

МИНИСТЕРСТВО ВНУТРЕННИХ ДЕЛ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. И. Виноградова

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА
СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Курс лекций

Москва
МосУ МВД России
2012 год

ББК 67.629

В 49

Виноградова, Н. И.

Методы и средства судебно-экспертных исследований : курс лекций / Н. И. Виноградова. – М. : Московский университет МВД России, 2012. 163 с.

Курс лекций по учебной дисциплине «Методы и средства судебно-экспертных исследований» предназначен для слушателей факультетов по подготовке экспертов-криминалистов высших учебных заведений МВД России.

ББК 67.629

Рецензенты: доцент кафедры технико-криминалистического обеспечения экспертных исследований МосУ МВД России, кандидат юридических наук *Старовойтов В. И.*; профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН *Руденко Б. А.*

© Московский университет МВД России, 2012

© Виноградова Н. И., 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Лекция 1. Общая характеристика методов и средств экспертного исследования следов преступления и их классификация	5
Лекция 2. Строение вещества	17
Лекция 3. Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования в криминалистике	29
Лекция 4. Методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов судебной экспертизы	42
Лекция 5. Химические методы исследования	61
Лекция 6. Физические и физико-химические методы исследования	73
Лекция 7. Методы определения элементного состава вещества.....	83
Лекция 8. Методы определения молекулярного состава и структуры вещества	101
Лекция 9. Хроматографические методы исследования	118
Лекция 10. Биологические методы анализа.....	132
Приложение	145
Библиографический список	161

ВВЕДЕНИЕ

Курс лекций по учебной дисциплине «Методы и средства судебно-экспертных исследований» ознакомит слушателей с принципами и возможностями судебно-экспертных исследований, базирующийся на самом современном научно-техническом уровне исследования доказательств и обстоятельств в исследовании преступлений.

Рассматриваются следующие инструментальные методы исследования: световая и электронная микроскопия; химические методы анализа; физико-химические методы анализа; физические методы анализа, методы изучения элементного и молекулярного состава и структуры вещества; рентгеновские методы исследования; хроматографические методы исследования; биологические методы исследования.

В связи с тем, что в обучении курсантов не предусмотрено прохождение основ химии, физики и математики, в лекциях дается информация об основных положениях теории строения вещества, метрологии и методах математической обработки результатов исследования.

Рассмотрены также основные понятия, классификация и применение методов и средств экспертных исследований.

Курс лекций подготовлен с учетом разработок ведущих ученых и специалистов в области криминалистики и судебной экспертизы, аналитических методов исследования, а также практики судебно-экспертных учреждений.

Лекция 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ЭКСПЕРТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СЛЕДОВ ПРЕСТУПЛЕНИЯ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Определение метода и средства в экспертных исследованиях. Критерии использования методов и средств в судебной экспертизе.
2. Классификация методов экспертных исследований.
 - 2.1. Классификация методов по степени общности и субординации.
 - 2.2. Классификация методов по решаемым задачам, характеру получаемой информации, по природе явлений, лежащих в основе метода.
 - 2.3. Классификация методов по источнику происхождения, областям науки из которых они заимствованы, стадиям экспертного исследования.
3. Методика экспертного исследования.

При исследовании используют различные методы и средства исследования.

Основные цели использования технико-криминалистических средств и методов: обнаружение, фиксация, сбор и упаковка объектов, их хранение, предварительное и экспертное исследование.

Экспертные исследования также проводят, применяя различные методы и средства, но с учетом специфики судебно-экспертных исследований.

Методология общей теории судебной экспертизы включает в качестве необходимого элемента методы и методики решения задач судебной экспертизы.

1. Определение метода и средства в экспертных исследованиях. Критерии использования методов и средств в судебной экспертизе

Метод (по С. И. Ожегову) – способ теоретического исследования или практического осуществления чего-нибудь. В широком смысле «метод – это способ достижения определенных результатов в познании и практике».

Метод экспертизы, по определению, данному в словаре основных терминов судебных экспертиз – «это система логических и (или) инструментальных операций, способов, приемов получения данных для решения вопроса, поставленного перед экспертом. Операции, образующие метод, представляют собой практическое применение знаний закономерностей объективной действительности для получения новых знаний».

Методы экспертных исследований формируются и основываются на: соответствующих научных методах; характере и свойствах объектов экс-

пертизы; опыте решения практических задач, в том числе алгоритмических правилах, и разработанных самим экспертом приемах изучения объектов судебной экспертизы.

Различают методы исследования, применяемые в науках при разработке теоретических и экспериментальных проблем, и методы, применяемые в экспертной деятельности. Это деление очень условно, так как используемые в экспертной деятельности методы также имеют научный характер, основываясь на достижениях науки и техники.

Средство (по С. И. Ожегову) – это прием, способ действия для достижения чего-нибудь, орудие (предмет, совокупность приспособлений) для осуществления какой-нибудь деятельности.

Средство – это инструмент реализации методов.

Средство экспертных исследований – это научно-технические средства: техника (приборы, приспособления), применяемая для обнаружения и исследования объектов судебной экспертизы. Понятие «технико-криминалистические средства» более широкое. К ним относят, помимо средств экспертных исследований, средства обнаружения следов преступления и предметов – вещественных доказательств, средства фиксации следов (в широком смысле) и получаемой в ходе следственных действий доказательной информации; средства для закрепления и изъятия следов и вещественных доказательств; средства криминалистического учета, розыска преступников и похищенного имущества; средства для научной организации труда следователя; средства, используемые для предупреждения преступных посягательств.

Разработка нового технического средства в ряде случаев приводит к возникновению нового метода. В свою очередь развитие методов является стимулом к созданию новых технических средств.

Основными **критериями возможности использования** методов и средств экспертных исследований являются: *научная обоснованность, безопасность, эффективность, допустимость (законность и этичность) метода.*

Научная обоснованность метода подразумевает надежность метода с точки зрения возможности получения с его помощью достоверных результатов, их воспроизводимость, точность и надежность, определяемые базовой наукой, в которой метод был разработан.

В судебной экспертизе в настоящее время используются современные физико-химические, биохимические и другие аналитические методы исследования, надежность которых подтверждена их использованием в проведении исследований и практическим применением в разных областях науки и техники.

Безопасность метода определяется исходя из того, что его применение не должно угрожать жизни и здоровью людей. Следует разделять понятие безопасности метода для объекта исследования (в отношении живых лиц) и для субъекта исследования – эксперта. При экспертном исследовании живых лиц или при получении у них сравнительных образцов не могут применяться вредные для здоровья реактивы или излучение. В то же время самому эксперту при проведении исследований приходится работать с органическими растворителями, едкими, канцерогенными веществами, с рентгеновским и другими видами излучения, без которых порой невозможно получить необходимые для расследования и раскрытия преступлений факты. Поэтому особенно большое значение для эксперта приобретает точное соблюдение правил техники безопасности.

Эффективность метода определяется возможностью получения максимального объема информации об объекте при минимальных временных, трудовых и материальных затратах. Получаемые при этом результаты должны характеризоваться точностью, наглядностью и надежностью.

Допустимость метода. В правоохранительной деятельности, помимо критериев оценки метода, общих для научного исследования и практической деятельности (обоснованности, достоверности получаемых результатов, безопасности и экономичности), существует и специфический критерий – допустимость метода.

Допустимо применение только таких методов и средств, которые не нарушают конституционных прав и интересов граждан, исключают угрозу и насилие, не угрожают их жизни и здоровью, не противоречат нормам процессуального законодательства и нравственным критериям общества.

Таким образом, возможность применения метода в экспертных исследованиях определяется его допустимостью (законностью и этичностью), достоверностью получаемых с его помощью результатов, а также в некоторых случаях его воздействием на объект. Предпочтение, как правило, отдается неразрушающим методам исследования объектов. В некоторых случаях выбор метода может быть обусловлен и требованиями наглядности для участников процесса получаемых с его помощью результатов, возможностью их проверки в заданных условиях и др.

При соблюдении всех перечисленных выше критериев, в каждом конкретном случае экспертного исследования перед экспертом встает проблема выбора метода для решения поставленной задачи.

Целесообразность применения того или иного метода для решения экспертной задачи определяется следующим:

- объемом выявляемой с использованием данного метода информации и ее значимостью для решения поставленной задачи;
- возможностью сохранения объекта для дальнейших исследований;

- чувствительностью метода и объемом необходимых для исследования материалов;
- временем проведения исследований;
- стоимостью затрат на приборы, оплату труда специалистов;
- универсальностью (возможностью получения качественной и количественной информации, установлением одновременно нескольких свойств исследуемого объекта).

При выборе метода для решения поставленной экспертной задачи необходимо оценить все перечисленные выше факторы, решить, что целесообразнее – использовать более чувствительный, но более дорогой и трудоемкий, длительный метод или достаточно применить более грубый (дающий менее точные в количественном отношении данные), но экспрессный метод. Выбор метода определяется порой не целесообразностью его применения, а просто имеющимся в лаборатории оборудованием.

Одним из важных факторов, определяющих целесообразность использования метода в экспертных исследованиях, является его **воздействие на объект**. По этому основанию методы делятся на методы, *не разрушающие объект* и *разрушающие объект*.

К неразрушающим методам исследования вещественных доказательств относятся такие, которые никак не влияют на объект и не требуют для их реализации пробоподготовки. Но так как в ряде случаев приходится оказывать определенное воздействие на объект, то применяются методы, не разрушающие объект, но изменяющие его состав, структуру или отдельные свойства.

К разрушающим методам относятся методы, требующие для его исследования разрушения или видоизменения объекта, или методы, полностью или частично разрушающие образец или объект исследования.

2. Классификация методов экспертных исследований

Обстоятельная характеристика методов экспертного исследования впервые была дана А. Р. Шляховым в 1972 г. В последующем были разработаны классификации методов по различным основаниям:

- степени общности и субординации;
- источнику происхождения;
- целевому назначению (решаемым задачам);
- характеру получаемой информации (выявляемым свойствам и признакам объектов);
- природе явлений, лежащих в основе метода;
- областям науки, из которых они заимствованы;
- стадиям экспертного исследования.

2.1. Классификация методов по степени общности и субординации

Вопросам классификации экспертных методов посвящены работы А. И. Винберга и А. Р. Шляхова, И. В. Постики, Т. В. Аверьяновой, Е. Р. Россинской. Основной классификацией методов экспертных исследований в настоящее время принята классификация по степени общности и субординации. Предложено три варианта классификаций по данному основанию, которые в основных чертах совпадают.

Классификация А. И. Винберга и А. Р. Шляхова состоит из четырех уровней: всеобщий метод – материалистическая диалектика; общие (познавательные) методы – наблюдение, измерение, описание, эксперимент, моделирование и другие; частные инструментальные и иные вспомогательные технические методы; специальные методы (экспертные методики).

Т. В. Аверьянова также предложила четырехуровневую систему классификации экспертных методов: всеобщий, общие, частнонаучные и специальные (монообъектные) методы.

Классификация Е. Р. Россинской включает следующие методы: *логические, общенаучные, общеэкспертные и частноэкспертные*. Все предложенные классификации имеют четырехуровневую структуру. Высшим является метод диалектического материализма как всеобщий метод познания.

Всеобщий метод – это диалектико-материалистический метод, который пронизывает все уровни и всю структуру методов, так как является базой для их развития. Всеобщий метод определяет, что при решении любых вопросов, в том числе возникающих при расследовании и раскрытии преступлений, соблюдается объективный подход к исследуемым явлениям, учитываются все их отношения и связи, а также собственное движение, собственная жизнь исследуемых явлений со всеми присущими им противоречиями.

Основными категориями диалектического материализма являются: качество и количество, противоречие, причинность, сущность и явление, содержание и форма, случайность и необходимость, возможность и действительность и др.

Непосредственно к диалектическому методу примыкают и формально-логические операции познания (законы, категории формальной логики): индукция и дедукция, анализ и синтез, сравнение, обобщение и др. Рассмотрим основные логические методы, используемые в экспертных исследованиях.

Индукция – метод опытного познания явлений от отдельных фактов к общему положению. В реальном познании индукция всегда выступает в единстве с дедукцией. Непосредственной основой индуктивного умозаключения является повторяемость явлений действительности, их свойств

и признаков. Обнаруживая сходные признаки у многих объектов, можно сделать вывод, что эти признаки присущи всем предметам определенного класса.

Дедукция – форма мышления, когда новая мысль выводится чисто логическим путем из некоторых данных мыслей – посылок.

Таким образом, индукция и дедукция – это парные, взаимосвязанные способы познания, причем первый – это способ познания от частного к общему, а второй – способ рассуждения, когда вывод строится от общего к частному.

Анализ и синтез также представляют собой два взаимосвязанных метода.

Анализ – это метод исследования, состоящий в том, что изучаемый предмет мысленно или практически расчленяется на составные элементы (признаки, свойства, отношения), каждый из которых затем исследуется в отдельности как часть расчлененного целого для того, чтобы выделенные в ходе анализа элементы соединить с помощью другого логического приема – синтеза – в целое, обогащенное новыми знаниями. Любое экспертное исследование начинается с анализа представленных на экспертизу материалов, в процессе исследования проводится анализ выявленных свойств и признаков исследуемых объектов.

Синтез – это мысленное соединение частей предмета, расчлененного в процессе анализа, установление взаимодействия и связей частей и познание этого предмета как единого целого. Синтез всех установленных в процессе экспертного исследования фактов приводит экспертов к выводу – ответу на поставленный перед экспертизой вопрос.

Сравнение – это сопоставление объектов в целях выявления черт сходства или различия между ними или того и другого вместе. При сравнениях, производимых в криминалистических целях, большое значение имеет частота встречаемости признаков. Чем реже они встречаются, тем большее значение имеет результат сравнения.

Обобщение – логический прием перехода от единичного к общему, от менее общего к более общему знанию.

Общие методы (общепознавательные, общенаучные) – это универсальные методы исследования, так как каждый из них может использоваться для решения большой группы вопросов, которые ставятся перед судебной экспертизой. Общие методы применяются в экспертизе всех родов на основных стадиях экспертного исследования. К ним относят: наблюдение, измерение, описание, эксперимент, моделирование. Рассмотрим основные общие методы экспертных исследований.

Наблюдение – это метод исследования предметов и явлений объективной действительности в том виде, в каком они существуют и происходят в

природе и обществе в естественных условиях и являются доступными непосредственному восприятию человека. Научное наблюдение отличается от простого восприятия конкретной целью, планируется по заранее обдуманной процедуре, фиксируется. Оно не может применяться в отрыве от других методов.

Наблюдение при экспертном исследовании используется либо для выявления (обнаружения) микрообъектов или следов на предметах-носителях, либо для установления конкретных свойств и признаков исследуемого объекта. Некоторые факты, установленные путем наблюдения, могут иметь доказательственное значение, а другие – могут служить основой для построения версий.

Измерением какой-либо физической величины называется операция, в результате которой мы узнаем, во сколько раз измеряемая величина больше или меньше соответствующей величины, принятой за единицу.

Основной задачей физического эксперимента является измерение численных значений наблюдаемых физических величин. Принято различать *прямые и косвенные измерения*.

При прямом измерении производится непосредственное сравнение величины измеряемого объекта с величиной единичного объекта. В результате искомая величина находится прямо по показаниям измерительного прибора, например сила тока по отклонению стрелки амперметра, вес по растяжению пружинных весов и т.д. Однако гораздо чаще измерения проводят косвенно, например, площадь прямоугольника определяют по измерению длины его сторон, электрическое сопротивление по измерениям силы тока и напряжения и т.д.

Описание – это фиксирование результатов наблюдений посредством обычного текста, рисунков, цифр, графиков, схем, символов и т.п. При этом информация обобщается. Описание может быть непосредственным, когда отображаются результаты наблюдения объекта самим экспертом, либо опосредственным, когда в нем указаны результаты, полученные другими лицами, участвующими в исследовании, или с помощью технических средств.

Эксперимент – это опытное действие, искусственное систематическое изменение условий наблюдения явления, его связи с другими явлениями. Эксперимент отличается от наблюдения активным вмешательством экспериментатора в процессы развития наблюдаемых явлений. Любой эксперимент основан на моделировании изучаемых явлений. В судебной экспертизе широко распространен эксперимент, проводимый экспертом в целях выявления механизма взаимодействия объектов экспертного исследования, механизма слеодообразования, получения экспериментальных образцов для сравнительного исследования.

Моделирование – опосредственное исследование изучаемого объекта в тех случаях, когда объект недоступен для непосредственного изучения. Суть моделирования состоит в замене объекта-оригинала моделью, т.е. специально созданным аналогом. Моделью можно назвать любой специально созданный предмет, наделенный признаками вещественных доказательств. Модельный эксперимент – обязательная стадия экспертного исследования при решении задач, связанных с декодированием источников информации на фоне естественных помех.

При решении конкретных задач в отношении определенных объектов используются разные частные аналитические (инструментальные) и специальные методы.

Частные методы (инструментальные, частнонаучные, общекспертные) – это методы, применяющиеся либо в одной конкретной области научного знания, либо в нескольких науках для изучения морфологических и субстанциональных свойств объектов. Существует множество классификаций частных методов.

В судебной экспертизе традиционно выделяют восемь основных классов методов, отличающихся принципами построения и набором технических средств:

- 1) микроскопические (оптическая и электронная микроскопия);
- 2) фотографические (запечатлевающие, измерительные, исследовательские);
- 3) химические (разделение и концентрирование, определение качественного и количественного состава соединений и смесей);
- 4) спектральные (элементного и молекулярного состава);
- 5) хроматографические (газовая хроматография, тонкослойная хроматография, жидкостная хроматография);
- 6) рентгеновские (просвечивающие и дифракционные методы);
- 7) физико-технические (определение механических, тепловых, электрических, магнитных свойств);
- 8) математические (математическая логика, теория вероятностей, математический анализ и др.).

Все перечисленные выше классы делятся на роды, виды и подвиды по целевому назначению, способу регистрации изучаемых свойств объектов и т.п. Например, класс микроскопических методов делится на методы оптической и электронной микроскопии, а методы электронной микроскопии в свою очередь делятся по способу исследования объектов на просвечивающие микроскопы, растровые электронные микроскопы, отражательные микроскопы, эмиссионные электронные микроскопы.

Специальные методы (монообъектные, частноэкспертные) – это методы, разрабатываемые или приспособляемые для исследования кон-

кретного, единичного объекта или применяемые только в экспертизах данного рода.

Такие методы создаются либо на основе приспособления существующих в других областях знаний, науках методов либо создаются специально экспертами на их основе.

2.2. Классификация методов по решаемым задачам, характеру получаемой информации, природе явлений, лежащих в основе метода

По **решаемым задачам** методы можно разделить на следующие группы:

- методы обнаружения следов или иных объектов и их фиксации;
- методы предварительного исследования объектов с целью установления их природы и выбора направления исследования;
- методы аналитического и сравнительного исследования объектов;
- методы оформления результатов исследования.

