

ПЕРЕДОВИЙ ДОСВІД В ЕКСПЕРТНІЙ ДІЯЛЬНОСТІ

УДК 661.834:662.2(045)

О.Ю. Пугаченко, старший експерт

*Науково-дослідного експертно-криміналістичного
центру при УМВС України у Вінницькій області*

О.В. Морозецький, головний експерт

*Державного науково-дослідного експертно-
криміналістичного центру МВС України*

МОЖЛИВОСТІ ЕКСПРЕСНОГО ВИЯВЛЕННЯ ЛІТІЮ З МЕТОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ САМОРОБНИХ ВИБУХОВИХ ПРИСТРОЇВ ПІСЛЯ ПРИВЕДЕННЯ ЇХ У ДІЮ

Вивчено можливість виявлення літію на залишках саморобних вибухових пристроїв за допомогою реакцій осадження та кольорових реакцій. Досліджено вплив супутніх літій елементів, наведено методи усунення їх впливу на визначення літію.

Ключові слова: літій, вибуховий пристрій, торон І, фосфоназо Р, нітроантранілазо, чутливість реакцій.

Изучена возможность определения лития на остатках самодельных взрывных устройств с помощью реакций осаждения и цветных реакций. Исследовано влияние сопутствующих литию элементов, приведены методы устранения их влияния на определение лития.

The possibility of determination of lithium on the remains of improvised explosive devices by using precipitation reactions and color reactions was studied. The influence of elements which can accompany Li, as well as methods of eliminating their influence was investigated.

Нинішній непростий етап розвитку України проходить в умовах активізації сепаратистських настроїв і рухів у східних регіонах нашої країни. Крім збройного конфлікту на сході України, доводиться мати справу із самостійними палкими прихильниками так званих народних республік із числа пересічних громадян, які всіяко намагаються посприяти цим організаціям, розробляючи та реалізуючи сценарії різних терористичних актів, спрямованих як проти військових, що беруть участь у

зоні проведення антитерористичної операції, так і проти мирних громадян.

Різновидом терористичного акту є вибух вибухового пристрою як промислового, так і кустарного виробництва. Для приведення в дію саморобних пристроїв найчастіше використовують мобільні телефони, зручність у застосуванні яких пов'язана з можливістю дистанційного управління.

Факт застосування мобільного телефону для приведення в дію вибухового пристрою підтверджують шляхом виявлення специфічних компонентів, зокрема літію, який використовують у батареях живлення. В інших галузях народного господарства літій і його сполуки використовують доволі рідко. Винятком можуть бути піротехнічні суміші, де сполуки літію зрідка використовують для забарвлення полум'я у червоний колір [1; 2]. Отже, встановлення наявності літію підтверджує застосування вибухового пристрою.

Загалом електроди сучасних акумуляторів виготовляють шляхом нанесення катодного матеріалу на алюмінієву фольгу (катод) і анодного матеріалу — на мідну фольгу. До хімічного складу катодного матеріалу найчастіше входить кобальтат літію і тверді розчини нікелату літію. Як анодний матеріал застосовують літєві солі фосфорної кислоти. Електролітом слугує гелеподібна маса, до складу якої входять солі літію [3].

Літій належить до групи рідкісних елементів. Його вміст у породах коливається від 2×10^{-5} до $6 \times 10^{-3} \%$ [4]. За хімічними властивостями літій посідає особливе місце серед лужних металів. Він є перехідним до елементів головної підгрупи II групи періодичної системи елементів. Підтвердженням тому є мала розчинність карбонату, фториду та фосфату літію, а також схильність до створення подвійних і комплексних сполук, яка не є характерною для інших лужних металів [5, с. 12]. Як правило, солі літію добре розчинні у воді: малорозчинними є карбонат, фосфат, фтори літію (розчинність найважливіших сполук літію становить: LiF — 0,27, LiCl — 83,2, Li₂CO₃ — 1,33, Li₃PO₄ — 0,030, LiNO₃ — 72,8, LiOH — 12,4 г/100г води [6]).

