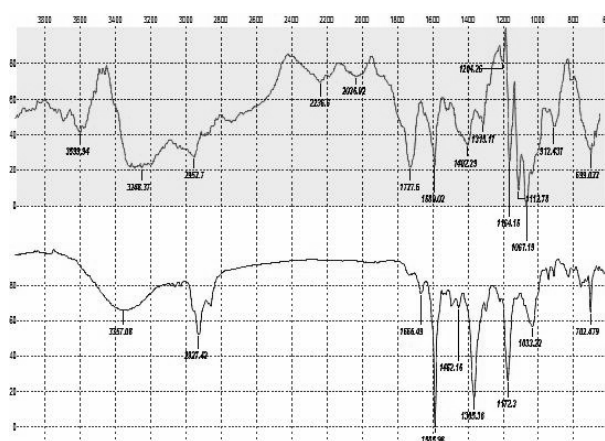


Рис. 7

Видно, что спектры диффузного отражения хорошо выражены. Они имеют характерные для спектров отражения искажения, которые устраняются математической коррекцией (см. выше пояснения к рис. 6).

Регистрация спектра МНПВО (НПВО) пасты с бумажного носителя. Прижимая штрих к кристаллу, МНПВО (НПВО) регистрируется спектр лишь тонкого поверхностного слоя, и влияние собственного поглощения бумаги меньше. Но к приставкам МНПВО

(НПВО) должны предъявляться специальные требования. Метод НПВО с маленьким кристаллом недостаточно чувствителен. Метод МНПВО чувствителен, но размеры кристалла должны быть сравнимы с размерами штриха, т.е. приставка МНПВО должна иметь минимальные размеры рабочей зоны, соответствующую ей контактную область с образцом и возможность визуализации зоны контакта для точной наводки на наиболее выраженный участок штриха.

Импортные приставки типа «DuraScore», удовлетворяющие этим условиям, существуют, но их стоимость сопоставима с универсальным ИК микроскопом, поэтому мы разработали недорогую отечественную приставку МНПВО оригинальной конструкции, с микрокристаллом и визуализацией изображения. Приставка находится в стадии запуска в серийное производство в качестве дополнительного оборудования к фурье-спектрометру «Инфралюм ФТ-801», используемому во многих экспертно-криминалистических организациях России.

Регистрация спектра пасты на бумажном носителе с помощью ИК микроскопа с объективом ATR (НПВО)

Опыт эксплуатации в экспертных подразделениях импортных ИК микроскопов с объективами однократного нарушения полного внутреннего отражения (ATR) не показал высокого качества и повторяемости результатов, что связано с неизбежно большими энергетическими потерями в самом микроскопе. Точная наводка через ATR-объектив с ZnSe элементом затруднена плохой прозрачностью последнего в видимой области спектра, не всегда удается обеспечить и оптимальную степень контакта с образцом, несмотря на наличие сенсора давления, встроенного в предметный столик.

## 2. Регистрация ИК спектров жидких и пастообразных образцов

### 2.1. Использование приставки МНПВО

Для жидкостей и паст наиболее удобным и универсальным является метод МНПВО. Основное условие — жидкость не должна химически повредить кристалл. Пробу можно наносить или ровным слоем по всей поверхности, или в виде капли — толщина слоя не влияет на качество спектра; для легколетучих соединений существуют специальные герметизирующие ячейки. МНПВО вообще значительно упрощает и в несколько раз увеличивает скорость проведения измерений, в том числе и при исследовании жидких и пастообразных образцов. Единственное, за чем нужно внимательно следить, — чтобы после очистки между анализом двух последовательных проб с поверхности элемента полностью испарился растворитель (это легко контролировать по виду 100% линии прибора, включив слежение за текущим спектром — видно, как от скана к скану уменьшается интенсивность полос до их полного исчезновения, после чего можно наносить очередную пробу).

Приставка МНПВО незаменима, например, при проведении экспертиз и создании баз данных по таким объектам, как масла и прочие горюче-смазочные материалы, — благодаря скорости получения, абсолютной однородности и легкой интерпретации результатов.



## 2.2. Использование жидкостных кювет

Жидкостные кюветы полезны при регистрации спектров слабопоглощающих жидкостей, обладающих хорошей текучестью. Полость кюветы заполняется при помощи капиллярного дозатора или шприца, а толщину слоя устанавливают, используя сменные тefлоновые (фторопластовые) или свинцовые прокладки.

Регистрацию спектров в кюветах нельзя отнести к экспресс-методам из-за значительного времени, необходимого для промывки рабочей полости и подбора прокладок нужной толщины. В слое жидкости с показателем преломления, значительно отличающимся от показателя преломления окон кюветы, неизбежно возникает интерференция. По этой причине опорные спектры регистрируются без кюветы (устанавливать в отсек пустую кювету не рекомендуется), а для количественных измерений проводится калибровка.