По *характеру получаемой информации* частные методы экспертного исследования можно разделить на методы:

- морфологического анализа, т.е. изучения внешнего и внутреннего строения физических тел на макро-, микро- и ультрамикроровнях;
- анализа состава материалов и веществ (элементного, молекулярного (структурно-группового), фазового, фракционного);
- анализа структуры вещества;
- анализа отдельных свойств вещества (физических, химических, биологических и др.).

Для инструментальных методов, используемых в экспертных исследованиях, удобна классификация *по природе явлений*, лежащих в основе метода, их выделяют следующие группы:

- микроскопические методы (световая и электронная микроскопия);
- атомный спектральный анализ (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный);
- молекулярный спектральный анализ (спектрофотометрия в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, люминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса);
- масс-спектрометрические методы;
- рентгеноспектральные методы (электронно-зондовый микроанализ и рентгенофлуоресцентный анализ);
- рентгенографические методы (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ);
- разделительные методы (хроматография, капиллярный электрофорез и др.).

Все представленные классификации являются достаточно условными и допускают «пересечение» методов. Основное внимание в курсе изучения методов экспертного исследования будет уделено изучению именно частных общеэкспертных методов. Изложение методов будет основано на классификации методов как по природе получаемой информации об объекте, так и (в рамках этой классификации), по природе явлений, лежащих в основе методов.

2.3. Классификация методов по источнику происхождения, областям науки, из которых они заимствованы, стадиям экспертного исследования

По источнику происхождения и степени приспособленности к нуждам уголовного судопроизводства методы разделяют на три группы: заимствованные из других областей науки и техники и применяемые в неизменном виде; заимствованные из других областей науки и техники, но преобразованные, приспособленные для целей расследования и раскрытия преступлений (специальные приемы судебной фотографии, методы исследования документов в ультрафиолетовом и инфракрасном свете и др.); разработанные специально для целей расследования и раскрытия преступлений (методы дактилоскопии и почерковедения и др.).

Классификацию методов **по областям науки**, из которых они заимствованы (физические, химические, биологические и др.), можно также отнести к классификации по источнику происхождения. Однако такая классификация очень условна, так как многие современные аналитические методы сформированы на основе интеграции различных областей знаний, например, физико-химические, биохимические, биофизические методы и т.п. Кроме того, в такой классификации сложно определить место морфологических методов, имеющих очень большое значение в экспертных исследованиях.

Классификация методов возможна также **по стадиям экспертного исследования**: подготовительной, аналитической, экспериментальной, сравнительной, синтезирующей. Комплекс методов, применяемых для каждой из этих стадий, позволяет решать специфические экспертные задачи, однако это уже будет классификация скорее методик, а не методов. Метод или комплекс методов – лишь составляющая, хотя и основная, часть экспертной методики.

3. Методика экспертного исследования

Определение понятия методики экспертного исследования дано в словаре основных терминов судебных экспертиз.

Методика экспертного исследования – это система научно обоснованных методов, приемов и технических средств, применяемых в логической последовательности при изучении объектов судебной экспертизы для установления фактов, относящихся к предмету определенного рода, вида и подвида судебных экспертиз.

Любая *методика экспертизы* – это программа использования комплексов методов, приемов и технических средств, применяемых в определенной последовательности для решения экспертных задач. Экспертная методика – это, прежде всего, программа действий, которые могут носить категорический или рекомендательный характер. Она ориентирована не просто на исследование объектов экспертизы, а на решение экспертной задачи, поэтому методика экспертного исследования специфична для каждого рода экспертизы, характеризующегося своими объектами и задачами.

По степени общности методики делятся на *типовые и частные (конкретные)*.

Типовая методика – это выражение обобщенного опыта решения типовых экспертных задач. В определенных случаях эта методика может применяться экспертом без какой-либо адаптации, изменения. Такая методика по существу является стандартной и направлена на решение типичных экспертных задач, содержит рекомендации и обязательные правила для экспертов, определяющие схему исследования.

Частная (конкретная) методика – это способ решения конкретной задачи: результат приспособления, изменения типовой экспертной методики либо плод творческого подхода эксперта к решению задачи. По существу это методика, которая направлена на решение нестандартных задач и формируется в процессе исследования.

Типовые методики излагаются в методических пособиях, методических рекомендациях или методических письмах, подготавливаемых и издаваемых ведущими судебно-экспертными учреждениями. Частная методика, формируемая в процессе экспертного исследования, обычно излагается в письменном виде только в заключении эксперта при описании процесса экспертного исследования.

Структуру типовой экспертной методики составляют следующие элементы:

- указание на типичные для данного вида экспертизы объекты;
- указание на возможности методики и ее надежность;
- указания на методы и средства исследования;
- предписания последовательности использования методов и средств;
- условия и процедура применения методов, средств и методики;
- описание возможных результатов применения методов и средств, характеристика этих результатов в аспекте экспертной задачи.

В целях обеспечения научно-методического единообразия применяемых методик в разных ведомствах и подразделениях, а также в целях облегчения доступа к ним всех заинтересованных лиц проводится систематизация методик в области каждого рода экспертизы по видам и подвидам экспертных исследований. Эта работа проводится под эгидой Федерального межведомственного координационно-методического совета по проблемам экспертной деятельности, образованного в 1996 г. Предполагается создать паспорта всех действующих в экспертной практике типовых методик.

Термином *«экспертная методика»* обозначают главным образом программы решения экспертных задач. В то же время можно, отвлекаясь от рода или вида экспертизы, говорить о методике экспертного исследования вообще. При этом речь идет не о производстве экспертизы, а о программе экспертной деятельности в целом. На формирование экспертных методик оказывает существенное влияние характер экспертных задач, которые определяют специфику стадии исследования.

Лекция 2

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Понятие вещества, химического элемента, молекулы, атома.
2. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева.
3. Основные постулаты Н. Бора.
4. Строение молекул. Теория химического строения А. М. Бутлерова.
5. Теоретические основы строения вещества.
6. Состав и структура исследуемых веществ.

Современные методы экспертных исследований направлены на определение структуры и состава объектов. Понять принципы, на которых строится исследование с помощью данных методов, нельзя без знания основных положений теории строения вещества.

1. Понятие вещества, химического элемента, молекулы, атома

Вещество – это отдельный вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными физическими свойствами.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств, он не может разделиться (расщепиться) на простейшие вещества в процессе химических реакций.

Разница между элементом и простым веществом заключается в том, что элемент в соединении не обладает свойствами, присущими веществу. Например, железо как металл Fe и железо в соединении FeS ; фосфор белый и красный – разные вещества из одного элемента.

М. В. Ломоносов первым указал на различие между атомами и молекулами, рассматривая молекулы как мельчайшие частицы вещества, обладающие теми же свойствами, что и вещество в целом. В конце XVIII и начале XIX вв. учеными были определены относительные весовые количества, в которых соединяются между собой различные элементы; в результате было установлено понятие химического эквивалента и определены относительные веса атомов различных элементов (Джон Дальтон). Это позволило характеризовать состав веществ их атомным составом и химическими формулами. Однако теория существования молекул, несмотря на работы Амедео Авогадро и Андре Мари Ампера, получила признание только в 1860 г., когда на Международном съезде химиков было принято решение различать понятия атома и молекулы.

Атом – наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Молекула – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию, обладающая его химическими свойствами и состоящая из одинаковых (в простом веществе) или разных (в химическом соединении) атомов, объединенных в одно целое химическими связями.

2. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева

Представление об атомах как о мельчайших неделимых частицах, из которых состоят все вещества, впервые возникло еще в V в. до нашей эры в трудах древнегреческих философов Демокрита и других, но было чисто умозрительным, не основанным на опытных данных. Только в XVII в. учение об атомах уже как научная гипотеза разрабатывалось Рене Декартом, Исааком Ньютоном и другими учеными. Опираясь на эти разработки Михаил Ломоносов показал, что атом обладает определенными для данного элемента химическими свойствами.

В результате открытия законов электролиза было установлено, что атомы в действительности не являются неделимыми частицами, что они содержат в себе *электроны* – элементарные частицы, обладающие наименьшим отрицательным электрическим зарядом.

В начале XX в. было открыто явление радиоактивности: способности некоторых атомов испускать более простые частицы, а также способности атомов некоторых элементов самопроизвольно превращаться в атомы других элементов. Это заставило признать, что представление об атоме как о неделимой частице было ошибочным.

На основании обобщения ряда экспериментальных данных в 1911 г. Эрнестом Резерфордом была предложена ядерная модель атома, в которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него по тем или иным орбитам электронов.

Подробный анализ проведенных Резерфордом опытов позволил сделать следующие выводы:

- 1) весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в ядре, находящемся в центре атома;
- 2) размеры ядра имеют порядок 10^{-14} м, т.е. примерно в 10 тыс. раз меньше размеров самого атома;
- 3) вокруг массивного ядра по замкнутым орбитам движутся легкие электроны, общий отрицательный заряд которых равен положительному заряду ядра атома.

Таким образом, созданная Резерфордом модель строения атома, получившая название *ядерной*, напоминала строение солнечной системы, где вокруг массивного Солнца на больших расстояниях от него движутся сравнительно легкие планеты.

Поэтому такую модель строения атома иногда называют еще планетарной.

Электронная конфигурация атома натрия приведена в Приложении на рис. 1.

Ядро атома всегда содержит целое число положительных элементарных зарядов e , т.е. заряд любого ядра выражается формулой:

$$q = Z \times e$$

где q – заряд любого ядра,
 Z – число электронов.

Так как в нормальном состоянии атом нейтрален, то общий заряд всех электронов в атоме тоже выражается этим соотношением.

Поскольку абсолютная величина заряда электрона равна e , вокруг ядра атома должно вращаться Z электронов, если атом находится в нормальном состоянии.

В дальнейшем было установлено, что масса атома в условных единицах примерно вдвое превышает номер химического элемента в таблице Менделеева (Приложение, рис. 2), а заряд ядра Z (если за единицу принять наименьший в природе заряд e -) точно равен порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

Измерения масс атомов показали, что наименьшей массой обладает ядро атома водорода. Его масса оказалась в 1836 раз больше, чем масса электрона, а заряд по абсолютной величине оказался равным заряду электрона, т.е. $+e$, или $1,602 \cdot 10^{-19}$ к. Ядро атома водорода получило название протон. Следовательно, порядковый номер элемента Z в таблице Менделеева показывает, во сколько раз заряд ядра атома этого элемента больше, чем заряд протона, или сколько протонов содержится в ядрах атомов этого элемента.

Периодический закон был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 г., когда атом еще считался неделимой частицей. Он гласит: *«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов»*. Таким образом, изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомного веса не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер. Через определенное число элементов происходит как бы возврат к исходным свойствам, после чего вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными различиями.

В периодической таблице элементов Д. И. Менделеев в трех случаях отступил от принципа расположения элементов по возрастанию атомных весов:

- аргон (атомный вес 39,948) впереди калия (39,098);
- кобальт (58,9332) впереди никеля (58,71);
- теллур (127,60) впереди йода (126,9045).

В результате развития учения о строении атомов было показано, что *порядковый номер в периодической системе равен заряду ядра атомов этого элемента*. Установленное Д. И. Менделеевым размещение элементов является абсолютно правильным.

Менделеев, открыв периодический закон химических элементов, предвосхитил открытие закономерности в строении атомов. Зная эту закономерность, можно определить число электронов и число протонов, входящих в состав атома любого химического элемента. Так, например, гелий имеет в таблице Менделеева, порядковый номер 2, следовательно, ядро гелия обладает двумя положительными зарядами, а в оболочке содержится два электрона.

Согласно современным воззрениям каждый электрон в атоме в каждый данный момент находится на определенной орбите, и на этой орбите может находиться только один электрон. Все электроны в атоме распределены по слоям, радиусы орбит которых возрастают пропорционально квадратам натурального ряда чисел 1, 2, 3, 4...

Средние радиусы орбит одних и тех же электронных слоев у атомов разных элементов разные; они тем меньше, чем больше порядковый номер элемента в таблице Менделеева. Максимальное число слоев 6, имеющих такие обозначения: *K, L, M, N, O, P* (Приложение, рис. 3). Наиболее близкий к ядру слой *K*, в этом слое у всякого атома, кроме водорода, могут быть только 2 электрона. Атом *гелия* имеет всего лишь 2 электрона, которые расположены в слое *K*.

Следующий элемент – *литий* (с порядковым номером 3) имеет в электронной оболочке 3 электрона. Два электрона расположены в слое *K* и один электрон – в слое *L*.

Бериллий (с порядковым номером 4) имеет два электрона в слое *K* и два электрона в слое *L* и т. д. до неона, имеющего 10 электронов, из которых 2 электрона в слое *K*, а 8 электронов в слое *L*.

Если во внешнем слое 8 электронов, то такой слой устойчивый, поэтому химические элементы, имеющие 8 электронов во внешнем слое, оказываются инертными.

Электрон – наименьшая отрицательно заряженная частица,

Протон – положительно заряженная элементарная частица, образующаяся при отрыве электрона от атома водорода.

Изотопы – атомы одного элемента, обладающие одинаковым зарядом, но различной массой.

Нейтрон – незаряженная частица, по массе почти одинаковая с протоном.

Протоны и нейтроны обозначают общим термином – *нуклоны*.

Изотопы содержат одинаковое количество протонов, но различаются по содержанию нейтронов.

3. Основные постулаты Н. Бора

Развитая Э. Резерфордом ядерная модель атома была значительным шагом в познании строения атома, однако она не могла объяснить его устойчивости. Ядерная модель атома оказалась неожиданной для физиков по следующим причинам:

При ускоренном движении электрических зарядов должно возникать электромагнитное излучение. Действительно, при колебании зарядов в контуре, состоящем из индуктивности и емкости, создаются электромагнитные волны, а при торможении быстро летящих электронов возникают рентгеновские лучи. Электроны движутся вокруг ядра с центростремительным ускорением под действием силы притяжения к ядру, а это означает, что их движение должно сопровождаться электромагнитным излучением, уносящим энергию электронов. Итак, с каждым оборотом электрон должен приближаться к ядру и, в конце концов, упасть на ядро, т.е. с точки зрения классической физики ядерная модель атома неустойчива, а между тем в действительности атом очень устойчив.

Еще одно противоречие между ядерной моделью атома и законами классической физики относится к спектру излучения атома. По классическим законам электрон, приближаясь к ядру, должен двигаться быстрее, создавая все более короткие электромагнитные волны, поэтому спектр излучения атома должен бы быть сплошным. Однако все проведенные эксперименты показывают, что спектр излучения атома линейчатый.

Ученые столкнулись с дилеммой: либо считать, что предложенная Резерфордом ядерная модель атома не соответствует действительности, либо считать, что законы классической физики имеют ограниченное значение и не могут применяться к движению таких маленьких частиц материи, как электрон. Заменить ядерную модель атома другой моделью, которая соответствовала бы опытам Резерфорда и не противоречила классической физике, не удалось. Наоборот, новые опыты подтвердили правильность ядерной модели атома. Поэтому ученым пришлось остановиться на втором предположении, т.е. признать ограниченность применения законов классической физики к атомам.

Первым решился на это один из самых выдающихся физиков XX в. датский ученый Нильс Бор, Макс Планк в 1900 г. показал, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, то есть отдельными порциями – квантами.

На основании этой теории Н. Бор сформулировал основные постулаты, объясняющие строение электронной оболочки атомов:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым (стационарным) орбитам.

2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение происходит при скачкообразном переходе с одной стационарной орбиты на другую. При этом излучается (при переходе на нижнюю орбиту) или поглощается (при переходе на более удаленную орбиту) квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергий атома в исходном и конечном состояниях.

Электроны внешнего слоя, которые атом может отдавать или присоединять, называются *валентными*. Число валентных электронов соответствует номеру группы данного элемента в таблице Менделеева (вертикальные колонки в таблице). Элементы одной группы имеют одно и то же число электронов.

Валентность – понятие очень сложное. Наиболее общим можно считать следующее определение. **Валентность элементов** – это способность их атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях.

4. Строение молекул. Теория химического строения А. М. Бутлерова

Состав и строение данного вещества не зависят от способа его получения. Качественный и количественный состав молекулы определяется химической формулой вещества, а порядок связей атомов в молекуле выражается структурной формулой молекулы.

Когда вещества реагируют между собой, их атомы могут получать электроны, терять их или приобретать в общее пользование, при этом атомы проявляют тенденцию к образованию устойчивой конфигурации внешней электронной оболочки.

При образовании химического соединения атомы связываются друг с другом, их удерживает вместе **химическая связь**, которая бывает: *ионной, ковалентной, металлической*.

Атомы соединяются в молекулы, образуя химические связи, которые создаются в большинстве случаев путем той или иной перегруппировки электронов, содержащихся во взаимодействующих атомах.

Важнейшими формами таких перегруппировок являются:

– передача электронов от одного атома к другому (ионная связь);

– смещение электронов в направлении к одному из атомов, причем большей частью при этом образуются электронные пары, общие для взаимодействующих атомов и связывающие их между собой (ковалентная связь).

Ионы – это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате потери или присоединения одного или более электронов, при этом образуются стабильные внешние электронные оболочки.

Ионы делятся на: *катионы* и *анионы*.

Катион – положительно заряженный ион, образующийся, когда атом отдает электроны в ходе реакции (он теперь имеет больше протонов, чем электронов).

Водород и металлы имеют тенденцию к образованию катионов.

Их атомы имеют один, два или три электрона на внешней электронной оболочке, и им легче отдать электроны (чтобы образовать стабильную электронную оболочку), чем присоединить их.

У атома магния два электрона на внешней оболочке. Он отдает их с образованием иона (катиона) с зарядом +2.

Анион – отрицательно заряженный ион, образующийся, когда атом получает электроны в ходе реакции (ион имеет теперь больше электронов, чем протонов).

К образованию анионов имеют тенденцию неметаллы. Их атомы имеют пять, шесть или семь электронов на внешней электронной оболочке, и им легче приобрести электроны (чтобы образовать стабильный слой), чем отдать их.

Атом фтора имеет семь электронов на внешней электронной оболочке, поэтому он приобретает один электрон, при этом образуется ион (анион) с зарядом -1.

Некоторые анионы образуются группой атомов, получившей электроны, например кислотные остатки.

При ионизации хлористого водорода в воде образуются ионы водорода и ионы хлора.

Если два элемента реагируют между собой с образованием ионов, возникающие противоположно заряженные катион и анион притягиваются друг к другу. Они остаются вместе благодаря этому притяжению. Химическая связь, возникающая между ионами в результате действия электростатических сил притяжения, называется ионной связью. Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов элементов, далеко отстоящих друг от друга в периодической таблице, например, натрия и хлор (хлорид натрия) и магний и кислород (окись магния), атомы которых удерживаются ионной связью (Приложение, рис. 4).

В них нет молекул, катионы и анионы, притягиваясь, образуют большую *ионную решетку* (Приложение, рис. 5).