Для визначення літію найбільш надійними є спектрографічні методи, а саме: емісійна фотометрія полум'я, атомно-абсорбційна спектрофотометрія, емісійний дуговий та іскровий спектрографічні методи. Ці методи є достатньо чутливими і потребують коштовного обладнання; їх зазвичай використовують для кількісного виявлення літію, що недоцільно для криміналістичного дослідження залишків вибухового пристрою.

Метою цього дослідження є розробка методик виокремлення та виявлення «слідових» кількостей літію за допомогою методів «мокрої» хімії, а саме реакцій осадження та кольорових реакцій, які можна запропонувати для якісного аналізу залишків вибухового пристрою.

З літературних джерел відомі реакції осадження літію у вигляді фосфату, фториду, карбонату, тетрародановісмутату літію-цезію, а також у вигляді ацетату літію-цинку-уранілу, потрійних періодатів літію-калію із залізом, алюмінієм, міддю, цирконієм, вісмутом, торієм. У цих реакціях магній і лужноземельні метали ведуть себе подібно до літію, що потребує їх попереднього виокремлення [5, с. 28—29].

З реакцій осадження було використано одну з найбільш чутливих реакцій осадження, а саме з ферріперіодатом калію, яка проходить з утворенням осаду ферріперіодату калію-літію LiKFeO₆ білого кольору. Інші реакції осадження є менш чутливими, а тому до уваги їх не брали.

З метою дослідження чутливості зазначеної реакції використовували ферріперіодат калію, приготовлений так: 2,3 г KIO_4 розчиняли у 50 мл 0,5 н розчину гідроксиду калію, додавали, перемішуючи, 12 мл 0,1 н розчину хлориду заліза (III) у 0,2 н соляній кислоті і розводили розчин до об'єму 100 мл 2н розчином гідроксиду калію [7]. Приготовлений розчин є стійким упродовж щонайменше шести місяців. Також було приготовлено основний розчин карбонату літію з концентрацією Li_2CO_3 5,323 г/л, що відповідає концентрації літію 0,5 г/л, з якого приготували більш розведені розчини. Під час дослідження встановлено, що чутливість реакції, проведеної на предметному скельці, становить 0,1 мкг Li у краплі об'ємом 2 мкл. Через те, що проведенню реакції заважають інші іони, зокрема магній, потрібно було розв'язати завдання попереднього виокремлення іонів літію.

Запропонована методика виокремлення літію від лужноземельних і важких металів, що цьому перешкоджають, передбачала таке. До кількох мілілітрів досліджуваного водного змиву додавали 0,2 мл 15-процентного розчину карбонату амонію та 0,1 мл 1-процентного розчину сульфід амонію, витримували кілька хвилин на киплячій водяній бані, після чого фільтрували через паперовий фільтр. Фільтрат упарювали досуха у фарфоровому тиглі. Для видалення слідів амонію сухий залишок солей зволожували однією краплею 20-процентного гідроксиду калію, знову випарювали досуха, після чого додавали 2—3 краплі води і фільтрували; одержаний фільтрат використовували для виявлення літію. За допомогою цього методу досягають практично повного осадження таких елементів, як кальцій (Ca), магній (Mg), барій (Ba), цирконій (Sr), алюміній (Al), залізо (Fe), хром (Cr), цинк (Zn), мідь (Cu), нікель (Ni), кобальт (Co), срібло (Ag), ртуть (Hg), марганець (Mn), свинець (Pb), олово (Sn), кадмій (Cd), лантан (La), вісмут (Bi). До того ж літій не абсорбується осадами сульфідів і карбонатів.