## 2.3. Использование окон-подложек из кристаллов

При исследовании вязких жидкостей и пастообразных образцов можно воспользоваться окнами-подложками из прозрачных в ИК области кристаллов, нанося пробу либо на поверхность окна, без какого-либо контроля толщины слоя, либо в пространство между двумя окнами (толщина слоя при этом задается не прокладкой, а степенью взаимного прижатия окон).

**Недостатки метода:** влияние интерференции и неравномерности слоя вещества, что приводит к изменению интенсивности полос спектра.

**Достоинства метода:** окна-подложки, как правило, недорогие, и на них можно исследовать и твердые вещества — после экстракции и многократного повторного осаждения на небольшой участок окна с последующим высушиванием слоев.

## 3. Регистрация ИК спектров газообразных веществ

В данном случае используются специальные газовые кюветы. Однопроходные кюветы с фиксированной длиной (обычно 100 мм) представляют собой герметичный стеклянный баллон в виде цилиндра с расположенными на торцах прозрачными для ИК излучения окнами. Для заполнения кюветы используются два вентиля.

Если необходимо детектирование газов с малыми концентрациями (1—10) ppm нужно использовать многопроходную кювету с большой длиной оптического пути (2—10 м). Многопроходные кюветы представляют собой емкость с расположенной внутри системой позолоченных зеркал и бывают перестраиваемыми и с фиксированной длиной оптического хода лучей. Необходимое спектральное разрешение 0,5—1 см<sup>-1</sup> (для жидкостей и твердых образцов достаточно 2—4 см<sup>-1</sup>). Одно из довольно редких применений газового анализа в криминалистике — исследование изомеров на сопряженном с хроматографом фурье-спектрометре.

Для детектирования газов с концентрацией менее 1 ppm нужны спектрометры с разрешением больше 0,1 см<sup>-1</sup>.

## 4. Обработка результатов измерений

После регистрации спектра бывает целесообразно применить к нему определенные виды коррекций, в

частности, для более надежной идентификации по спектральным базам и наглядного представления результатов экспертизы.

\* **Коррекция полос поглощения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.** Все современные фурье-спектрометры построены по однолучевой схеме, вследствие чего на полученных спектрах сказывается изменение концентраций атмосферных газов. Автоматическая или ручная коррекция обязательна, если указанные пики соизмеримы по интенсивности с собственными полосами поглощения пробы.

\* **Спрямление диапазона.** Можно использовать для устранения нехарактерных полос, например, вазелинового масла.

\* **Нормировка общей амплитуды спектра по границам 0—100%.** Используется для более удобного сравнения кривых, в том числе, с библиотечными спектрами.

\* **Сглаживание спектра.** Применяется к сильно «зашумленным» диапазонам для выявления полос поглощения с интенсивностью, соизмеримой с уровнем шума.

\* **Коррекция базовой линии.** Используется для исправления общего наклона спектра или его части, причиной которого в большинстве случаев является дисперсия и рассеяние.

\* **Конверсия** — представление спектра в отличном от исходного виде, т.е. преобразование, например, спектра пропускания в спектр поглощения (абсорбции) или отражения, в том числе с использованием методики Кубелки-Мунка. Применяется для более наглядного представления спектров и удобной работы с базами данных. Сюда можно отнести также изменение единиц шкалы спектра — микроны или нанометры вместо волновых чисел, использование десятичной шкалы вместо 100%, введение реверсивной шкалы волновых чисел.

\* **Коррекция по методу Крамерса-Кренига** — используется при работе со спектрами отражения, содержащими полосы в форме производных. Применять коррекцию необходимо только к искаженным участкам спектрограммы, в противном случае произойдет ухудшение формы полос и их смещение по волновому числу, что может привести к неверным результатам идентификации.

\* **Прочие математические операции** с одним или несколькими спектрами: взаимное деление и вычитание двух спектров с предварительным умножением на переменные коэффициенты, умножение спектра на число и т.п. В ряде случаев это позволяет выделить из спектра смеси одно из веществ, например, скомпенсировать полосы вазелинового масла в суспензии, пики поглощения растворителей.

Но если одно из веществ имеет узкие полосы (героин), а другое — широкие (например, крахмал, глюкоза, сахароза, мука и пр.), то из предполагаемой смеси не удастся выделить полосы, достаточные для идентификации наркотического вещества. Широкие полосы сплошного поглощения полностью «уничтожат» узкие пики присутствующего в смеси героина, поэтому в подобных случаях решающую роль играет пробоподготовка — предварительное химическое разделение компонентов пробы.