У ионных соединений высокие температуры плавления и кипения (связь прочная и, следовательно, требуется большая энергия, чтобы разрушить ее). В расплавленном состоянии или в водных растворах они проводят электричество, так как содержат заряженные частицы (ионы), которые способны двигаться.

Ковалентная связь возникает, когда два атома совместно владеют электронами, при этом каждый атом приобретает стабильную конфигурацию внешней электронной оболочки (Приложение, рис. 6).

Электроны, объединенные в такие пары, называются *электронными парами* (одна пара образует ковалентную связь).

Ковалентная связь образуется путем передачи каждым из взаимодействующих атомов одного электрона (или большего их числа) на образование электронной пары (или пар), общей для обоих атомов, которой и осуществляется связь между ними.

Если эта пара принадлежит атомам в одинаковой степени, то образуется *неполярная ковалентная связь*, если смещена к одному из атомов – *полярная ковалентная связь*.

Ковалентная связь характерна для органических соединений, где она достаточно прочна между атомами.

Температуры плавления и кипения этих соединений низкие, так как притяжения между молекулами мало и, следовательно, требуется небольшая энергия, чтобы его преодолеть. Они не проводят электричество, так как в них нет заряженных частиц (ионов).

В 1861 г. Александр Михайлович Бутлеров создал **теорию химического строения органических соединений**, заключающуюся в следующем:

– атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию новых соединений.

– соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.

– свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», то есть от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния.

Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой. Теория строения химических соединений, предложенная А. М. Бутлеровым, лежит в основе современных воззрений на строение молекул как мельчайших частиц вещества, обладающих его свойствами.

2.5. Теоретические основы строения вещества

Объектами экспертных исследований обычно являются материальные носители информации об исследуемом событии. Ими часто являются вещества разной природы, в разном агрегатном состоянии, в разном количестве.

Вещества бывают *простые* (состоящие из одного элемента – водород, хлор, медь, алюминий и др.) и *сложные* (состоящие из нескольких элементов – вода, щелочи, кислоты и др.).

Вещества разделяют по разным признакам: по агрегатному состоянию, по природе и составу.

1. По **агрегатному состоянию** вещества делятся на *твердые*, *жидкие* и *газообразные*. Существует и четвертое особое состояние вещества – *плазма*.

Плазма – это ионизированный газ, в котором объемные плотности положительных и отрицательных электрических зарядов, образующих плазму заряженных частиц, практически одинаковы, а концентрация этих частиц сравнительно велика.

Плазма образуется при электрических разрядах в газах, при нагреве газа до температуры, достаточно высокой для протекания термической ионизации. От обычного газа она отличается рядом качественных особенностей, например, активным взаимодействием с внешними электрическими и магнитными полями. Плазма – наиболее распространенное состояние вещества в космосе: Солнце, горячие звезды и некоторые межзвездные облака состоят из плазмы.

При криминалистическом исследовании объекты как носители информации рассматривают в различном агрегатном состоянии.

Твердые вещества – это вещества, имеющие устойчивую внешнюю кристаллическую и (или) аморфную формы. *Кристаллическая форма* характеризуется точной четкой температурой перехода вещества в жидкое состояние (температурой плавления) и определенной геометрической формой кристаллов (Приложение, рис. 7).

Частицы, образующие кристалл (ионы – разноименно заряженные, например в $NaCl$, одноименно заряженные – в металлах; нейтральные атомы одного и того же элемента – алмаз; молекулы – кристаллы льда или бензола), располагаются в нем в разной, типичной для данного кристалла закономерности.

Форма и размер кристаллов очень разнообразны. Они зависят от взаимного расположения частиц (атомов, молекул или ионов) в кристалле. Взаиморасположение в пространстве частиц и способ их соединения называется *кристаллической решеткой*. Форма конкретного кристалла зависит от его кристаллической решетки и от того, как эта решетка может быть разрушена вдоль плоскости спайности.

Кристаллическая решетка бывает: *атомная, ионная, молекулярная, металлическая* (Приложение, рис. 8–12). В кристаллах с частицами одинакового размера, например, для металлических решеток (Приложение, рис. 13), возможно самое разнообразное расположение частиц.

Между частицами в кристаллах помимо ионных и ковалентных существуют *металлическая* и *межмолекулярная связи*.

Для кристаллов типичных металлов характерна металлическая связь.

Металлическая связь – это своеобразная связь между двумя частицами в металлах. Решетка металла состоит из положительно заряженных ионов металла с валентными электронами, свободно движущимися между ними (их называют *электронным газом*). В отличие от ковалентной связи, такая связь не обладает ни направленностью, ни насыщенностью.

Свободные или делокализованные электроны образуют связи между атомами металлов, и благодаря их движению металл проводит тепло и электричество. Сила взаимодействия между электронами и ионами очень велика и поэтому у металлов высокие температуры плавления и кипения, так как для разрыва металлической связи требуется большая энергия.

Твердые вещества кроме кристаллической могут иметь еще и аморфную форму.

Аморфная форма вещества – это состояние твердого вещества, в котором, в отличие от кристаллического состояния, молекулы расположены беспорядочно, и вещество изотропно, т.е. имеет одинаковые физические свойства по всем направлениям.

Аморфные тела бывают природными (янтарь, смола) и искусственными (стекло, пластмассы).

Пластмассы – материалы, состоящие в основном из высокомолекулярных соединений и обладающие в одних условиях пластичностью, а в других – ведущие себя как упругие твердые тела.

Жидкости – это вещества, находящиеся в агрегатном состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и газообразным.

В жидкостях расстояние между молекулами соизмеримо с размерами самих молекул $\sim 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$, силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны, поэтому они сохраняют постоянный объем, но не сохраняют форму, а принимают форму сосуда, в которую налиты.

2. По природе и составу все вещества делятся на: *неорганические и органические*.

Неорганические вещества – это вещества, образуемые всеми химическими элементами (исключение – большинство соединений углерода).

Известно более 300 тыс. неорганических соединений. Основные типы неорганических веществ: оксиды, гидроксиды, неорганические кислоты, соли.

Под органическими веществами до середины XIX в. понимали вещества, образующиеся в организмах растений и животных.

В настоящее время под *органическими веществами* понимают соединения углерода (углеводороды и их производные).

Известно свыше 4 млн. соединений углерода, и их число возрастает за счет новых открываемых природных веществ и веществ, синтезируемых в лабораториях. На их долю приходится подавляющая часть массы растительных и животных организмов. Специфика органических соединений заключается прежде всего в строении атома углерода и природе химических связей.

Все органические соединения содержат, помимо углерода, водород, а кроме того, могут содержать кислород, азот, серу, галогены и металлы.

Органические соединения отличаются от неорганических веществ следующим:

1) почти все органические соединения горят, тогда как большинство неорганических соединений не обладает горючестью;

2) при незначительных внешних воздействиях (небольшом нагревании) многие органические вещества изменяются, что вызывает необходимость применения при работе с ними специфических методов;

3) в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом периодической системы (кроме инертных газов), в то время как ни один другой элемент не обладает такой способностью;

4) молекулы органических соединений содержат несколько (иногда большое число) углеродных атомов, обладают изометрией.

Органические соединения по своему строению делятся на следующие классы: алифатические, ароматические, гетероциклические, предельные, непредельные.

Кроме того, можно выделить и специальный класс веществ – высокомолекулярные соединения.

Высокомолекулярные соединения – это вещества, молекулы которых построены из большого числа одинаковых для данного вещества более простых молекул, последовательно связанных между собой посредством химических связей (белки, целлюлоза, крахмал – природные, синтетический каучук).

Высокомолекулярные соединения обладают свойством высокоэластичности. Как правило, высокомолекулярные соединения имеют органическую или элементоорганическую природу.

2.6. Состав и структура исследуемых веществ

Главными информативными признаками веществ как объектов экспертного исследования являются их состав и структура, определяемые с помощью современных аналитических методов. Различают молекулярный, структурно-групповой, фазовый, элементный **состав вещества**.

Молекулярный состав – это качественное и количественное содержание индивидуальных химических соединений, присутствующих в исследуемом веществе или материале. Молекулярный состав индивидуального соединения – это содержание в молекуле структурных фрагментов, порядок их связывания и пространственное расположение.

Структурно-групповой состав – это наличие в молекулах, составляющих исследуемый материал или вещество, структурных фрагментов, определяющих, как правило, класс химических соединений. Понятие используется при невозможности установления индивидуального соединения.

Фазовый состав – это качественное и количественное содержание фаз в исследуемом объекте.

В химии вещество или смесь веществ в определенном ограниченном объеме называется системой. Система может быть гомогенной и гетерогенной.

Гомогенная система представляет собой единое по составу и внутренней структуре скопление частиц либо одинаковых, либо разных, но полностью перемешанных друг с другом. Такой гомогенной системой будет, например вода, раствор сахара или соли, смесь газов, однородное твердое вещество и т.п. Наоборот, система является *гетерогенной*, если в ней одновременно содержатся различные по составу или внутренней структуре скопления частиц, отграниченные друг от друга поверхностями раздела.

К гетерогенным относятся, например, системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, льда и воды, смеси твердых веществ и т.п.

Изолированные друг от друга составные части гетерогенной системы называют фазами.

Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы и вместе с тем фаза – это более общее понятие, чем индивидуальное вещество (вещество может существовать в виде различных фаз – агрегатных состояний, а фаза может содержать несколько химических соединений в растворе). Например: вода и хлороформ не смешиваются и образуют две фазы; вода в равновесии со льдом и паром – трехфазная система

Итак, *фаза* – *однородная часть смеси* (Приложение, рис. 14).

Элементный состав – это качественное и количественное содержание химических элементов в виде атомов или ионов в образце.

Структура вещества – это строение (пространственное расположение) входящих в вещество частиц (молекул, атомов).

Внутренняя структура твердого тела – это строение входящих в твердое тело частиц (атомов, молекул), имеющиеся в нем структурные дефекты и микровключения.

Лекция 3

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В КРИМИНАЛИСТИКЕ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Определение метрологии, использование ее положений криминалистами.
2. Понятие стандарта, стандартизации, технического регламента и сертификации, паспортизации и поверки технических средств, используемых в экспертно-криминалистической деятельности.
3. Физические величины. Размеры физических величин. Понятие измерения.
4. Элементы математической обработки результатов исследований

Исследование любого объекта судебной экспертизы – это сложный многостадийный процесс. На стадии аналитического исследования свойств и признаков объекта экспертизы можно выделить следующие этапы:

- постановка задачи;
- выбор метода и схемы анализа;
- подготовка пробы к анализу;
- измерения, обработка результатов измерений.

В данной лекции рассмотрим некоторые общие положения измерения и методы обработки результатов измерения.

1. Определение метрологии, использование ее положений криминалистами.

Метрология (греч. *metron* – мера и *logos* – слово, учение) – это наука об измерениях, методах и средствах достижения их единства и способах достижения требуемой точности.

Основными задачами метрологии являются:

- установление единиц измерения и воспроизведение их в виде конкретных эталонов с максимально возможной точностью;
- разработка методов передачи верных значений единиц от эталонов к рабочим мерам и измерительным приборам;
- совершенствование методов измерений и разработка новых методов высокоточных измерений;
- осуществление поверок мер и измерительных приборов, применяемых в науке и во всех отраслях человеческой деятельности.

Требования к методам и средствам в экспертно-криминалистической деятельности – обеспечение точности измерений разных параметров и свойств объектов исследования, стандартизация методик экспертного исследования для

внедрения в экспертную практику эффективных и надежных методов. Для выполнения этих требований необходимо знание понятий технического регламента, стандарта, стандартизации и сертификации, паспортизации и поверки технических средств – элементов и средств метрологии, используемых в экспертно-криминалистической деятельности. Требования к метрологии изложены в следующих нормативных правовых актах: Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. № 184 «О техническом регулировании»; Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

2. Понятия стандарта, стандартизации, технического регламента и сертификации, паспортизации и поверки технических средств, используемых в экспертно-криминалистической деятельности

Стандартизация (англ. *standard* – норма, образец, мерило) – процесс установления и применения стандартов, который осуществляется в целях:

- повышения уровня безопасности жизни или здоровья граждан, имущества физических или юридических лиц, государственного или муниципального имущества, экологической безопасности, безопасности жизни или здоровья животных и растений и содействия соблюдению требований технических регламентов;

- повышения уровня безопасности объектов с учетом риска возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера;

- обеспечения научно-технического прогресса;

- повышения конкурентоспособности продукции, работ, услуг;

- рационального использования ресурсов;

- технической и информационной совместимости;

- сопоставимости результатов исследований (испытаний) и измерений, технических и экономико-статистических данных;

- взаимозаменяемости продукции.

Основным результатом стандартизации является установление стандарта. Стандарт в широком смысле имеет два значения:

- 1) образец, эталон, модель, принимаемые за исходные для сопоставления с ними других объектов;

- 2) нормативно-технический документ, устанавливающий:

- единицы величин;

- термины и их определения;

- требования к продукции и производственным процессам;

- требования, обеспечивающие безопасность людей и сохранность материальных ценностей и т. д.

Более упрощенно стандартизацию можно определить как установление в государственном масштабе единых норм и требований, предъявляемых к повышению уровня безопасности жизни или здоровья граждан.

Объекты технического регулирования подчиняются техническому регламенту.

Технический регламент – документ, который принят международным договором Российской Федерации, ратифицированным в порядке, установленном законодательством Российской Федерации или указом Президента Российской Федерации, или постановлением Правительства Российской Федерации, и предусматривает обязательные для применения и исполнения требования к объектам технического регулирования (в том числе зданиям, строениям и сооружениям, процессам производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации продукции).

Техническое регулирование осуществляется в соответствии с принципами:

- применения единых правил установления требований к продукции, процессам производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнению работ или оказанию услуг;

- соответствия технического регулирования уровню развития национальной экономики, развития материально-технической базы, а также уровню научно-технического развития;

- независимости органов по аккредитации, органов по сертификации от изготовителей, продавцов, исполнителей и приобретателей;

- единой системы и правил аккредитации;

- единства правил и методов исследований (испытаний) и измерений при проведении процедур обязательной оценки соответствия;

- единства применения требований технических регламентов независимо от видов или особенностей сделок;

- недопустимости ограничения конкуренции при осуществлении аккредитации и сертификации;

- недопустимости совмещения полномочий органа государственного контроля (надзора) и органа по сертификации;

- недопустимости совмещения одним органом полномочий на аккредитацию и сертификацию;

- недопустимости внебюджетного финансирования государственного контроля (надзора) за соблюдением требований технических регламентов.

Методами стандартизации являются *унификация и типизация*.

Унификация (лат. *unus* – один, *facto* – делаю) – это рациональное сокращение числа объектов одинакового функционального назначения.

Типизация (греч. *typos* – образец, отпечаток формы) – это установление типовых конструкций, методик и так далее на основе общих характеристик для ряда изделий, методик и т. д.

Вопросами стандартизации в нашей стране занимается Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации.

Контроль за техническими средствами невозможен без их паспортизации после изготовления.

Паспортизация – это обеспечение технического средства или методики паспортом, содержащим основные сведения о данном техническом средстве или методике и правилах применения (эксплуатации).

Все используемые в экспертной практике приборы должны иметь паспорт, в котором указаны параметры прибора, допуски и погрешности, даваемые в процессе измерения.

В процессе работы прибора необходим периодический контроль параметров прибора, который называют поверкой.

Поверка – это определение метрологическими организациями погрешности средств измерений и установление их пригодности.

Настройка прибора, т.е. получение заданных в паспорте параметров, называется юстировкой.

Юстировка (нем. *justiren* – выверять, контролировать) – это совокупность операций по доведению погрешностей средств измерений до значений не превышающих соответствующие технические требования.

Задача метрологии в криминалистике – обеспечение точности измерений разных параметров и свойств объектов исследования, стандартизация методик экспертного исследования для внедрения в экспертную практику эффективных и надежных методов.

3. Физические величины. Размеры физических величин. Понятие измерения

Все то, что может изменяться количественно, называется *величиной*. Величины, характеризующие физические явления или определенные свойства материи, называются *физическими*.

Выбор удобных единиц измерения для физических величин имеет огромное значение для науки.

Каждая единица измерения должна быть строго определенной и неизменной, так как только в этом случае научные измерения и установленные с их помощью закономерности будут объективными и могут быть проверены при проведении повторных (или контрольных) опытов.

Наличие различных единиц измерения в отдельных странах тормозило развитие науки и мешало торговле, поэтому в 1889 г. была созвана Международная генеральная конференция по мерам и весам, которая установила единые для всех стран единицы измерения. На этой конференции, в частности, были установлены международные единицы измерения важнейших физических величин: длины, массы, силы, времени.

Для двух первых были изготовлены образцы. Образец единицы измерения, который условились считать единственным подлинным образцом, называется *международным прототипом*, или *эталоном*, данной единицы измерения.

Предполагалось, что создание эталонов наилучшим образом обеспечивает неизменность принятых единиц. Однако это оказалось не совсем верным. Последующие, более точные, измерения показали, что изготовленные образцы метра и килограмма несколько отличаются от задуманных.

Причина такого расхождения понятна. Сделать абсолютно точное измерение невозможно, также невозможно изготовить два абсолютно одинаковых образца единицы измерения. Так как методы измерений постепенно совершенствуются, то после каждой новой проверки пришлось бы менять размеры метра и килограмма. Это заставило отказаться от первоначальных определений метра и килограмма.

По заказу Международного бюро мер и весов были изготовлены по возможности точные копии «архивных» метра и килограмма из сплава платины с иридием. Генеральная конференция 1889 г. выбрала из них по одному образцу и утвердила их как международные эталоны метра и килограмма. Остальные образцы были признаны копиями с эталонов и распределены по жребию между странами, участвовавшими в конференции. Россия получила по две копии с эталонов метра и килограмма.

Наличие эталонов позволило организовать выпуск строго выверенных образцов единиц измерения. Эти образцы систематически сверяются с эталонами для устранения ошибок и злоупотреблений, а с выверенными образцами в свою очередь сличаются измерительные приборы, выпускаемые для массового употребления.

Хранению эталонов, изготовлению новых эталонов и стандартизации приборов для измерения каждая страна уделяет много внимания.

В России Главную палату мер и весов в 1893 г. организовал Д. И. Менделеев, он был ее первым директором. Большая заслуга Д. И. Менделеева в подготовке высококвалифицированных кадров – специалистов-метрологов.

В России стандартизованы как единицы измерения физических величин, так и их обозначения, они определяются ГОСТами.

Международные эталоны метра и килограмма не постоянны, так как с течением времени сами эталоны, как и все в природе, изменяются. Поэтому через много лет метр и килограмм окажутся не такими, как сейчас.

Чтобы сохранить их для потомков, на XI Генеральной конференции по мерам и весам в 1960 г. было принято новое определение метра – через длину световой волны, излучаемой атомами криптона 86, – которое дано в ГОСТе 9867–61. Нового определения килограмма пока не установлено.