Кольорові реакції літію є більш чутливими ніж реакції осадження. У сильно лужному середовищі (~ 2% KOH) іон літію взаємодіє з низкою азосполук, які мають в о-положенні до азогрупи гідроксильну групу. Серед азосполук кращими реагентами є *o,o'*-діоксидазосполуки, особливо ті з них, де як азоскладову застосовують β -нафтол і його похідні, 2-окси-3-нафтоїну кислоту, R-кислоту, сіль Шеффера [5, с. 30—32]. У літературних джерелах найбільше уваги приділено визначенню літію з тороном I [8; 9; 10; 11], але з погляду чіткості переходу забарвлення він є не найкращим реагентом для його виявлення. Характеристику найважливіших реагентів для виявлення літію наведено у табл. 1.

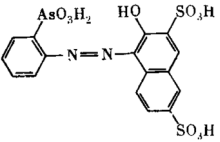
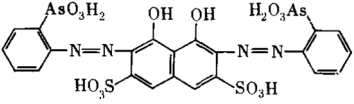
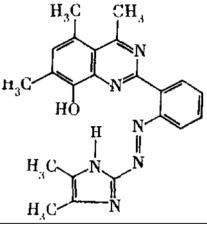
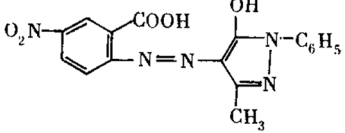
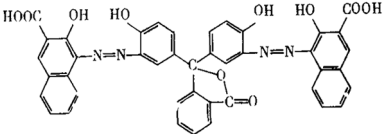
Також для визначення літію використовують і деякі інші реагенти групи арсеназо: арсеназо I, арсеназо III, сульфохлорфенол С, берілон II. Ці реагенти мають низку недоліків, основним з яких є те, що комплекс з літієм слабо відрізняється за забарвленням від самого реагенту [3, с. 32]. Для подальшого дослідження було обрано три реагенти: торон I, нітроантранілазо та фосфоназо Р.

Відомо, що чутливість реакції іонів літію із зазначеними реагентами у присутності деяких органічних розчинників підвищується. Як органічні розчинники було використано ті з них, що змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях: ізопропанол, диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО). При цьому досліджували як чисті розчинники, так і їх суміші між собою та водою, в результаті чого встановлено оптимальні умови для проведення дослідження. Отримані результати підтверджено експериментально за допомогою методу спектрофотометрії у видимій та в УФ ді-

лянці спектра як чистих реагентів, так і їх комплексів з літієм (рис. 1—3). Визначені оптимальні умови проведення дослідження наведено у таблиці 2.

Таблиця 1

Кольорові реакції літію

№ з/п	Реагент		Забарвлення	
	назва	формула	реагенту	комплексу
1	Торон I		Оранжево-червоне	Оранжево-жовте
2	Арсеназо III		Синьо-фіолетове	Малиново-червоне
3	Хіназоліназо		Жовто-оранжеве	Червоно-оранжеве
4	Нітроантранілазо		Червоно-оранжеве	Оранжево-жовте
5	3,3'-біс-(2-Окси-3-карбоксинафтил-1-азо) фенолфталеїн		Синьо-фіолетове	Червоне
6	Фосфоназо Р	$C_{16}H_{11}N_2O_{10}S_2PBrNa$	Червоно-оранжеве	Оранжево-жовте

Таблиця 2

Умови проведення реакцій на визначення літію

№ з/п	Реагент	Середовище	Забарвлення реагенту	Забарвлення комплексу
1	Торон I	Вода-ДМСО (1:1)	Червоно-оранжеве	Жовто-оранжеве
2	Нітро-антранілазо	ДМФА	Бордово-червоне	Оранжеве
3	Фосфоназо Р	Вода-ДМФА-ізопропанол (2:1:1)	Червоне	Жовто-оранжеве