Общее правило: любые коррекции необходимо применять крайне внимательно, обязательно сохраняя отдельно исходный спектр. В результате обработки нельзя нарушать уникальное для каждого вещества соотношение интенсивностей полос поглощения и их форму, надо следить, чтобы нечаянно не удалились пики поглощения, присущие искомому веществу.

Идентификация веществ при помощи спектральных библиотек

Работа эксперта с полученными спектрами и использованием программы поиска по ним не автоматическая, а творческая. Необходимо учитывать, что все алгоритмы поиска построены таким образом, что на фактор совпадения влияют в первую очередь пики наибольшей интенсивности и площади, поэтому целесообразно при поиске разбивать анализируемый спектр на поддиапазоны, в зависимости от амплитуды и ширины пиков, а затем сопоставлять полученные результаты.

Не существует четкого определения того, какую точность совпадения спектров (в %) считать достаточной для выдачи положительного заключения по экспертизе. Это нужно подбирать эксперту, исходя из сложности объекта.

Подводя итог, следует отметить, что современное оборудование для фурье-спектроскопии предоставляет эксперту максимально широкие возможности для анализа всех видов проб, но качественный результат, по-прежнему, связан с качеством пробоподготовки. Поэтому значительные усилия разработчиков приборов и методического обеспечения направлены на минимизацию подготовительного этапа, обеспечение возможности проведения экспресс-анализа образцов. Выпускаемые в настоящее время ИК микроскопы и приставки МНПВО уже значительно упрощают спектральный анализ, позволяя исследовать большинство объектов без предварительной химической и механической обработки.

В завершение мы хотели бы выразить надежду на продолжение темы и дальнейшие публикации совместно со специалистами экспертных лабораторий, посвященные специфике проведения отдельных видов экспертиз с использованием ИК фурье-спектрометров, включая описание интересных методов подготовки проб и опыта эксплуатации того или иного оборудования. Обращайтесь по нашим телефонам и электронному адресу, указанному в начале статьи и на последней обложке этого журнала.

## Хроматография на самообеспечении

Г.Л. Пасторе,  
ведущий специалист НПП «Химэлектроника»

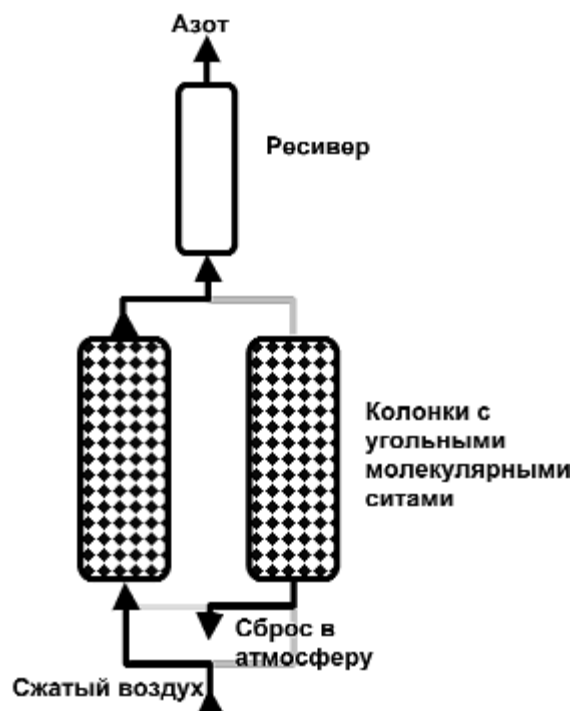
Хроматография — замечательный метод анализа смеси веществ, один из самых селективных и чувствительных, причем очень широко применяемый.

Газовый хроматограф точно измеряет состав смесей, причем не так часто газов, как жидкостей и твердых веществ. Однако для его работы требуются чистые газы. Ему нужны газ-носитель, водород и воздух для ДИП (детектора ионизации в пламени), а иногда также примесные газы.

Обеспечение питания приборов — головная боль и большие расходы, особенно для маленьких лабораторий, особенно для расположенных вдали от заводов, выпускающих чистые газы. Даже только организация баллонной эстакады и разводки газов, согласованной с контролирующими инстанциями, доставит мало удовольствия. К тому же баллонные газы даже особой чистоты недостаточно чисты, когда работа идет на пределе чувствительности.

К счастью, хроматография — не только способ анализа, это и способ очистки веществ. Она сама дает средства для производства чистых газов непосредственно в лаборатории. Серийно выпускается гамма приборов, дающих нужные газы, воздух и воду.

**Газ-носитель** азот получают из воздуха методом БКА — методом безнагревной короткоцикловой адсорбции. Воздух пропускается вперед через колонку, в которой кислород отстаивается от азота, пока не подходит время выхода



Пока левая колонка очищает газ, из правой сбрасываются накопившиеся загрязнения.