Иметь только одну единицу измерения для данной физической величины практически неудобно.

Поэтому кроме основной единицы обычно вводятся дополнительные как большие, так и меньшие ее в десятичной системе.

Для обозначения дополнительных единиц, за исключением очень редких случаев, пользуются одними и теми же приставками (табл. 1).

Смысл этих приставок всегда один и тот же, они даются в ГОСТе 7663–61 например, 5 ма (миллиампер) = 0,005 а (ампер), 23 квт (кило-ватт) = 23 000 вт (ватт).

Таблица 1

Десятичные приставки

Наименование	Отношение к основной единице	Сокращенное обозначение			Примеры
		русское	латинское		
деци-	$0,1=10^{-1}$	д	<i>d</i>	дм	дециметр
санти-	$0,01=10^{-2}$	с	<i>c</i>	см	сантиметр
милли-	$0,001=10^{-3}$	м	<i>m</i>	мм	миллиметр
микро-	$0,000\ 001=10^{-6}$	мк	μ	мкв	микровольт
нано-	$0,000\ 000\ 001=10^{-9}$	н	<i>n</i>	нм	нанометр
пико-	$0,000\ 000\ 000\ 001=10^{-12}$	п	<i>p</i>	пф	пикофарада

В Великобритании, США и некоторых других странах широко распространены так называемые английские меры длины: 1 дюйм = 25,4 мм; 1 фут = 12 дюймов = 304,8 мм; 1 миля сухопутная («статутная») = 1609 м; 1 миля морская («адмиралтейская») = 1852 м (длина одной минуты дуги земного меридиана).

Старые русские меры длины составляли: 1 вершок = 4,445 см; 1 аршин = 28 дюймов = 16 вершков = 0,7112 м; 1 сажень = 3 аршина = 2,1336 м; 1 верста = 500 сажен = 1,0668 км; 1 русская миля = 7 верст = 7,4676 км.

Единицы измерения, устанавливаемые по соглашению, называются основными.

Производные единицы измерения (от основных) выводятся по единому правилу из формул.

Совокупность основных единиц, совместно с выведенными из них производными единицами, составляет систему *единиц измерения физических величин*.

Обилие разных единиц длины (а также и единиц для других физических величин) весьма неудобно на практике, поэтому была принята **Международная система единиц СИ** (французское наименование Systeme International).

В системе единиц измерения СИ *основными* единицами (установленными по соглашению) принимаются:

- единицы длины – метр (м);
- единицы массы – килограмм (кг);
- единицы времени – секунда (с).

Производные единицы:

- единицы площади – квадратный метр (м^2);
- единицы объема – кубический метр (м^3);
- единицы плотности – $\text{кг}/\text{м}^3$ и др.

Количественное различие значений какой-либо величины устанавливается путем сравнения. Сравнить можно только длину с длиной, силу с силой и т.п., но бессмысленно спрашивать, что больше: длина стола или его вес.

Иногда величины, которые можно сравнивать друг с другом, называются однородными, но правильнее говорить о *сравнении различных значений одной и той же физической величины*.

Так, например, при сравнении двух длин одну из них можно условно принять за единицу меры длины и сосчитать, сколько раз она содержится в другой длине. Такое сравнение представляет собой измерение. Очевидно, для каждой физической величины должна быть своя единица измерения, значит измерить – определить, сколько раз в данной величине содержится соответствующая единица измерения. Число, полученное в результате измерения, называется *числовым значением физической величины*.

Например, если при измерении длины стержня сантиметром было получено число 45,5 см, то оно представляет собой числовое значение длины (для данного стержня). Такое число нельзя записывать без наименования (см), так как будет непонятно, с какой единицей измерения производилось сравнение.

Выбор удобных единиц измерения для физических величин имеет огромное значение. Каждая единица измерения должна быть строго определенной и неизменной, так как только в этом случае научные измерения и установленные с их помощью закономерности будут объективными и могут быть проверены при проведении повторных (или контрольных) опытов.

Измерением какой-либо физической величины называется операция, в результате которой мы узнаем, во сколько раз измеряемая величина больше или меньше соответствующей величины, принятой за единицу.

Так, например, за единицу длины принят метр, и в результате измерения длины некоторого отрезка определяется, сколько метров содержится в этом отрезке.

4. Элементы математической обработки результатов исследований

Основной задачей физического эксперимента является измерение численных значений наблюдаемых физических величин.

Принято различать *прямые* и *косвенные* измерения.

При *прямом* измерении производится непосредственное сравнение величины измеряемого объекта с величиной единичного объекта. В результате искомая величина находится прямо по показаниям измерительного прибора, например, сила тока – по отклонению стрелки амперметра, вес – по растяжению пружинных весов и т.д.

Однако гораздо чаще измерения проводят *косвенно*, например, площадь прямоугольника определяют по измерению длин его сторон, электрическое сопротивление по измерениям силы тока и напряжения и т.д. Во всех этих случаях искомое значение измеряемой величины получается путем соответствующих расчетов.

Результат всякого измерения всегда содержит некоторую погрешность. Поэтому в задачу измерений входит не только нахождение самой величины, но также и *оценка допущенной при измерении погрешности*.

Ошибки погрешности измерения бывают: *абсолютные* и *относительные*.

Абсолютной погрешностью определенного при измерении приближенного числа называется разность между этим числом и его точным значением, причем ни точное значение, ни абсолютная погрешность принципиально неизвестны и подлежат оценке по результатам измерений.

Относительной погрешностью приближенного числа называется отношение абсолютной погрешности приближенного числа к самому этому числу.

Если оценка погрешности результата физического измерения не сделана, то можно считать, что измеряемая величина вообще неизвестна, поскольку погрешность может быть того же порядка, что и сама измеряемая величина или даже больше.

В этом состоит отличие физических измерений от бытовых или технических, в которых в результате практического опыта заранее известно, что выбранный измерительный инструмент обеспечивает приемлемую точность, а влияние случайных факторов на результат измерений пренебрежимо мало по сравнению с ценой деления применяемого прибора.

Погрешности физических измерений бывают: *грубые (промахи)*, *систематические*, *случайные*.

Под *грубой погрешностью (промахом)* измерения понимается погрешность, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях. Она может быть сделана вследствие неправильного применения прибора, неверной записи его показаний, ошибочно прочитанного отсчета, неучтен-

ности множителя шкалы и т.п.

Систематические погрешности вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений, они скрыты в неточности самого инструмента и неучтенных факторах при разработке или применении метода измерений. Обычно величина известной производителю систематической погрешности прибора указывается в его техническом паспорте.

Систематические ошибки можно разделить на четыре группы.

1. Ошибки, природа которых нам известна, и величина их может быть точно определена. Такие ошибки устраняются введением поправочного коэффициента (например, стрелка весов стоит не на нулевой отметке, а на отметке 10 мг).

2. Ошибки известного происхождения, но неизвестной величины. Например, на приборе указан класс точности 0,5, значит показания правильны с точностью 0,5 %. Шкала вольтметра от 1 до 150 В, ошибка составляет 0,75 В, и измеренная величина, например 80 В, будет иметь погрешность $80 \pm 0,75$ В.

3. Ошибки, о которых мы не подозреваем, хотя величина их может быть весьма значительной (обычно проявляются при сложных измерениях). Например, определяем плотность материала, деля его массу на объем, а материал внутри имеет полость. Чтобы убедиться в отсутствии таких ошибок, проводят измерения другим методом.

4. Ошибки, связанные со свойствами измеряемого объекта (измерение поверхности цилиндра, имеющего в основании не круглое, а овальное сечение; измерение электропроводности материала проволоки, имеющей дефект – утолщение, трещину, неоднородность).

Случайные погрешности обязаны своим происхождением ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Они имеют различные значения даже для измерений, выполненных одинаковым образом, т.е. носят случайный характер.

Случайные ошибки – это ошибки, о появлении которых не может быть сделано точного предсказания. Правила определения таких ошибок изучаются в теории ошибок – математической дисциплине, основанной на законах теории вероятностей.

Поскольку из-за наличия случайных погрешностей результаты измерений по своей природе представляют собой тоже случайные величины, истинного значения $x_{ист}$ измеряемой величины указать нельзя. Однако можно установить некоторый интервал значений измеряемой величины вблизи полученного в результате измерений значения $x_{изм}$, в котором с определенной вероятностью содержится $x_{ист}$.

$$\bar{x} - \Delta\bar{x} < \bar{x}_{ист} < \bar{x} + \Delta\bar{x}$$

где $x_{ист}$ – истинное значение измеряемой величины;
 Δx – погрешность измеряемой величины;
 \bar{x} – среднеарифметическое значение.

Интервал значений « $\bar{x} - \Delta x$ и $\bar{x} + \Delta x$ » называют *доверительным интервалом*. Вероятность α называют *доверительной вероятностью*, или *коэффициентом надежности*:

$$\alpha = P(\bar{x} - \Delta x < x_{ист} < \bar{x} + \Delta x.)$$

Выражение означает, что с вероятностью, равной α , результат измерений не выходит за пределы доверительного интервала.

Для характеристики величины случайной ошибки необходимо задать два числа, а именно величину самой ошибки (или доверительный интервал) и величину доверительной вероятности.

При обычных измерениях можно ограничиться доверительной вероятностью $\alpha = 0,9$ или $0,95$, а самая высокая степень доверительной вероятности – $0,999$.

Смысл понятий «доверительный интервал» и «доверительная вероятность» состоит в следующем: пусть $\alpha = 0,95$, тогда можно утверждать, что истинное значение не отличается от оценки больше, чем на Δx с вероятностью 95% .

Для оценки случайной погрешности измерения существует несколько способов.

Наиболее распространена оценка с помощью *стандартной* или *средней квадратичной погрешности* (ее часто называют стандартной погрешностью или стандартом измерений).

Оценка величины случайной ошибки.

Пусть проведено n измерений величины x_i . Тогда за лучшую оценку истинного значения результата принимается среднее арифметическое значение:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad ,$$

где n – число измерений;

x_i – текущее значение измеряемой величины.

Средней квадратичной погрешностью называется величина:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}},$$

где \bar{x} – среднее значение измеряемой величины;
 x_i – текущее значение измеряемой величины;
 n – число измерений.

Среднеарифметическая ошибка:

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{x} - x_i|}{n},$$

При достаточно большом числе измерений ($n > 30$) между среднеквадратичной и среднеарифметической ошибками существуют простые соотношения:

$$\delta = 1,25 \xi;$$

$$\xi = 0,8 \delta.$$

При малом числе ($n < 5$) измерений среднеарифметическую ошибку правильнее вычислять по формуле:

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{x} - x_i|}{\sqrt{n(n-1)}}$$

Чтобы определить, на сколько отклоняется от истинного значения среднеарифметическое значение \bar{x} при малом числе измерений, нужно подсчитать коэффициент Стьюдента:

$$t = \frac{\Delta x \sqrt{n}}{\delta}$$

и по табл. 2 найти доверительную вероятность (зависит от числа измерений).

Определение коэффициентов Стьюдента $t\alpha_n$

n	α													
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999	
2	0,16	0,33	0,51	0,73	1,00	1,38	2,0	3,1	6,3	12,7	31,8	63,7	636,6	
3	0,14	0,29	0,45	0,62	0,82	1,06	1,3	1,9	2,9	4,3	7,0	9,9	31,6	
4	0,14	0,28	0,42	0,58	0,77	0,98	1,3	1,6	2,4	3,2	4,5	5,8	12,9	
5	0,13	0,27	0,41	0,57	0,74	0,94	1,2	1,5	2,1	2,8	3,7	4,6	8,6	
6	0,13	0,27	0,41	0,56	0,73	0,92	1,2	1,5	2,0	2,6	3,4	4,0	6,9	
7	0,13	0,27	0,40	0,55	0,72	0,90	1,1	1,4	1,9	2,4	3,1	3,7	6,0	
8	0,13	0,26	0,40	0,55	0,71	0,90	1,1	1,4	1,9	2,4	3,0	3,5	5,4	
9	0,13	0,26	0,40	0,54	0,71	0,90	1,1	1,4	1,9	2,3	2,9	3,4	5,0	
10	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,88	1,1	1,3	1,8	2,3	2,8	3,3	4,8	
11	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,88	1,1	1,3	1,8	2,2	2,8	3,2	4,6	
12	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,3	1,8	2,2	2,7	3,1	4,5	
13	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,3	1,8	2,2	2,7	3,1	4,3	
14	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,3	1,8	2,2	2,7	3,0	4,2	
15	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,87	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	3,0	4,1	
16	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,87	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	2,9	4,0	
17	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,87	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	2,9	4,0	
18	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,6	2,9	4,0	
19	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,6	2,9	3,9	
20	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,9	3,9	
21	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,9	3,8	
22	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8	
23	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8	
24	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8	
25	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7	
26	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7	
27	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7	
28	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7	
29	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7	
30	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,85	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7	

Пример. Число измерений $n = 5$, среднеарифметическое значение $\bar{x} = 21,3$, среднеквадратичная ошибка $\delta = 0,26$.

Определить вероятность того, что истинное значение отличается от найденного не более чем на 0,2 (т.е. $21,1 < x_{ист} < 21,5$).

Вычисляем:

$$t = \frac{0,2 \cdot \sqrt{5}}{0,26} = 1,72 \quad ,$$

находим по таблице:

$$n = 5; t = 1,5; \alpha = 0,8;$$

$$n = 5; t = 2,1; \alpha = 0,9.$$

Следовательно, вероятность того, что истинное значение отличается от найденного не более чем на 0,2, находится в интервале 0,8–0,9.

Лекция 4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТОВ СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Шкала электромагнитных волн. Понятие об электромагнитной природе света.
2. Методы световой микроскопии.
 - 2.1. Микроскоп.
 - 2.2. Виды взаимодействия света с веществом и использование их в световой микроскопии.
 - 2.3. Использование световой микроскопии в экспертных исследованиях.
 - 2.4. Типы микроскопов, использующиеся в экспертных исследованиях.
3. Методы и типы электронной микроскопии.
 - 3.1. Просвечивающая электронная микроскопия.
 - 3.2. Растровая электронная микроскопия.

1. Шкала электромагнитных волн. Понятие об электромагнитной теории света

Существование электромагнитных волн было доказано работами многих ученых. Д. Максвелл разработал теорию электромагнитных явлений и показал, что в природе должны существовать электромагнитные волны. Опыты Г. Герца, доказавшие существование электромагнитных волн и позволившие подтвердить заключение Д. Максвелла о том, что эти волны распространяются с такой же скоростью, как и свет, послужили сильным доводом в пользу электромагнитной теории света.

Были получены и изучены волны с различными длинами.

Так, выдающийся русский физик П. Н. Лебедев создал установку, позволившую ему получить и экспериментально исследовать волны длиной около 6 мм. Исследования Герца, Попова и Лебедева подтвердили теорию Максвелла и показали, что можно получать электромагнитное излучение с длиной волны от нескольких километров до 6 мм. Наиболее короткие волны, длиной около 0,1 мм, с помощью искусственно сделанных вибраторов были получены Глаголевой-Аркадьевой в 1922 г. Однако из теории Максвелла следовало, что в природе имеются значительно более короткие электромагнитные волны, создаваемые естественными вибраторами – атомами и молекулами, представляющими собой световое излучение. Таким образом, к концу XIX столетия было известно электромагнитное излучение с длинами волн от нескольких километров до 6 мм и от 0,3 мм до 0,01 мкм (наиболее короткие ультрафиолетовые волны).

В 1895 г. немецкий физик В. Рентген (1845–1923) обнаружил новые лучи (впоследствии названные рентгеновскими), оказавшиеся электромаг-

нитными волнами, длина которых короче, чем ультрафиолетовых лучей. Первоначально между самыми короткими ультрафиолетовыми волнами и самыми длинными рентгеновскими существовал незаполненный промежуток. Однако впоследствии были экспериментально получены электромагнитные волны, заполнившие как 7 нм этот промежуток, так и промежуток между длинами волн от 6 мм до 0,3 мм.

Изучение радиоактивных явлений позволило обнаружить электромагнитное излучение, длины волн которого еще короче, чем у рентгеновских лучей. Оно было названо гамма-лучами и имеет длину волн от 0,05 нм до 0,001 нм и короче.

Электромагнитные волны могут отличаться друг от друга частотой колебаний. Однако опыт показал, что далеко не все электромагнитные волны могут создавать у человека световое ощущение.

Согласно электромагнитной теории света к световому излучению относятся лишь такие электромагнитные волны, частота колебаний в которых находится в интервале от $4 \cdot 10^{14}$ до $7,5 \cdot 10^{14}$ Гц.

Оказалось, что в этом промежутке частот каждой частоте колебаний соответствует определенное цветовое ощущение.

Так, частота колебаний $4 \cdot 10^{14}$ Гц вызывает у человека ощущение красного цвета, а частота $7,5 \cdot 10^{14}$ Гц – фиолетового цвета.

Так как скорость распространения света в вакууме известна и равна $c = 3 \cdot 10^8$ м/сек, то длину волны светового излучения в вакууме можно найти по формуле:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где ν – частота колебаний.

Частотой называется число повторений колебательного процесса в секунду, т.е. число периодов колебания за одну секунду. Единицей измерения частоты колебаний является герц (килогерц, мегагерц) – одно колебание в секунду. Частота и период колебаний обратно пропорциональны друг другу:

$$\nu = \frac{1}{T}; \quad T = \frac{1}{\nu},$$

где ν – частота колебаний,
 T – период.

Длина красного света в вакууме равна 0,76 мкм, фиолетового – 0,4 мкм.

Таким образом, к световому излучению относятся такие электромагнитные волны, длина которых в вакууме лежит в интервале от 0,76 до 0,4 мкм. Поскольку скорость распространения электромагнитных волн зависит от среды, то границы этого интервала длин волн для каждой среды различны.

Подчеркнем еще раз, *что цвет излучения определяется частотой колебаний*, которая остается неизменной при переходе излучения из одной среды в другую, в то время как длина волны при этом изменяется.

Из электромагнитной теории вытекает также, что падающие на тело электромагнитные волны должны создавать определенное давление. Д. Максвелл вычислил теоретическую величину этого давления. П. Н. Лебедев измерил опытным путем давление, производимое светом на тела, и установил, что оно по порядку величины совпадает с давлением электромагнитных волн. Это послужило одним из доказательств справедливости электромагнитной теории света. Однако с помощью электромагнитной теории света объяснить все оптические явления не удалось.

Световые волны – это лишь разновидность электромагнитных волн, а именно, волны с очень высокими частотами, порядка миллиона миллиардов (10^{15}) герц. Множество других явлений, как из числа известных ранее, так и открытых впоследствии, показало настолько тесную связь между оптическими и электромагнитными явлениями, что электромагнитная природа света превратилась из предположения в твердо установленный факт. Исследования, производившиеся в самых разнообразных областях физики, позволили установить, что диапазон частот или длин электромагнитных волн чрезвычайно широк.