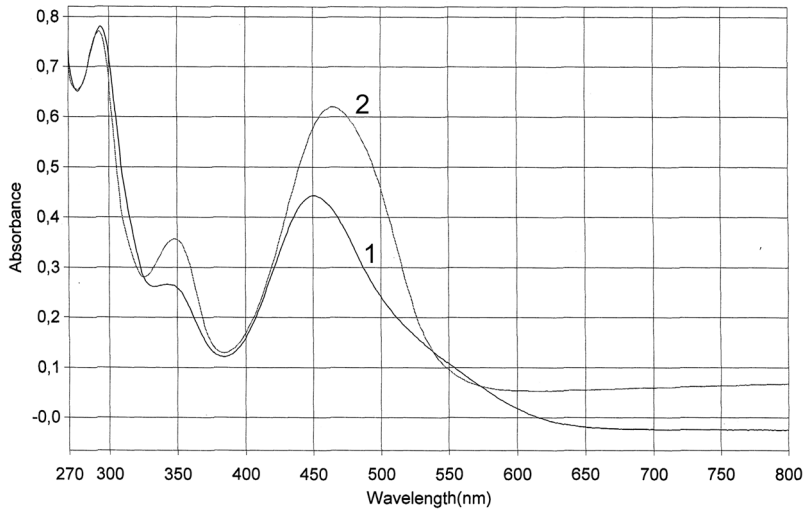


Рис. 1. Спектри поглинання торону I (1) та його комплексу з літієм (2) (концентрація торону I — $4 \times 10^{-4} \%$)

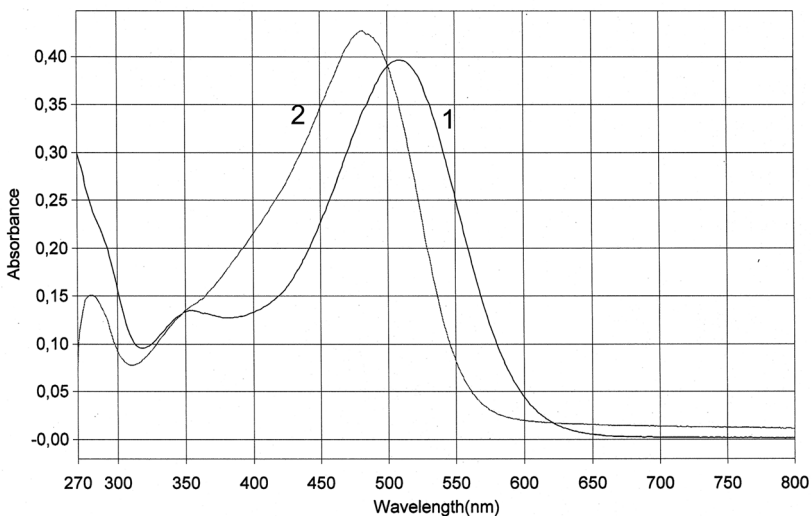


Рис. 2. Спектри поглинання нітроантранілазо (1) та його комплексу з літієм (2) (концентрація нітроантранілазо — $5 \times 10^{-5} \%$)

Отримані результати свідчать про достатню чутливість зазначених реагентів до іонів літію. При цьому найбільш чутливим є нітроантранілазо, оскільки при його використанні зміна забарвлення є найбільш контрастною. Водночас торон I порівняно з іншими реагентами дає найменш контрастну зміну забарвлення.

Для дослідження чутливості реагентів, про які йдеться, використовували два методи проведення реакції. Перший передбачає проведення реакції на предметному скельці, другий — у невеликій пробірці типу П2-14 х 120.

Реакцію на предметному скельці проводять так. Певний об'єм розчину солі літію з відомою концентрацією наносять на предметне скельце і висушують досу-

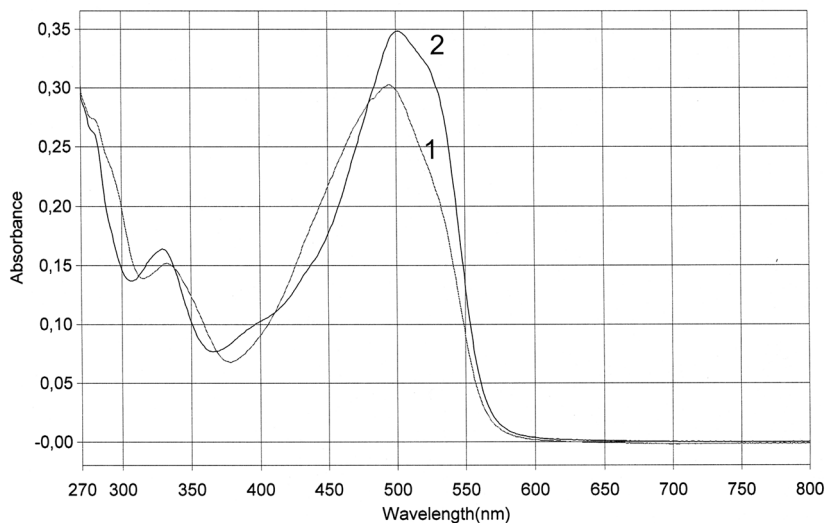


Рис. 3. Спектри поглинання фосфоназо Р (1) та його комплексу з літієм (2),
(концентрація фосфоназо Р — 1×10^{-4} %)

ха, після чого наносять реагенти і спостерігають аналітичні ефекти. Реагенти готують шляхом додавання по 0,1 мл 20-процентного гідроксиду калію (КОН) до 1 мл 0,2-процентного торону І, 0,1-процентного нітроантранілазо, 0,1-процентного фосфоназо Р у зазначених вище розчинниках. У результаті дослідження встановлено, що за допомогою нітроантранілазо можна виявити літій у кількості 0,015 мкг, фосфоназо Р — 0,02 мкг, торон І — 0,04 мкг. При дослідженні модельних сумішей іонів елементів, супутніх літію, було з'ясовано, що навіть у разі застосування методів виокремлення літію, описаних вище, реагенти можуть давати нечітку реакцію, а у разі використання великої кількості солей — хибно позитивну реакцію. До того ж аналітичний ефект виявився доволі нестійким. Ці обставини змусили відмовитися від зазначеного методу та випробувати інший варіант — проведення реакції у пробірці, для чого було розроблено і застосовано таку методику.

До розчинника (відповідно до реагенту) об'ємом 0,3 мл у невеликій пробірці додавали по краплі реагент та 20-процентний розчин гідроксиду калію і певні об'єми розчину солі літію (табл. 2). Під час дослідження встановлено кількість літію, який можна виявити у такий спосіб: з нітроантранілазо — 0,07 мкг, з фосфоназо Р — 0,1 мкг, з тороном І — 0,25 мкг.

З метою вивчення впливу елементів, які перешкоджають виявленню літію, було приготовлено два ряди модельних зразків таких елементів, один з яких містив літій, а інший — ні. Вплив елементів на визначення літію наведено у таблиці 3.

Слід зазначити, що проведення реакцій у сильнолужному середовищі ($\text{pH} > 13,5$) сприяє маскуванню багатьох елементів [12]. Визначено також, що у великих кількостях іони натрію взаємодіють з нітроантранілазо та фосфоназо Р подібно до літію, а отже, під час проведення реакції заміна гідроксиду калію на гідроксид натрію неприпустима.

Вплив елементів на реакції визначення літію

№ з/п	Реагент	Елементи, що перешкоджають визначенню літію	Елементи, що не перешкоджають визначенню літію
1	Торон I	Cu, Hg, Sn	Pb, Zn, Ni, Mg, La, Cr, Al, Bi, UO ₂ ²⁺
2	Фосфоназо Р	Ca, Mg, Hg, Ag, великі к-ті Na та NH ₄ ⁺	Ni, Zn, Cd, Al, Cr, Fe, Sn, Pb, La, UO ₂ ²⁺
3	Нітро-антранілазо	Hg, Mn, Sn, Na, Ge, Tl, великі к-ті NH ₄ ⁺	Al, Cr, Pb, Mg, Ca, Cu, Ni, Bi, Zn, Fe, Zr, Ag, La, UO ₂ ²⁺

Іони елементів Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Hg²²⁺ наявні у пробі у кількостях від десятків і сотень мікрограм можуть утворювати нерозчинні гідроксиди у вигляді осаду, що заважає чіткій зміні забарвлення, а також знижує рН розчину.