В Приложении на рис. 15 указаны участки λ (или n), занимаемые различными видами электромагнитных волн. Видимые лучи составляют лишь очень малую часть встречающихся в природе электромагнитных волн. Распределение электромагнитных волн по типам сделано в соответствии со способами их возбуждения. Те места шкалы, где волны разных типов перекрывают друг друга, показывают, что волны таких длин можно получить двумя способами, например, волны в 0,1 мм можно получить с помощью колебательного контура и при тепловом излучении тела.

Физические свойства этих волн совершенно одинаковы, так как они определяются длиной волны, а не методом возбуждения волн (табл. 3).

Сопоставляя способы получения электромагнитных волн, можно заметить, что чем меньше размеры вибратора, создающего электромагнитное излучение, тем более короткие волны возникают в окружающей среде. Поэтому изучение коротковолнового электромагнитного излучения имеет огромное значение для уточнения наших представлений о строении вещества.

Таблица 3

Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	λ, μ	другие величины	
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	10^1-10^{-1}	$\nu - 10 \text{ МГц} - 1 \text{ ГГц}$	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	$10^{-1}-10^{-3}$	$\bar{\nu} - 0,1 - 10 \text{ см}^{-1}$	Изменение вращательных состояний
Оптическая УФ Видимая	$10^{-6}-10^{-8}$	$\lambda = 400-200 \text{ нм}$ $\lambda = 750-400 \text{ нм}$	Изменение состояний валентных электронов
Инфракрасная (ИК, КР)	$10^{-3}-10^{-6}$	$\bar{\nu} - 10-13000 \text{ см}^{-1}$	Изменение колебательных состояний
Рентгеновская	$10^{-8}-10^{-10}$	$E - 0,1-100 \text{ КэВ}$	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма-излучение (ядерно-физические)	$10^{-10}-10^{-13}$	$E - 0,01-10 \text{ МэВ}$	Ядерные реакции

Исследования инфракрасного, видимого и ультрафиолетового излучений помогли установить строение молекул и внешних электронных оболочек атомов. Исследование рентгеновского излучения позволило установить строение внутренних электронных оболочек атомов и величины положительных – зарядов их ядер. Изучение гамма-лучей дало много ценных сведений об атомных ядрах и их строении, хотя в этом вопросе еще много неясного.

Каждой длине волны светового излучения (видимой области спектра) соответствует определенный цвет лучей, и цвета монохроматических лучей в порядке возрастания длин волн располагаются следующим образом: фиолетовый, синий, голубой, зеленый, желтый, оранжевый, красный.

Многие цветные стекла пропускают лучи нескольких длин волн, так как на экране при опытах с бипризмой получается несколько систем различно окрашенных полос.

Бипризма представляет собой две призмы с очень малыми преломляющими углами, скрепленные своими широкими поверхностями (Приложение, рис. 16).

Далеко не всякому цвету соответствует единственное значение длины волны. Многие цвета прозрачных тел получаются в результате смешения тех монохроматических лучей, которые проходят сквозь эти тела. Цвета таких тел зависят от состава падающего на них света. Белый свет сложный, так как при освещении бипризмы белым светом получаются полосы, окрашенные всеми цветами радуги, расположенными в вышеуказанном порядке. Белый свет получается в результате наложения монохроматических лучей всех длин волн видимого света, если из белого света каким-либо способом удалить часть монохроматических лучей, то он станет цветным, причем его окраска, как говорилось выше, будет зависеть от состава оставшихся монохроматических лучей.

Цвет прозрачного тела определяется теми лучами, которые оно пропускает, поэтому цвет такого тела может меняться при изменении состава падающего на него света. Чтобы установить, наложением каких монохроматических лучей определяется цвет прозрачного тела, его следует поместить между призмой и экраном, на котором наблюдают спектр белого света. Тогда будет видно, что тело часть лучей поглощает, а смесь оставшихся в спектре лучей и определяет его цвет.

Некоторые цветные стекла поглощают почти все лучи, кроме узкого пучка цветных лучей с близкими длинами волн, например красных.

Такие стекла называются *светофильтрами*. Они применяются для получения света, близкого к монохроматическому. Если красный светофильтр осветить, например, желтыми лучами, то он будет казаться черным, так как желтые лучи он полностью поглощает.

Цвета непрозрачных тел определяются смесью тех лучей, которые они отражают, поэтому их цвет зависит как от самих тел, так и от состава падающего на них света.

Чтобы определить, смесью каких лучей определяется цвет такого тела, на него следует направить спектр белого света.

Те участки спектра, в которых тело кажется черным, оно поглощает. Если на это тело направить такой свет, в котором частично отсутствуют отражаемые телом лучи, то его цвет изменится. Этим объясняется, почему при искусственном освещении многие материалы имеют не такой цвет, как при дневном свете.

Тело, отражающее все цвета спектра белого света в одинаковой степени, при дневном свете будет казаться белым. Если тело сильно поглощает все цвета спектра белого света, то оно кажется черным, например сажа или черный бархат.

При смешении двух красок получается цвет, определяемый смесью лучей, *отражаемых* обеими красками. Он не соответствует цвету, получаемому от наложения световых лучей цвета красок. Из изложенного сле-

дует, что цвет *прозрачного тела* в проходящем и отраженном свете может быть различным.

Цвет *самосветящегося тела* (источника света) определяется составом испускаемого им излучения и для твердых и жидких тел в основном определяется их температурой.

В решении ряда экспертных задач применяются различные светофильтры. Они представляют собой плоскопараллельные пластины, изготовленные из стекла, содержащего специальные добавки, придающие ему различный цвет. Промышленностью изготавливаются комплекты цветных стекол, содержащих более 100 пластин.

В криминалистической фотографии используются съемочные светофильтры – сменные оптические элементы, предназначенные для коррекции спектрального состава или изменения интенсивности света, проходящего через объектив, устранения бликов, получения дополнительных фотографических эффектов, с помощью которых возможно решать те или иные экспертные задачи.

2. Методы световой микроскопии

2.1. Микроскоп

Методами микроскопии в судебной экспертизе исследуется внешнее и внутреннее строение объектов экспертизы. *По принципу увеличения изображения, возможностям и целям* использования выделяют следующие методы микроскопии:

- световая (оптическая);
- электронная микроскопия.

Микроскоп (греч. *micros* – малый, *skopeo* ~ смотрю) – это оптический прибор для наблюдения изображения предметов, не видимых невооруженным глазом (детали менее 0,1 мм) (Приложение, рис. 17).

Волновая природа света накладывает определенный предел на тот минимальный размер деталей, который можно различить с помощью оптического микроскопа. Наименьшее расстояние между двумя точками, различимыми в микроскопе – это *разрешающая способность микроскопа*. Разрешающая способность микроскопа ограничена волновой природой используемого света.

Имеются сведения, что первый прибор типа микроскопа был создан в Нидерландах Захарием Янсенем примерно в 1590 г. Более совершенный микроскоп, в котором можно найти черты современного микроскопа, сконструировал в 1665 г. английский физик Роберт Гук.

Основная цель микроскопии – получение хорошего изображения, т.е. достижение оптимального увеличения, разрешения и контраста.

Оптическая система микроскопа состоит из двух частей более или менее сложной конструкции: *объектива* (обращенного к объекту) и *окуляра* (обращенного к глазу).

Ход лучей в микроскопе, где объектив и окуляр заменены на рисунке простыми линзами. Как и лупа, микроскоп дает возможность рассматривать изображение предмета под большим углом, чем это возможно для невооруженного глаза. Наиболее благоприятные условия при работе с микроскопом осуществляются для нормального глаза в том случае, когда промежуточное изображение $S'_1S'_2$ находится в передней фокальной плоскости окуляра, т.е. изображение $S''_1S''_2$ лежит в бесконечности; при этом глаз находится в ненапряженном состоянии $S'_1S'_2$ находится в передней фокальной плоскости окуляра, т.е. изображение $S''_1S''_2$ лежит в бесконечности; при этом глаз находится в ненапряженном состоянии (Приложение, рис. 18).

Увеличением микроскопа, как и в случае лупы, называется отношение длины изображения какого-либо отрезка, получаемого на сетчатой оболочке глаза при помощи микроскопа, к длине изображения того же отрезка на сетчатке при рассматривании его невооруженным глазом.

Математически увеличение есть отношение размеров изображения к размерам объекта, находящегося в поле зрения микроскопа.

Проходя через окуляр, свет меняет свое направление таким образом, что в глаз попадает конус света со значительно большим углом (это вторичное увеличение, которое обычно выгравировано на окуляре).

Общее увеличение микроскопа есть результат умножения первичного увеличения объектива на вторичное увеличение окуляра.

Наиболее распространенными методами морфологического анализа объектов судебной экспертизы являются методы световой (оптической) микроскопии. Эти методы основаны на получении увеличенного изображения исследуемого объекта за счет взаимодействия света с веществом, которое наблюдают с помощью оптического микроскопа.

Микроскоп позволяет исследователю видеть тонкие детали строения объектов и фиксировать результаты. Можно, кроме того, использовать микроскоп для измерения образцов.

2.2. Виды взаимодействия света с веществом и использование их в световой микроскопии

Все виды взаимодействия света с веществом могут быть разделены на следующие категории: преломление, отражение, поглощение, пропускание, флуоресценция, поляризация, интерференция, дифракция.

Преломление есть изменение скорости света при прохождении границы двух сред, когда он входит в другую среду.

Показатель преломления среды относительно вакуума, т.е. при переходе света из вакуума в среду, называется абсолютным показателем преломления этой среды и обозначают через n .

$$n = \frac{c}{V},$$

где c – скорость света в вакууме,
 V – скорость света в среде.

Во всех системах линз микроскопов свойство преломления используется для фокусировки света и корректировки погрешностей (аббераций) в линзах, а также для того, чтобы передать увеличенное изображение препарата в глаз.

Показатель преломления зависит от длины волны света (λ): он возрастает с уменьшением длины волны (синий свет) и уменьшается с увеличением длины волны (красный свет). Это различие в зависимости от длины волны света имеет большое значение.

Белый свет, проходя через линзу, сфокусируется в серии фокусов в соответствии с длинами волн составляющих цветов, причем синие цвета окажутся ближе к линзе (для них фокусное расстояние короче), чем красные (их фокусное расстояние длиннее). Это приводит к тому, что край изображения, полученного с помощью белого цвета, оказывается окрашенным. Расстояние между этими фокусами есть величина хроматической абберации.

Абберациями называют погрешности оптических систем. Хроматическая абберация возникает в результате дисперсии света, т.е. луч белого цвета, пройдя через линзу, разлагается на составные части, причем фиолетовые лучи преломляются сильнее красных (остальные находятся между ними).

Дисперсией называется зависимость абсолютного показателя преломления света в веществе от длины волны и является характеристикой материала линзы.

Явление дисперсии вызвано тем, что сложный свет, состоящий из лучей с различной длиной волны, разлагается в спектр, так как они неодинаково преломляются. Наиболее сильно преломляются и отклоняются от первоначального направления фиолетовые лучи, меньше – красные.

Оно используется в экспертных исследованиях, например, при анализе химического состава различных веществ спектральным методом: например, для выявления в препаратах волокон асбеста. Но она может выполнять и негативную роль, например, из-за нее возникает хроматическая абберация объективов.

Стекла с различной дисперсией используются для коррекции аббераций в системах линз. Чтобы избежать нечеткого изображения вследствие влия-

ния границы «стекло – воздух», используют иммерсионное масло, имеющее тот же показатель преломления, что и стекло.

Отражение от поверхности материалов широко используется в микроскопии. Оно также связано с длиной волны.

Если свет всех длин волн поглощается равномерно и, следовательно, не отражается деталями образца, то детали будут выделяться по тональности освещения, т.е. по оттенкам серого цвета. Если поглощение различается в зависимости от длины волны, то детали изображения будут окрашены. Получающийся цвет есть результат того, что из белого цвета удалены поглощаемые длины волн. То же можно сказать и об изображении в отраженном свете.

Если свет всех длин волн отражается от поверхности в равной мере, то изображение ее не будет различимо в ярком свете. Если же одна длина волны отражается, а другие составляющие белого света поглощаются, то поверхность будет окрашена в соответствии с длиной отраженного света.

При распространении излучения в какой-либо среде, кроме вакуума, всегда имеет место поглощение энергии излучения, которое зависит от рода среды, состава излучения, температуры и т.д. Если распространяющийся в среде световой поток полностью поглощается, пройдя в ней весьма малое расстояние, то среда называется непрозрачной. Например, все металлы непрозрачны.

Если же световой поток может проходить в среде большие расстояния, ослабевая при этом незначительно, то среда называется прозрачной. Прозрачные вещества – это всегда диэлектрики.

Некоторые вещества, поглощая свет одной длины волны, испускают свет большей длины волны.

Если имеется задержка между поглощением и испусканием, то говорят о *фосфоресценции*, а если испускание прекращается сразу же после удаления возбуждающего света, то говорят о *флуоресценции*.

Длина волны испускаемого света, как правило, больше, чем длина возбуждающего света. Это явление лежит в основе флуоресцентной микроскопии, где используется возбуждение ультрафиолетовым, синим или зеленым светом.

Явления флуоресценции и фосфоресценции имеют широкое практическое применение. Например, в люминесцентных источниках света, в люминесцентном анализе и дефектоскопии, при действии экранов и пленок различных электронно-лучевых трубок и приборов, в живописи (станковой, театральной, архитектурной), в аварийном, рекламном и декоративном освещении.

Световые лучи представляют собой электромагнитные волны, колебания которых происходят в направлении, перпендикулярном направлению луча.

Некоторые вещества пропускают (поглощают) свет в зависимости от направления колебаний световой волны по отношению к определенной плоскости. Такие вещества могут пропускать лучи с *колебаниями только в одной плоскости*, и тогда, пройдя через это вещество, свет становится *плоскополяризованным*. Вводя пластинку такого вещества в микроскоп между источником света и препаратом, исследователь получает возможность наблюдать, как влияет препарат на плоскополяризованный свет.

Поляризация света наблюдается на границе раздела двух прозрачных сред при отражении и преломлении лучей. Колебания, параллельные границе раздела, большей частью остаются в отраженном луче, а перпендикулярные им колебания – в преломленном луче.

Таким образом, отраженный и преломленный лучи оказываются частично поляризованными во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Степень их поляризаций зависит от угла падения. Наибольшая поляризация получается, когда отраженный и преломленный лучи составляют угол 90° . В этом случае отраженный луч оказывается полностью поляризованным, а преломленный – только частично. Это свойство света используется при исследовании объектов в поляризованном свете.

Помещая образец на столик микроскопа и вращая образец, можно получить поляризованный отраженный свет и, таким образом, информацию о специфических особенностях исследуемого образца. По особенностям свечения в поляризованном свете различают, например природу волокон.

Интерференция света – это явление, возникающее при совместном воздействии двух и более источников света, при котором их лучи либо усиливают, либо ослабляют друг друга. Это происходит в зависимости от соотношения между фазами взаимодействующих световых волн.

Для изучения этого явления используют *интерферометр* – прибор для высокоточных измерений, в частности для определения толщины пленок, пластин, слоев жидкости и т.п.

На явлении интерференции света основано просветление оптики, в том числе и объективов фотоаппаратов. На поверхности линз наносят прозрачную тончайшую пленку из материала с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления стекла линзы. Действие просветления заключается в том, что происходит интерференция лучей, отраженных от обеих поверхностей пленки. В результате происходит как бы гашение одних лучей другими, поверхность пленки уменьшает отражение света линзой. Полное гашение может быть достигнуто лишь для определенной длины волны. Поэтому для достижения наибольшего эффекта про-

светления толщину пленки подбирают для самого яркого желто-зеленого участка спектра, имеющего длину волны 556 нм. При этом полностью гасится отражение света с данной длиной волны и существенно ослабляется свет соседних участков спектра. Остальной же свет отражается, благодаря этому, мы видим, что просветляющая пленка имеет фиолетовый оттенок

Дифракция (лат. *diffractus* – разломанный) – это огибание волнами встречных препятствий, то есть отклонение от прямолинейности распространения света при прохождении через отверстия малых размеров.

В чистом виде дифракция наблюдается в том случае, когда диаметр этого отверстия соизмерим с длиной волны света. Во всех остальных случаях можно наблюдать лишь частичную дифракцию, которая наблюдается при прохождении света через диафрагму объектива или осветителя. При этом диафрагмируют только те лучи, которые проходят у края диафрагмы. По этой же причине если сильно задиафрагмировать объектив (до 1:8 и меньше), то во время съемки не только не повышается резкость изображения, но она может даже снизиться.

Дифракция имеет фундаментальное значение для микроскопии.

Размытые детали на границах изображения структур рассматриваемого препарата – это следствие рассеивания света, которое происходит в основном вследствие дифракции, вызываемой препаратом.

2.3. Использование световой микроскопии в экспертных исследованиях

Очередной этап экспертного исследования внешних особенностей небольших твердых объектов состоит в их изучении с помощью световой микроскопии.

С точки зрения физического состояния – это свободнолежащие микрочастицы или образующие микроструктуру поверхности сыпучие вещества, смеси волокон, биологические структуры, монокристаллы, изделия и их фрагменты.

В экспертной практике световые микроскопы используются для:

– для предварительного исследования объектов, к которому, в частности, относится подготовка объекта к последующему исследованию (разделению многокомпонентных веществ и многослойных материалов, извлечению микрочастиц с предмета носителя и др.), а также определения различных физических и химических свойств объектов;

– для решения конкретных экспертных задач широко распространены световые микроскопы специального назначения (так называемые криминалистические микроскопы), которые приспособлены.

Например, с помощью сравнительного микроскопа для исследования пуль и гильз решается вопрос, из какого оружия производилась стрельба.

По характеру освещения исследуемого объекта световую микроскопию разделяют на микроскопию в *проходящем, отраженном и поляризованном свете*.

Рассмотрим варианты исследования объектов, которые наиболее часто используются в криминалистической экспертизе для конкретных экспертных задач.

Исследования в отраженном в проходящем свете осуществляется:

- по методу светлого поля;
- по методу темного поля.

При микроскопическом исследовании в отраженном свете лучи попадают на непрозрачный объект, через него не проходят, но отражаются.

По методу светлого поля объект освещают:

– сверху из самого микроскопа, при этом свет проходит через тубус и объектив, который одновременно выполняет и функцию конденсора. Отраженный от поверхности объекта свет попадает в глаз наблюдателя, таким образом, получают вертикально падающее освещение;

– сверху, используя боковое освещение объекта (осветитель вынесен за пределы микроскопа) с одной или нескольких сторон. Благодаря боковому освещению изображение становится более контрастным. Для получения вертикального освещения в осветительную систему необходимо ввести opak-иллюминатор.