Попередня обробка досліджуваного розчину солей карбонатом і сульфідом амонію за описаною вище методикою сприяє практично повному відокремленню літію від лужноземельних, важких металів, а також заліза, алюмінію, марганцю, срібла, хрому.

Підбиваючи підсумки проведеного дослідження, слід констатувати, що наявність літію у межах чутливості застосованої методики є характерною для вибухових пристроїв, що приведені в дію за допомогою мобільного телефону. Запропонована реакція осадження літію з ферріперіодатом калію довела, що поріг визначення літію становить 0,1 мкг в 2 мкл досліджуваного розчину.

З кольорових реакцій для визначення літію рекомендовано використовувати реакції з азосполуками: тороном I, фосфоназо Р та нітроантранілазо. Для цих реагентів підібрано оптимальні умови дослідження, які забезпечують найбільшу чутливість (0,07 мкг Li в пробі). Також запропоновано варіант проведення реакції у пробірці, оскільки реакція на предметному скельці у присутності великої кількості солей навіть після виокремлення елементів, які перешкоджають виявленню літію, буває нестійкою та нечіткою.

Під час дослідження було також доведено, що із трьох досліджуваних реагентів найбільш чутливим на іон літію є нітроантранілазо — за його допомогою можна визначити до 0,07 мкг літію у пробі, а найменш чутливим — торон I, який дає помітну зміну забарвлення лише за наявності 0,25 мкг літію. Фосфоназо Р дає помітну реакцію за наявності 0,1 мкг літію.

Отримані результати дослідження підтверджені спектрофотометричними дослідженнями реагентів та їх комплексів з літієм.

Для виокремлення іонів елементів, що перешкоджають виявленню літію, запропоновано методику їх осадження карбонатом і сульфідом амонію з подальшим упарюванням реакційної суміші досуха та видаленням з неї залишків солей амонію шляхом упарювання з розчином гідроксиду калію.

Отже, для виявлення літію на залишках саморобних вибухових пристроїв після приведення їх в дію пропонуються методики з використанням реакцій з нітроантранілазо та фосфоназо Р.

Список використаної літератури

1. Чувурин А.В. Занимательная пиротехника: Опасное знакомство : в 2 -х ч. / А.В. Чувурин. — Харьков : Основа, 2003. — Ч. 1. — 360 с.
2. Шидловский А.А. Основы пиротехники / А.А. Шидловский. — М. : Машиностроение, 1973. — 320 с.
3. Хрусталеv Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. — М. : Изумруд, 2003. — 224 с.
4. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород / П. Джеффери ; пер. с англ. — М. : Мир, 1973. — 470 с.
5. Полуэктоv Н.С. Аналитическая химия лития / Полуэктоv Н.С., Мешкова С.Б., Полуэктова Е.Н. — М. : Наука, 1975. — 204 с.
6. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. — 5-е изд., испр. и доп. — К. : Наукова думка, 1987. — 833 с.
7. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов / Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1978. — 432 с.
8. Файгель Ф. Капельный анализ неорганических веществ : в 2-х т. / Ф. Файгель, В. Ангер ; пер. с англ. — М. : Мир, 1976. — Т. 1. — 392 с.
9. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов / Е. Сендел ; пер. с англ. — М. : Мир, 1964. — 903 с.
10. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак ; пер. с польск. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 712 с.
11. Саввин С.Б. Успехи применения реагентов группы арсеназо — торона в аналитической химии / С.Б. Саввин // Успехи химии. — 1963. — Т. 32. — Вып. 2. — С. 195—219.
12. Пятницкий И.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. — М. : Наука, 1990. — 222 с.