Оптическая (световая) микроскопия в отраженном, проходящем и поляризованном свете широко используется при исследовании объектов судебной экспертизы в следующих целях:

– *метод светлого поля в проходящем свете* для исследования достаточно прозрачных (не поглощающих свет) объектов с включениями, которые выглядят темным пятном на светлом поле.

– *метод темного поля в проходящем свете* для исследования прозрачных объектов. Для исследования светлых деталей объектов на темном поле.

Методы исследования объектов в проходящем свете используются в судебной экспертизе при исследовании осколков стекол, ювелирных камней, объектов биологической природы, волокнистых материалов.

Метод микроскопии в отраженном свете используют при исследовании непрозрачных объектов. Это широкий круг объектов судебной экспертизы: частицы изделий из металлов и сплавов, лакокрасочных покрытий, окрашенных волокон, волосы, документы и любые другие непрозрачные твердые вещества и материалы.

При исследовании лакокрасочных материалов и покрытий микроскопия в отраженном свете используется для установления количества слоев в покрытии, их последовательности и толщины, наличия включений, загрязнений, взаимного проникновения слоев, образования различного рода воздушных пор, пузырей, раковин и других дефектов технологического характера и признаков старения ЛКП.

По применяемому источнику света световую микроскопию разделяют на: люминесцентную микроскопию, микроскопию в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах электромагнитного излучения.

Ультрафиолетовая и инфракрасная микроскопия позволяет проводить исследование объектов за пределами видимой области света и получать дополнительную информацию об объектах.

Так, микроскопия в ультрафиолетовой области спектра (200-400 нм) часто применяется для исследования биологических объектов, документов (следов травления), денежных знаков. Инфракрасная микроскопия (750-1200 нм) дает возможность изучать внутреннюю структуру объектов, не прозрачных в видимом свете (кристаллов, минералов, некоторых видов стекла, лакокрасочных-покрытий и др.).

Люминесцентная микроскопия используется для наблюдения люминесценции некоторых веществ в видимой области спектра при ее возбуждении ультрафиолетовым излучением. Используется для обнаружения следов нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов (ГСМ) на предметах-носителях, для доказательства наличия следов крови и выделений человека, при исследовании стекол, химических ловушек, идентификационных меток и любых люминесцирующих микрочастиц объектов судебной экспертизы с целью их обнаружения и дифференциации.

2.4. Типы микроскопов, использующихся в экспертных исследованиях

Экспертно-криминалистические лаборатории оснащаются, в частности, отечественными микроскопами типа МБС, МБР и сравнительными микроскопами типа МСК, реже – МИСАМ.

Микроскоп биологический стереоскопический МБС-10 – один из наиболее широко распространенных микроскопов отечественного производства, используемый экспертами-криминалистами в практической работе.

Микроскоп позволяет исследовать объект как в отраженном, так и в проходящем свете в диапазоне увеличений от $3,6^x$ до 100^x . Микроскоп оборудован сменными окулярами кратности 6^x , 12^x , 8^x , 14^x , что позволяет изменять увеличение в достаточно широком диапазоне.

При помощи микроскопов семейства МБС возможно и проведение измерения линейных размеров и площадей различных исследуемых объектов. Для этого используются специальные окуляры со встроенной окулярной шкалой или окулярной сеткой. Получение количественной информации об исследуемых объектах значительно расширяет возможности данного микроскопа. Специальная фотонасадка дает возможность также фиксировать исследуемые особенности объектов с помощью фотографирования. Данный микроскоп обычно используют как при предварительном, так и при последующих этапах экспертного исследования в целях получения необходимой информации об объектах.

Например, с его помощью получают информацию о частях боеприпасов (пуль, гильз, дроби), порохе, следах выстрела и взрыва; при техническом исследовании документов исследуется структура бумаги, материалы штрихов (чернил, паст шариковых ручек, карандашей, красок, фломастеров); при расследовании ДТП – различные виды стекла, полимерных материалов, тканей и волокон, и т. д.

Стереозффект в биологических стереоскопических микроскопах типа МБС достигается с помощью объектива, состоящего из двух частей – собственно объектива и галилеевой системы. Галилеева система служит для оперативного изменения увеличения микроскопа, а собственно объектив имеет такую конструкцию, которая позволяет рассматривать объекты под определенным углом, как бы «раздваивая» луч, создавая при этом два луча, каждый из которых направляется в «свой» глаз.

Биологические микроскопы – широкий класс микроскопов, работающих в проходящем свете и позволяющих вести исследование прозрачных объектов с различной кратностью.

Широко распространены такие микроскопы производства Чехии типа «Раду». Такие микроскопы снабжены револьвером с набором объективов различного увеличения ($3,7^x$, $9,2^x$, 40^x , 60^x , 100^x), т.е. общее увеличение может составлять до 1000^x .

Для повышения четкости изображения при исследовании объектов с такой кратностью необходимо использовать масляную иммерсию – препарат помещают в каплю масла с подобранными оптическими свойствами. Оптическая система микроскопа позволяет вести фотографирование с помощью микрофотонасадки (МФН).

К *микроскопам специального назначения*, которые используются криминалистами, относятся микроскопы – МСК (*микроскоп сравнительный криминалистический*). С их помощью можно проводить исследование объектов по линии разрыва, разлома, воссоздать целое по частям, изучать микротрассы одновременно на двух объектах и т. д.

Такой микроскоп состоит из двух самостоятельных оптических систем и проекционной системы, которая передает изображение не только в общий для них тубус, но и на экран и приспособление для фотосъемки. Так как данный микроскоп предполагает исследование двух объектов одновременно, то он имеет два предметных столика, на которые помещают сравниваемые объекты. Объекты освещаются, и отраженный от них (или проходящий сквозь них) свет, попадая в объектив, проходит через галилееву систему и попадает на разделительную призму, благодаря которой появляется возможность одновременного наблюдения двух объектов.

Микроскопы МСК-1 позволяют также проводить исследования как в проходящем, так и в отраженном свете. Увеличение этих микроскопов превышает 1500^{\times} . Обычно с их помощью проводят трасологические и баллистические исследования. Используя микроскопы сравнения, можно проводить идентификацию оружия по следам нарезки на пулях. Микроскоп МСК-1 позволяет проводить фоторазвертку на сравниваемом объекте.

Принципиальное отличие микроскопа МСК-1 от других подобных микроскопов состоит в том, что он дает прямое изображение двух сравниваемых в одном поле объектов при наблюдении с помощью бинокулярного тубуса.

Металлографические микроскопы предназначены для исследования микроструктуры металлов и сплавов. В криминалистических исследованиях эти данные могут служить надежным идентификационным признаком при проведении трасологических, судебно-технологических, баллистических исследований. Такие микроскопы можно также использовать при технической экспертизе документов, например, при исследовании штрихов (определении их структуры), места пересечения штрихов, структуры тканей и т. д. Объективы таких микроскопов обладают, как правило, малыми фокусными расстояниями и, следовательно, большими увеличениями. Работу на металлографических микроскопах обычно проводят методом светлого поля.

Основными типами таких микроскопов, выпускаемых в нашей стране, являются микроскопы марки МИМ и ММР.

Микроскопы ультрафиолетовые и инфракрасные предназначены для визуального исследования и фотографирования исследуемых объектов в УФ- или ИК-лучах. Исследования на таких микроскопах можно вести методами светлого и темного поля, в отраженных и проходящих лучах, а также с помощью опак-иллюминатора. В России в настоящее время выпускают микроскопы марки МУФ и МИК.

Поляризационные микроскопы используются для исследования прозрачных и непрозрачных объектов методом светлого и темного поля или фазового контраста. Для расширения возможности исследования объектов

в поляризованном свете используются специфические принадлежности: микрофотонасадки, фотометрические насадки, окулярный микрометр, которые входят в комплекты всех исследовательских микроскопов.

Современные микроскопы снабжены насадками для вывода увеличенного изображения объекта на экран и с возможностью его фотографирования. Микроскопы нового поколения снабжены телекамерами и персональными компьютерами для выявления признаков исследуемых объектов и сравнительного исследования объектов по этим признакам с помощью специальных программ.

Световые микроскопы позволяют исследовать объекты при увеличении до $2000\times$. Изображение в данных микроскопах формируется с помощью световых лучей и характеризуется достаточно низким разрешением (0,2 мкм) и малой глубиной резкости, что не всегда позволяет выявить особенности тонкого строения объекта.

3. Методы электронной микроскопии

3.1. Типы электронных микроскопов

Электронная микроскопия – это метод изучения структуры поверхности микрообъектов с помощью потока электронов, позволяющий исследовать объекты при увеличении порядка $2 \cdot 10^5$ и обладающий высокой разрешающей способностью. В экспертной практике используется метод просвечивающей электронной микроскопии и метод растровой электронной микроскопии.

Движущийся электрон ведет себя как волна, причем его длина в 50000 раз меньше длины волны света, следовательно, и объекты, которые можно наблюдать в потоке («лучах») электронов, могут быть значительно меньше.

Применение электронных микроскопов позволяет получить увеличение свыше 100 тыс. крат. Использование таких микроскопов весьма эффективно при исследовании надмолекулярных структур полимерных материалов, резин и других веществ, проведении судебно-биологических и других экспертиз. Однако работа на таких микроскопах требует высокой квалификации и навыков.

Первый электронный микроскоп был построен в начале 30-х годов XX в. В нем вместо лучей света использовались быстрые электроны, а вместо стеклянных линз – электромагнитные катушки или электронные линзы.

Электронные микроскопы – приборы, позволяющие с помощью пучка электронов и специального экрана получать изображение объектов, недоступных для наблюдения в обычном световом микроскопе. Они дают возможность увидеть отдельные коллоидные частицы, крупные макромоле-

кулы (например белков), вирусы, элементы кристаллической решетки и другие субмикроскопические объекты размером $10^{-7} - 10^{-5}$ см.

Практически на электронных микроскопах возможно разрешение около 2 Å (увеличение до 10^6).

По способу исследования объектов микроскопы можно разделить на следующие типы:

– *просвечивающие* микроскопы, в которых исследуемый объект просвечивается пучком электронов, создающим затем на экране или фотопластинке соответствующее изображение.

– *растровые электронные* микроскопы, в которых изображение создается электронами, отраженными исследуемой поверхностью, причем пучок электронов сканирует поверхность подобно лучу в телевизионном кинескопе. Современные растровые электронные микроскопы оснащены спектрометрами, позволяющими проводить рентгеноспектральный анализ элементного состава изучаемой микрочастицы.

– *отражательные* микроскопы, в которых изображение получается за счет потока электронов, отраженных от поверхности рассматриваемого объекта.

– *эмиссионные* электронные микроскопы, в которых изображение формируется электронами, испускаемыми поверхностью самого исследуемого объекта.

3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

В настоящее время наибольшее распространение получили электронные микроскопы просвечивающего типа, так как они обладают наибольшей разрешающей способностью и с их помощью можно всесторонне исследовать самые различные объекты. Эти микроскопы позволяют получать светлопольные, темнопольные и стереоснимки в широком диапазоне увеличений.

Метод используется для исследования деталей микроструктуры объектов, не видимых в световом микроскопе (мельче 0,1 мкм).

Он позволяет выявлять внутреннюю структуру и морфологию поверхности различных объектов и проводить их сравнение при исследованиях по таким морфологическим признакам, как размер и форма микрочастиц (на поверхности или в следе).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) используется для исследования объектов в виде тонких срезов или суспензий в проходящих электронных пучках. Исследования проводятся на просвечивающих электронных микроскопах, обладающих самой высокой разрешающей способностью по сравнению с другими типами электронных микроскопов (0,2–0,3 нм) и увеличивающих объект до 500 тыс. крат.

Поскольку метод ПЭМ позволяет исследовать объекты в виде тонких пленок или суспензий, то для большинства объектов судебной экспертизы необходима предварительная пробоподготовка, часто приводящая к частичному повреждению или уничтожению исследуемых объектов.

Используются следующие методы подготовки объектов для анализа:

- получение реплик с объекта (когда исследуется не сам объект, а слепок его поверхности), как, например в случае металлов или волокнистых материалов. Это метод пробоподготовки не повреждающий объект;
- утончение объектов (приготовление фольги из металлов и сплавов);
- разрушение объектов с извлечением из них исследуемого компонента (сажи из резины, загустителей смазок);
- получение ультратонких срезов (волокнистых и лакокрасочных материалов).

С помощью ПЭМ в судебной экспертизе решаются следующие задачи:

- определение марки сажи в саженаполненных материалах (резине, тонерах);
- определение причины разрушения изделия из металла (по характеру излома);
- определение типа загустителя в смазках (исследование загустителей пластичных смазок в целях установления их родовой принадлежности);
- определение вида волокнистого материала (установление формы, размеров частиц красителя и характера их распределения), наличия различных отделочных материалов, эксплуатационных признаков;
- определение фазового состава кристаллических веществ;
- выявление особенностей технологии изготовления (термической обработки) ряда изделий из стекла.

3.2. Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) позволяет получать ценную информацию о морфологических особенностях поверхности твердых объектов. РЭМ основана на сканировании объекта исследования электронным пучком (зондом) предельно малого сечения (несколько ангстрем). При облучении зондом участка поверхности, размер которого определяется размером зонда, возникает достаточно интенсивный ответный сигнал (вторичные электроны) от этого участка, характеризующий особенности поверхности данного участка.

Для получения информации о достаточно большом участке поверхности проводят сканирование зондом по определенной программе, т.е. условно разбив эту поверхность на микроучастки и двигаясь по ней по-

следовательно. Это позволяет облучать участки, по размеру соответствующие размеру зонда, и таким образом получать информацию об исследуемой поверхности.

По разрешающей способности (3–5 нм) и увеличению до 300 тыс. крат растровая электронная микроскопия уступает просвечивающей, но при этом имеет ряд существенных преимуществ:

- дает большую глубину резкости при различных увеличениях;
- не требует предварительной пробоподготовки объектов, часто приводящей к их разрушению;
- предоставляет возможность исследования не только микро-, но и макрообъектов благодаря большим размерам камеры для образцов.

С помощью РЭМ решаются следующие задачи:

- определение причины разрушения изделия из металла;
- определение состояния автомобильных ламп в момент их разрушения при дорожно-транспортном происшествии (ДТП);
- обнаружение и определение продуктов выстрела; определение вида волокнистого материала (текстильных волокон, древесины, волос);
- установление общей родовой (групповой) принадлежности волокон (по особенностям морфологии их поверхности, наличию частиц отделочных препаратов, следов механического, температурного и эксплуатационного воздействия);
- установление последовательности выполнения записей (исследование пересекающихся штрихов на материалах письма);
- определение вида лакокрасочных покрытий (числа и толщины слоев, формы частиц пигмента, вида грунта);
- установление общей родовой (групповой) принадлежности лакокрасочных покрытий (выявление технологических и эксплуатационных признаков по морфологии верхней и нижней поверхностей).

Метод электронной микроскопии имеет и недостатки. К ним следует отнести высокую стоимость электронных микроскопов. Работа на них достаточно сложная, так как наблюдаемый объект должен находиться в вакууме. Достаточно трудоемкой и сложной оказывается и предварительная подготовка проб.

Однако все трудности и недостатки окупаются большой разрешающей способностью электронных микроскопов.

Лекция 5

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.
2. Понятие растворов, растворителей, растворенных веществ, концентрации.
3. Классификация методов аналитической химии. Химические методы и их использование в криминалистике.
 - 3.1. Методы разделения и концентрирования и их использование в криминалистическом исследовании.
 - 3.2. Методы определения качественного состава соединений и их смесей, использование их в криминалистическом исследовании.
 - 3.3. Метод определения количественного состава соединений и их смесей, использование их в криминалистическом исследовании.
 - 3.3.1. Гравиметрический (весовой) метод.
 - 3.3.2. Титриметрический метод.

1. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила безопасности:

1. Приступать к работе можно только после разрешения преподавателя.
2. При выполнении работы необходимо соблюдать условия проведения аналитической реакции и строго придерживаться дозировки реактивов, указанных в учебнике. Необходимо внимательно читать надписи на этикетках, прежде чем взять необходимый реактив.
3. Все опыты, сопровождающиеся выделением ядовитых, летучих, неприятно пахнущих веществ (например выпаривание, кипячение растворов кислот, а также растворов, содержащих галогены, аммиак, сероводород и т.п.), проводить только в вытяжном шкафу.
4. **Реактивы нельзя пробовать на вкус, так как большинство из них ядовиты.**
5. Нагревая жидкость в пробирке, необходимо держать ее так, чтобы отверстие было направлено в сторону от себя и работающих рядом товарищей. Наливая или нагревая жидкость, нельзя наклоняться над сосудом, так как возможно разбрызгивание или даже выброс раствора.
6. При определении запаха раствора легким движением руки направлять струю воздуха от сосуда к себе.

7. При разбавлении концентрированных кислот **вливать кислоту в воду**, а не наоборот.

8. При взбалтывании растворов в пробирках или колбах нужно плотно закрывать их пробками, **запрещается закрывать пробирку пальцем**.

9. Нельзя засасывать едкие и ядовитые жидкости в пипетки ртом, так как при этом возможны химические ожоги или отравления. Концентрированные щелочи, кислоты, ядовитые растворы, агрессивные жидкости набирают в пипетку с помощью резиновой груши. .

10. В помещении лаборатории запрещается оставлять без присмотра зажженные горелки, плитки, водяные бани, держать вблизи горящих горелок эфир, спирт и другие воспламеняющиеся вещества.

11. Работу с легковоспламеняющимися веществами и горючими жидкостями следует проводить в вытяжном шкафу с приспущенными дверцами и при работающей вентиляции, выключенных газовых горелках и электроприборах.

12. Отработанные горючие жидкости собирают в специальную герметично закрывающуюся тару и передают для уничтожения или регенерации.

13. Учащиеся должны изучить правила противопожарной безопасности и руководствоваться ими в своей работе.

14. В случае ожога лица, рук кислотой или щелочью необходимо оказать пострадавшему первую помощь: обмыть пораженное место большим количеством воды, а затем обработать: при ожоге кислотами 1 % раствором гидрокарбоната натрия, при ожоге щелочами – 1% раствором уксусной кислоты. В обоих случаях после этого наложить повязку из бинта, смоченного этиловым спиртом. При попадании кислоты или щелочи в глаза необходимо промыть их большим количеством воды, а затем разбавленным раствором пищевой соды или 1% раствором борной кислоты (при попадании щелочи).

15. Работу в лаборатории необходимо проводить в халате. На лабораторных столах не должны находиться сумки, пищевые продукты и другие посторонние предметы.

2. Понятие растворов, растворителей, растворенных веществ, концентрации

Эксперту необходимо знать, что такое растворы, в каких единицах выражается их концентрация, как их готовить, хранить и т.п. В природе и технике растворы имеют огромное значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости: кровь, лимфа и др.

Многие химические реакции протекают в растворах.

Растворы – это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия.

Жидкость, в которой растворяется вещество, образуя раствор, называется *растворителем*.

Вещество, которое растворяется в растворителе, образуя раствор, называется *растворенным веществом*.

Важной характеристикой любого раствора является его состав. Существуют различные способы численного выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация др.

Массовая доля растворенного вещества – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора, т.е.

$$w_g = \frac{m_g}{m}$$

где w_g – массовая доля растворенного вещества;

m_g – масса растворенного вещества;

m – общая масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества w_v обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества – серной кислоты в воде равна 0,05 или 5%. Это означает, что в растворе серной кислоты и воды массой 100 г содержится серная кислота массой 5 г.

Молярная концентрация или молярность – это величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора. Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или определенном объеме растворителя или раствора.

Разбавленный раствор – раствор с низкой концентрацией растворенного соединения.

Концентрированный раствор – раствор с высокой концентрацией растворенного соединения.

Наиболее часто употребляемым способом концентрации при приготовлении растворов как в криминалистике, так для бытовых нужд является *процентный*.

В фотографии все рецептуры проявляющих, фиксирующих и других растворов приведены в процентах, реже в граммах вещества на определенное количество растворителя, что примерно то же самое.

Для выявления компонентов потожировых веществ, содержащихся в следах пальцев рук, используют 5% раствор нингидрина в ацетоне или 3% раствор азотнокислого серебра (AgNO_3) в воде.

Процентное содержание растворенного вещества показывает число единиц массы вещества, содержащегося в 100 единицах массы раствора.

Так, например, 5% раствор поваренной соли представляет собой раствор, в 100 г (кг, т) которого растворено 5г (кг, т) соли NaCl . Причем важно заметить, что для процентного способа выражения концентрации абсолютно неважно, о растворе какого вещества идет речь.

В практике работы эксперта-криминалиста чаще всего используют массовую концентрацию, методика приготовления таких растворов достаточно проста.

Рассчитывается навеска, т.е. масса растворяемого вещества, затем производится расчет необходимого количества растворителя. Если таковым является вода, то необходимое ее количество в граммах численно равняется объему в миллилитрах, который отмеряется с помощью мерного цилиндра и переливается в колбу для растворения. Затем в эту колбу постепенно добавляют растворяемое вещество при постоянном перемешивании до полного растворения. При необходимости воду перед растворением можно подогреть.

Если растворяется несколько веществ, то этот процесс производится в порядке, указанном в рецепте. Новое вещество можно добавлять только тогда, когда предыдущее полностью растворилось.

3. Классификация методов аналитической химии. Химические методы и их использование в криминалистике

Все специальные криминалистические методы делятся на две большие группы – *собственно криминалистические* (разработанные специально для целей выявления криминалистически значимых признаков вещественных доказательств) и *заимствованные* криминалистикой из других наук.

Методы качественного анализа относятся ко второй группе и делятся на *химические, физико-химические и физические*.

Физические методы основаны на изучении физических свойств анализируемого вещества. К этим методам относятся спектральный, рентгеноструктурный, масс-спектрометрический, люминесцентный и др.

В физико-химических методах течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора. К ним относятся: *фотометрический, электрохимический и хроматографический, рефрактометрия и потенциометрия*.

К химическим относятся методы, основанные на использовании химических свойств исследуемых веществ.

Химические методы можно разделить на две группы:

- 1) *методы разделения и концентрирования;*
- 2) *методы обнаружения и определения качественного и количественного состава соединений и их смесей.*

3.1. Методы разделения и концентрирования и их использование в криминалистическом исследовании

Методы разделения и концентрирования применяются для разделения сложных многокомпонентных смесей, выделения из смеси определяемого компонента и повышения концентрации анализируемого компонента в пробе. К этим методам относятся: *экстракция, выделение и концентрирование осаждением, испарение (дисцилляция), озоление.*

Разделение играет важную роль в анализе следовых количеств веществ. Необходимость разделения и концентрирования при проведении экспертных исследований может быть обусловлена главным образом следующими факторами:

- концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения применяемым методом;
- содержание в исследуемой пробе содержит компонентов, мешающих определению.

При разделении смеси вещества отделяются друг от друга. При концентрировании вещества, присутствующие в малом количестве, собираются в меньший объем (абсолютное концентрирование) либо отделяются от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышается (относительное концентрирование).

Например, для установления подлинности вин или соков методом тонкослойной хроматографии определяют в них наличие и состав органических кислот, предварительно отделив от сахаров, которые мешают определению. При исследовании лекарственных препаратов их активные компоненты предварительно выделяют из таблеток или порошков.

Осаждение – один из наиболее распространенных методов разделения вещества. В процессе осаждения происходит образование новой фазы, т.е. осадка малорастворимого соединения.

Соосаждение – это распределение микрокомпонентов, вызванное выделением осадка (коллектора) в твердую фазу; оно представляет собой одновременный переход микро- и макрокомпонентов в формирующуюся фазу осадка.

Методы выделения и концентрирования осаждением используются в судебной экспертизе при исследовании следующих объектов: ЛКП, воло-

кон, материалов письма, биологического материала, нефтепродуктов, пластмасс, фармацевтических и нарколологических препаратов.

Экстракцией называется процесс извлечения отдельных компонентов сложной смеси при помощи растворителя.

В основе *экстракции* лежит процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов смеси жидких или твердых веществ с помощью органического растворителя, не смешивающегося с водой. Аналитическое определение можно проводить непосредственно в экстракте после выпаривания, перегонки, кристаллизации. Экстрагирование часто является первой стадией анализа. Оно может обеспечить достаточно полное разделение, хотя всегда существует опасность, что часть следового компонента может остаться в разделяемой смеси и таким образом будет утеряна.

Методы экстракции находят широкое применение при исследовании объектов судебной экспертизы, как для предварительного исследования, так и для подготовки к последующему анализу таких объектов, как материалы письма, бумага, лакокрасочные материалы (ЛКМ) и лакокрасочные покрытия (ЛКП), пороха, волокна, идентификационные метки, полимерные материалы, наркотики и лекарственные препараты, нефтепродукты и ГСМ, почвы и минералы.

Испарение – это процесс разделения и очистки веществ, при котором жидкое или твердое вещество при нагревании переходит в газообразное состояние (испаряется из смеси), а затем при охлаждении конденсируется, снова образуя жидкую или (иногда) твердую фазу.

Выделяют следующие методы испарения: отгонка; фракционное испарение (дистилляция); возгонка.

Отгонка, или простое выпаривание, – одноступенчатый процесс разделения и концентрирования веществ.

Очень часто возникает необходимость в концентрировании раствора, полученного после той или иной стадии разделения, путем выпаривания растворителя.

Следовый компонент, например, при экстракции почти всегда содержится в относительно большом объеме растворителя. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме готовых летучих соединений. Выпаривание осуществляют в закрытой системе или в открытом сосуде. Его можно проводить разными способами, например, нагревая колбу с веществом снизу (часто используется нагревание на водяной бане) или сверху (под инфракрасной лампой). Для выпаривания больших объемов растворителя удобно использовать роторный испаритель, с помощью которого можно упаривать растворы при низкой температуре за счет пониженного давления.

Дистилляция, или *фракционное испарение*, основано на разной летучести веществ. Разделение и концентрирование компонентов смеси проис-

ходит за счет различия точек кипения и испарения отдельных компонентов при разной температуре в разное время.

Возгонка (сублимация) – это перевод вещества из твердого состояния в газообразное и его последующее осаждение в твердой форме, минуя жидкую фазу. В принципе возгоняться способны практически все вещества, однако в большинстве случаев этот процесс идет лишь при крайне низком давлении. Для сублимации микроколичеств веществ часто используют метод «холодного пальца», при котором следовый компонент конденсируется на охлажденном стержне, расположенном внутри закрытого сосуда непосредственно над обогреваемым образцом (при необходимости система вакуумируется).

Методы испарения используются в судебной экспертизе для подготовки к последующему анализу таких объектов, как ЛКМ и ЛКП, волокна, спиртосодержащие жидкости, наркотики и лекарственные препараты, нефтепродукты и ГСМ.

3.2. Методы определения качественного состава соединений и их смесей, и их использование в криминалистических исследованиях

Аналитические методы достаточно широко используются для решения криминалистических задач. Квалифицированное их применение требует специальных познаний, которыми не обладает эксперт-криминалист, хотя ему в ряде случаев приходится применять некоторые из них. В частности, для обнаружения потожировых следов рук используется система методов, которые подразделяются на: физические и химические. И те и другие являются аналитическими. В качестве реагентов используются азотнокислое серебро, нингидрин, перманганат калия, кристаллический йод и др. Каждое из этих веществ избирательно реагирует с тем или иным компонентом следа, образуя характерное окрашивание. Эти реакции называются *цветными*.

Если взять азотнокислое серебро, то оно вступает в реакцию с ионами хлоридов, которые содержатся в потожировом веществе. Образующийся при этом хлорид серебра имеет белый цвет и выпадает в осадок. Но хлорида столь мало, что увидеть этот осадок по цвету невозможно, поэтому его «проявляют», а точнее, засвечивают точно так, как засвечивается на свету галогенид серебра – чувствительный компонент любого фотоматериала. Для следов рук отработана методика засвечивания с применением солнечного света, УФ-лучей и т.п.

Для проявления потожировых следов используют раствор нингидрина в ацетоне, в котором он хорошо растворяется. Нингидрин вступает в реакцию с некоторыми из органических веществ, входящих в состав потожирового следа. При нормальных условиях реакция протекает очень медленно. Однако с увеличением температуры скорость ее значительно увеличивается, чем пользуются эксперты-криминалисты при проведении данной реакции.

Аналитические реакции используются, когда требуется установить, какой пулей – оболочечной или безоболочечной – была поражена мишень. На этот вопрос можно ответить по так называемому «пояску обтирания», или «пояску металлизации». Известно, что обычная пуля состоит из свинца, а в качестве оболочки используют медь, спортивные пули иногда покрывают никелем, мельхиором (медно-никелевым цинковым сплавом). Входя в мишень, пуля наиболее интенсивно изменяет скорость за счет трения, его сила максимальна в начальной стадии в месте входа пули и сопровождается переносом металла с поверхности на мишень. Для обнаружения металла оболочки пули используют диффузно-копировальный метод обнаружения металла при помощи цветных химических реакций.

Если обнаружено бурое пятно, то с помощью бензидина и перекиси водорода можно определить, кровь это или краска. Появление синего окрашивания свидетельствует о том, что это была кровь.

Во всех перечисленных примерах использовались методы качественного химического анализа. Реакции, представленные здесь, являются простейшими, для их реализации не требуются специальных познаний. Такое исследование является лишь предварительным, и оно не исключает последующего экспертного исследования.

Например, для обнаружения наркотиков методом экспресс-анализа разработан комплект «Политест», состоящий из 11 проб. С его помощью можно обнаружить более 20 наркотических и сильнодействующих веществ. Методика использования достаточно проста и расписана на упаковках. По цвету раствора, который сравнивается с напечатанным цветным пятном на упаковке, судят об исследуемом веществе, также используя метод цветных реакций.

Существуют и более сложные методы анализа, применяемые в химических лабораториях экспертных подразделений, реализация которых требует специальных знаний.

Экспертами могут проводиться химические исследования различных веществ, если они не связаны с использованием сложного оборудования или проведением трудно интерпретируемых реакций.

В экспертной практике используются методы общей и криминалистической фотографии, где без знаний основ химии невозможно обойтись. Эксперту необходимо знать, что такое растворы, в каких единицах выражается их концентрация, как их готовить, хранить и т.п.

Цель аналитической химии – установление качественного и количественного состава вещества или смеси веществ. В аналитической химии применяют качественный и количественный анализ.

Задачей качественного анализа является установление компонентов (атомов, молекул, фаз и т.п.), из которых состоит объект.

Аналитические реакции проводятся путем введения в исследуемый раствор определенных реактивов (реагентов), дающих с открываемым веществом (ионом) характерный продукт взаимодействия, отличный от исходных компонентов по каким-либо свойствам. Такие реакции называются *характерными*.

Их можно проводить *пробирочным, капельным, микрокристаллоскопическим и пирохимическим методом*.

Сущность пробирочного метода состоит в том, что к пробе испытуемого вещества добавляют некоторое количество реактива и наблюдают результат взаимодействия.

От всех остальных методов он отличается большим количеством (по массе или объему) реагирующих компонентов.

Капельные реакции характеризуются тем, что и проба, и реагент находятся в малом количестве, при этом проба может быть как в виде раствора, так и в сухом виде. Реакции проводят на часовом или предметном стекле, имеющем в середине углубление в виде лунки, такое стекло имеется, например, в комплекте для экспресс-анализа наркотических веществ.

Капельные реакции выполняют обычно на полосках фильтровальной бумаги. В основу этого метода положены капиллярно-адсорбционные свойства бумаги. Фильтровальная бумага сильно адсорбирует растворимые вещества, они концентрируются, и поэтому чувствительность реакции повышается. Исследуемый раствор и реактивы наносят в определенной последовательности в количестве от одной до двух-трех капель. Результат анализа устанавливают по окраске полученного пятна или по расположению и окраске концентрических колец, если в исследуемом растворе присутствовало несколько ионов, реагирующих с одним и тем же реактивом или специально добавленным реактивом.

Благодаря различной адсорбируемости разных ионов они с одним и тем же реактивом образуют окрашенные зоны, располагающиеся на разных расстояниях от центра пятна. Ближе к центру располагаются менее растворимые, дальше – более растворимые (Приложение, рис. 19).

Применение капельных реакций позволяет сократить время анализа, так как при их выполнении не прибегают к длительным операциям (осаждение, центрифугирование и др.).

Реакции, проводимые сухим путем (не в растворах), обычно применяются как вспомогательные, главным образом при предварительных испытаниях. Из реакций, проводимых сухим путем, чаще применяются реакции окрашивания перлов буры (сплавление пробы вещества с бурой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в ушке платиновой проволоки в пламени горелки).

В качественном анализе используются также *пирохимические реакции*.

Пирохимический метод анализа – это окрашивание бесцветного пламени в различные цвета летучими солями некоторых катионов. Пирохимический метод анализа основан на нагревании и сплавлении анализируемых веществ.

Микрокристаллоскопические реакции проводятся точно так же, как и при капельном анализе, но только на плоском предметном стекле. В результате этих реакций при взаимодействии между определяемым ионом и реактивом образуются кристаллы определенной, характерной для данного вещества формы. На применении этих реакций основан *микрокристаллоскопический метод анализа*.

На выполнение микрокристаллоскопических реакций затрачивается мало времени, они обладают высокой чувствительностью, хорошей наглядностью, позволяющей идентифицировать микроколичества исследуемого вещества. Эти реакции очень чувствительны, используя их, можно открывать десятые доли миллиграмма.

В экспертной практике искомые вещества приходится определять в присутствии других веществ, поэтому реагент должен взаимодействовать только с искомым веществом и не реагировать с другими. О том, что реакция произошла, следовательно, в пробе имеется искомое вещество, судят по аналитическим признакам: выпадению осадка, выделению газов (пузырей), появлению специфического запаха, изменению окраски и др.

Осадок может иметь определенный цвет, форму и т.п. Если производится микрокристаллоскопическая реакция, то образовавшиеся кристаллы изучаются под микроскопом, они также имеют характерные для них внешние признаки, которые будут более выраженными, если используемые вещества имели малые концентрации.

Каждое вещество (ион) может быть обнаружено с помощью одной или нескольких характерных реакций, отличающихся чувствительностью.

Метод качественного анализа используется в судебно-экспертной практике для обнаружения потожировых следов, наркотических средств, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов и при экспертном исследовании материалов документов (неорганических пигментов, серебра, травящих веществ и др.), следов выстрела, порохов, ЛКМ, волокон, наркотиков и фармпрепаратов, табачных изделий, бензинов, минералов, почв, бумаги, нефтепродуктов и ГСМ, ССЖ.

3.3. Методы определения количественного состава соединений и их смесей, использование их в криминалистическом исследовании

Задачей количественного анализа является определение количественного содержания отдельных составных частей в исследуемом веществе.

Химические методы количественного анализа базируются на законе постоянства состава, сохранения массы веществ, законе эквивалентов. По-

следний имеет важное значение для расчетов результатов количественного анализа.

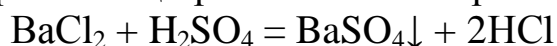
Химические методы количественного анализа включают *гравиметрические* и *титриметрические* методы (кисотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое, осадительное титрование).

3.3.1. Гравиметрический (весовой) метод

Если в основе метода лежит измерение массы одного из продуктов реакции, то такой метод называют *гравиметрическим*.

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества, выделенного в чистом виде или в виде соединения известного состава, а также на законе сохранения массы веществ при химических превращениях.

Например, чтобы определить количество бария в его – соединениях, ион Ba^{2+} осаждают при помощи разбавленной серной кислоты:



Осадок $BaSO_4$ фильтруют, промывают, прокаливают и взвешивают. По массе осадка $BaSO_4$ и его формуле вычисляют, сколько в нем содержится бария. Гравиметрический метод дает результаты высокой точности, но он очень трудоемок.

Характеристики гравиметрического метода анализа: предел обнаружения – 0,10 %; погрешность не превышает – 0,1–0,2 %;

В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы.

В большинстве случаев при анализах применяют *методы осаждения*. В этих методах определяемый компонент выделяют в осадок в виде очень мало растворимого соединения и определяют массу этого соединения. Перед тем, как определить массу выделенного соединения, его высушивают или прокаливают. При этом осажденное соединение иногда превращается в соединение другого состава.

Кроме методов осаждения, но значительно реже применяют *методы отгонки*. Этими методами можно определять только летучие соединения или такие, которые превращаются в летучие в процессе анализа.

Методы гравиметрического анализа используются при экспертном исследовании объектов почвенного происхождения, ССЖ, нефтепродуктов и ГСМ.

3.3.2. Титриметрический метод

Метод определения объема затраченного реагента с точно известной концентрацией называют *титриметрическим*.

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Реактив берется в виде раствора определенной концентрации – титрованный раствор. Момент, когда реактив будет прибавлен в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества, т.е. момент окончания реакции, определяется различными способами.

При титровании приливают количество реактива, эквивалентное количеству исследуемого вещества.

Зная объем и точную концентрацию раствора, затраченного на реакцию, с определяемым веществом, вычисляют количество последнего. Титриметрический анализ дает менее точные результаты, чем гравиметрический (порог чувствительности – 0,5% погрешность – 0,5%), но важным его преимуществом является большая скорость выполнения анализа.

Титриметрические методы классифицируют по типам реакций, лежащих в их основе: *кисотно-основные, окислительно-восстановительные (оксидиметрии), комплексообразования и осаждения.*

Кисотно-основные методы, в основе которых лежит реакция нейтрализации и, в процессе которых образуются слабо диссоциированные молекулы воды



Этим методом определяют количество кислот, оснований, а также некоторых солей.

Окислительно-восстановительные методы (оксидиметрии). Эти методы основаны на реакциях окисления – восстановления.

При помощи растворов окислителей определяют содержание веществ, являющихся восстановителями, и наоборот.

В основе их классификации вид стандартного окислителя (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, и др.) или восстановителя (FeSO₄, Na₂S₂O₃, NaHSO₃ и др.).

Методы осаждения и комплексообразования, основанные на осаждении ионов в виде труднорастворимых соединений и на связывании ионов в малодиссоциированный комплекс.

Различают следующие способы титрования:

1) прямое, когда при титровании происходит реакция между определяемым веществом и рабочим раствором;

2) обратное, когда к определяемому раствору добавляют заведомый избыток (но точно отмеренное количество) раствора известной концентрации, и избыток этого реактива оттитровывают рабочим раствором;

3) титрование заместителя, когда рабочим раствором титруют продукт реакции определяемого вещества с каким-либо реактивом.

Лекция 6

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Понятие физических методов и свойства, лежащие в их основе.
 - 1.1. Методы определения механических свойств.
 - 1.2. Методы определения тепловых свойств.
 - 1.3. Методы определения электрических свойств.
 - 1.4. Методы определения магнитных свойств.
 - 1.5. Спектральный анализ.
2. Методы определения некоторых физических величин.
 - 2.1. Определение массы.
 - 2.2. Определение плотности.
 - 2.3. Измерение времени.
 - 2.4. Измерение температуры.
3. Физико-химические методы анализа.
 - 3.1. Фотометрические.
 - 3.2. Электрометрические.
 - 3.3. Потенциометрические.
 - 3.4. Рефрактометрические.
 - 3.5. Хроматографические.

1. Понятие физических методов и свойства, лежащие в их основе

Методы количественного анализа делятся на: *физические, физико-химические и химические методы.*

Химические методы исследования рассматривались в Лекции 5. Физические методы основаны на изучении физических свойств анализируемого вещества.

К физическим методам анализа относятся: *спектральные* (атомные и молекулярные), *рентгеновские* (спектральные и структурные), *масс-спектральные и ядерно-физические.*

В физико-химических методах течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора.

К физико-химическим относятся – фотометрические, электрохимические, хроматографические, рефрактометрические, потенциометрические, поляриметрические и другие методы.

1.1. Методы определения механических свойств

К методам определения механических свойств, используемых в экспертных исследованиях, относятся: испытание на растяжение, испытание на изгиб, определение твердости и микротвердости.

Испытание на растяжение. При испытании на растяжение определяется сопротивление материала пластической деформации, которое характеризуется определенной степенью пластичности материала (относительными удлинением и сужением), проводится при исследовании металлов, волокон и бумаги. При этом удается устанавливать соответствие технологии изготовления указанных материалов, технические условия (ТУ) и их эксплуатационные характеристики.

Испытание на изгиб. При испытании на изгиб определяют предел прочности и условный предел текучести исследуемого объекта, используются при исследовании бумаги в целях установления эксплуатационных характеристик образцов бумаги и соответствия технологии их изготовления.

Определение твердости. Твердость характеризует способность материала сопротивляться проникновению в него другого тела. Величина твердости зависит от прочности связей, действующих в материале. Метод используется при исследовании изделий из металлов и сплавов для изучения технологических особенностей изготовления этих изделий и их эксплуатационных характеристик при решении различных задач исследования.

Определение микротвердости. При проведении испытаний на микротвердость оценивается сопротивление материала пластической деформации в микрообъеме. Метод используется при исследовании изделий из металлов и сплавов, стекла. Результаты исследований выступают в качестве сравнительных признаков при установлении принадлежности части целому.

1.2. Методы определения тепловых свойств

В судебной экспертизе используются следующие методы определения тепловых свойств объектов: определение температур фазовых превращений, определение термо-ЭДС, определение теплопроводности, определение коэффициента линейного расширения.

Определение температур фазовых превращений. Температуры плавления или температуры кипения (точки испарения) вещества можно определить с помощью термометров, отмечая температуру, при которой происходит плавление или испарение (фазовые переходы) исследуемых веществ. Значения температур плавления и кипения позволяют оценивать чистоту вещества и являются одной из характеристик вещества при его идентификации. Метод используется для сравнительного исследования различных материалов и веществ (например, сталей, цветных металлов, неизвестных веществ) по температурам фазовых переходов.

Определение термо-ЭДС. Метод заключается в измерении электродвижущей силы, которая возникает при нагревании спая, состоящего из образца (сплава) и металлического эталона, и зависит от состава и структуры исследуемого сплава, применяется при исследовании металлов и сплавов.

Определение коэффициента линейного расширения. Метод используется для изучения превращений в металлах и сплавах путем наблюдения объемных изменений, происходящих при нагревании и охлаждении (дилатометрический метод). Коэффициенты линейного расширения определяются по результатам измерений удлинения образца при нагревании или охлаждении. Нарушение плавного изменения длины образца при изменении температуры свидетельствует о протекании в нем фазовых переходов.

1.3. Методы определения электрических свойств

К электрическим свойствам объектов, изучаемых с помощью физических методов относится, удельное электросопротивление, удельная электропроводность.

Удельное сопротивление проводящих материалов зависит от их физической природы и может меняться с изменением состава и структуры материала. Метод пригоден для сравнительного исследования различных проводящих материалов при условии, что сравниваемые объекты имеют определенные размеры и формы.

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению (R). Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См). Величину, обратную удельному сопротивлению (ρ), называют удельной электропроводностью

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

Удельная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$) численно равна току (в A), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

1.4. Методы определения магнитных свойств

Изучение магнитных свойств объектов основано на определении магнитной проницаемости, магнитной восприимчивости и магнитного насыщения.

Определение магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость – безразмерная величина, характеризующая способность вещества намагничиваться в магнитном поле.

Магнитная восприимчивость вещества обуславливается его химическим составом, структурой и агрегатным состоянием. Метод позволяет изучать фазовое состояние металлов и сплавов и изменения, происходящие в них под влиянием внешних воздействий (температуры, давления и т.д.). Магнитная восприимчивость вещества определяется в пара-, диа- и ферромагнетиках. Преимущество этого метода в возможности исследования твердых, порошкообразных и жидких веществ. В основном применяется при исследовании металлов и сплавов.

Определение магнитного насыщения. *Магнитное насыщение* – состояние вещества, при котором его намагниченность достигает предельного значения. Величина магнитного насыщения – наиболее устойчивая магнитная характеристика, зависящая от химического состава ферромагнитных фаз в сплаве и их количества. Методы определения магнитного насыщения используют для исследования фазовых превращений в сплавах (сталях).

Как видно из характеристик физических методов, они могут быть использованы в судебной экспертизе, главным образом при исследовании свойств металлов и сплавов. Кроме того, физические методы имеют большое значение при экспертном исследовании стекла.

1.5. Спектральный анализ

Спектральный анализ – физический метод качественного и количественного определения атомного и молекулярного состава вещества, основанный на исследовании его спектров. Физическая основа спектрального анализа – спектроскопия атомов и молекул, его классифицируют по целям анализа и типам спектров.

Спектроскопию, как и спектры, можно классифицировать по ряду признаков:

1) *по областям электромагнитного излучения:* ультрафиолетовая, видимая, инфракрасная и др.;

2) *по характеру взаимодействия с веществом:* спектроскопия поглощения (абсорбционная), спектроскопия испускания (эмиссионная), спектроскопия рассеяния (комбинационного рассеивания) и спектроскопия отражения;

3) *по изучаемым объектам:* атомная и молекулярная спектроскопия.

Спектры молекул содержат более детальную информацию о веществе, в которой заложены данные не только об элементном составе вещества, но и о характере соединения атомов в молекуле между собой.

Возбуждаясь, атомы излучают энергию (или поглощают), которая может быть зафиксирована в виде спектра линий, причем для каждого элемента (например металла) характерен свой, только ему одному присущий спектр.

Это свойства атомов используется в **спектроскопии** – это раздел оптики, в котором исследуется зависимость интенсивности (или энергии) поглощения, испускания и рассеяния или иного преобразования света (излучаемого или поглощаемого возбужденными электронами, целыми молекулами или ее частями) от длины волны.

Подробнее этот метод будет рассмотрен в Лекции 7.

2. Методы определения некоторых физических величин

2.1. Методы определения массы

Измерение массы объекта является обязательным этапом экспертного исследования. Самым распространенным методом является *гравиметрический*. Например, определение массы наркотического вещества имеет определяющее значение для квалификации преступления.

Масса – одна из основных физических характеристик материи, являющаяся мерой ее инерционных свойств. Измерение массы проводят с использованием весов – прибора для определения массы тел по действующей на них силе тяжести.

По принципу действия весы подразделяются на: рычажные, электро-тензометрические (на основе преобразования деформации твердых тел в электрический сигнал), гидростатические, гидравлические.

По назначению весы подразделяются на: образцовые (для поверки гирь), лабораторные (аналитические, микроаналитические, пробирные и др.), и общего назначения.

Масса измеряется в системе СИ в кг.

Правила работы с аналитическими весами.

1. Перед каждым взвешиванием проверяют состояние весов. Аккуратно очищают пыль, проверяют нулевую отметку.
2. При обнаружении неисправности весов ни в коем случае не исправляют весы самостоятельно.
3. Не сдвигают весы с занимаемого ими места.
4. Не перегружают весы сверх предельной нагрузки.
5. Категорически запрещается взвешивать вещества непосредственно на чашке весов; взвешиваемое вещество помещают в бюкс, тигель, на часовое стекло.
6. Прибавляют или убавляют взвешиваемое вещество можно только вне футляра весов.
7. Не взвешивают горячие или слишком холодные предметы. Взвешиваемые предметы должны иметь температуру комнаты, где проводят взвешивание.
8. Все взвешивания данного анализа проводят на одних и тех же весах.
9. По окончании всех работ весы выключают и накрывают чехлом.

2.2. Методы определения плотности

Плотность тела – одна из основных физических характеристик тела (вещества), которая характеризует количественное содержание вещества (массу) в единице объема, является функцией его состава и зависит от структуры.

Плотность вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m – масса вещества;

V – объем вещества.

Единицей измерения плотности в системе СИ является: $[\rho]=1\text{кг}/\text{м}^3$.

Плотность тела можно определить прямым способом (измерив ареометром) или косвенным.

Определить плотность косвенным способом можно следующим образом:

1. Объем жидкости – с помощью мензурки;
2. Массу жидкости – с помощью весов;
3. Плотность вычисляют по формуле.

В некоторых случаях плотность веществ можно использовать для определения концентрации растворов, особенно когда оба вещества – растворимое и растворитель – находятся в жидком состоянии.

В специальной литературе имеются таблицы величин плотностей в зависимости от концентрации растворяемых веществ. По плотности можно определять марки бензина, керосина, дизельного топлива и других веществ, находящихся в жидком состоянии, установить процентное содержание спирта в водке, коньяке и т.п., что дает возможность определять степень их разбавления, а также решать иные задачи.

2.3. Методы измерения времени

Время – одна из основных физических величин. Измеряют время с помощью часов, секундомеров, метрономов, песочных весов.

Единицей времени в системе СИ является секунда.

2.4. Методы измерения температуры

Определить температуру можно, измерив ее с помощью термометров, в которых запаяна рабочая жидкость – баллонов, ртуть, спирт, керосин и т.п. с различными пределами измерения.

Определение температуры объектов в криминалистических исследованиях не столь часто, как измерение их линейных размеров или массы.

Хотя в системе СИ единицей измерения температуры является Кельвин (К), в нашей стране используют градус Цельсия (С), который от Кельвина отличается на 273,15, значит 0°С – это 273,15К, соответственно 100°С – это 373,15 К и т.д.

3. Физико-химические методы анализа

В физико-химических методах течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора. Очень многие физико-химические свойства растворов, такие, как светопоглощение,

угол вращения плоскости поляризации, электропроводность и другие, находятся в зависимости от концентрации вещества. Таким образом, измеряя эти величины, определяют количество вещества в анализируемом растворе.

Основными методами физико-химического анализа являются: *фотометрические, электрометрические, потенциметрические, рефрактометрические, хроматографические.*

3.1. Фотометрические методы

Фотометрические методы основаны на измерении поглощения, пропускания и рассеяния света определяемым раствором. Для большинства из них используют так называемые цветные реакции, т.е. химические реакции, сопровождающиеся изменением окраски раствора. Некоторые бесцветные или слабоокрашенные ионы могут при взаимодействии с другими ионами или органическими соединениями давать окрашенные соединения.

Например, ионы Fe^{3+} слабо окрашены, но при реакции с роданид-ионами SCN^- они образуют темно красные комплексные ионы. Голубые ионы меди с молекулами аммиака образуют ярко синие медно-аммиачные комплексные ионы. Бесцветные ионы марганца Mn^{2+} можно окислить до ярко малиновых ионов MnO_4^- . Количество полученных окрашенных ионов (или молекул) эквивалентно количеству определяемых ионов. Поэтому цветные реакции легли в основу фотометрических определений.

Если в результате реакции образуется труднорастворимое соединение, то в малых количествах оно остается во взвешенном состоянии и образует суспензию. Степень мутности раствора прямо пропорциональна количеству определяемого вещества. Поэтому в методах фотометрии используют не только цветные реакции, но и реакции, проходящие с образованием труднорастворимых веществ.

Наблюдения можно вести визуально или с помощью различных физических приборов. Визуальные методы менее точны, чем определения с помощью физических приборов, так как точность визуального определения во многом зависит от способности глаза улавливать разницу в интенсивности окраски или степени мутности раствора.

Имеются различные фотометрические методы: *спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия, колориметрия, нефелометрия, флюориметрия.*

Рассмотрим колориметрический, фотоэлектроколориметрический и нефелометрический методы анализа.

Спектрофотометрический и флюориметрический методы рассмотрим в следующих лекциях.

Метод, основанный на определении содержания вещества по интенсивности окраски, называют *колориметрией*. Используя колориметрические методы, определяют количество вещества по интенсивности окраски раствора, полученного в результате взаимодействия определяемого веще-

ства с каким-либо реактивом. При колориметрических определениях сравнивают окраску испытуемого и стандартного растворов визуально или с помощью соответствующих приборов.

Например, при определении содержания железа используется реакция $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN}$ и $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$, приводящая к образованию раствора красного цвета.

Нефелометрия – визуальное определение содержания вещества по степени мутности раствора, его также можно проводить с помощью приборов. Тогда определяют концентрацию по интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами суспензии и измеряемого фотоэлементом.

Нефелометрия применяется для оценки загрязнения воздуха вредными примесями на производстве, определения содержания свинца и ртути.

Все указанные методы применяются в том случае, если имеются очень малые количества вещества. Точность этого метода ниже, чем гравиметрического или титриметрического, но определение таких количеств веществ обычными методами гравиметрии и титриметрии практически невозможно.

Фотоэлектроколориметрический метод является более объективным по сравнению с визуальной колориметрией и дает более точные результаты. *Фотоэлектроколориметрия* – определение содержания вещества по поглощению окрашенным раствором света, пропущенного через светофильтр и измеряемого фотоэлементом. Для определения применяются фотоэлектроколориметры (ФЭК) различных марок (Приложение, рис. 20).

Принцип работы ФЭК следующий. Световой поток, проходя через окрашенную жидкость, частично поглощается. Остальная его часть попадает на фотоэлемент, в котором возникает электрический ток, регистрирующийся с помощью амперметра. Чем больше концентрация раствора, тем больше его оптическая плотность и тем больше степень поглощения света, и, следовательно, тем меньше сила возникающего фототока.

Метод используется в экспертных исследованиях при анализе лекарственных препаратов и наркотических средств.

3.2. Электрометрические методы

К этим методам относятся электрогравиметрический анализ, кондуктометрия, потенциометрия и полярография.

Электрометрические методы анализа основаны на измерении различных электрических характеристик вещества (электропроводности, электрического потенциала, величины тока).

Электрогравиметрический метод применяется при исследовании цветных металлов и их сплавов. Путем электролиза определяемый элемент осаждают на электроде, масса которого известна.

В полярографическом методе о количестве определяемого иона судят по характеру вольтамперной кривой (полярограмме), получаемой при электролизе исследуемого раствора с капельным ртутным катодом в особом приборе – полярографе. Этот метод отличается высокой чувствительностью. Применяя полярографический метод, можно в одном и том же растворе качественно и количественно определять различные элементы, не прибегая к химическому разделению.

Поляриметрия применяется для определения количества сахара в безалкогольных напитках.

Электрохимические (электрометрические) методы используются при исследовании различных объектов криминалистического исследования веществ, материалов, изделий (КИВМИ), таких, как продукты выстрела, вещества почвенного происхождения, следовые количества металлов и сплавов.

3.3. Потенциометрические методы

Кондуктометрия и потенциометрия относятся к методам электротитриметрии. *Кондуктометрический метод* анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т.е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. Окончание реакции при титровании устанавливают путем измерения электропроводности раствора, или потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор.

Потенциометрический метод применяется для определения рН раствора. Определение рН основано на измерении электродвижущей силы системы, которая зависит от концентрации ионов водорода. Концентрацию водородных ионов в растворе (рН) необходимо учитывать в самых разнообразных химических и биохимических процессах.

Водородный показатель имеет большое значение при работе с растворами, особенно в цветной фотографии, когда необходимо иметь точное значение показателя среды и отклонение от требуемого значения существенно сказывается на цветопередаче. При добавлении аммиака в раствор азотнокислого серебра улучшается качество проявления невидимых и слабовидимых потожировых следов рук и т.п.

О том, какова среда, можно судить и с помощью специальных веществ-индикаторов (фенолфталеина, метилоранжа и др.). Несколько точнее определяется водородный показатель путем сравнения цвета индикаторной бумаги, опущенной в раствор, со стандартом в виде набора цветов, имеющимся на коробке набора. Для более точных исследований следует воспользоваться специальным прибором – рН-метром.

В экспертных подразделениях имеется универсальный прибор – иономер, с помощью которого можно определить потенциал любого иона. Для этих целей служит дополнительная шкала иономера, градуированная в значениях водородного показателя (от 1 до 14). С помощью подобных приборов можно получить точное значение величин водородного показателя. Данный метод можно с успехом использовать, например, в технико-криминалистической экспертизе документов для определения природы вещества, которым производилось травление текста.

3.4. Рефрактометрический метод

Рефрактометрия – метод, основанный на измерении показателя преломления луча света в исследуемом веществе. В основе этого метода лежит явление *рефракции*, т.е. преломления световых лучей на границе раздела двух различных по своей природе оптических сред. При прохождении луча света из одной среды в другую на границе этих сред направление луча меняется, происходит преломление (Приложение, рис. 21).

Коэффициентом преломления или *показателем преломления* (n) называют отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β):

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Показатель преломления зависит от ряда факторов:

- от природы вещества;
- от длины волны падающего света;
- от плотности раствора, но так как плотность раствора зависит от его концентрации, то показатель преломления раствора зависит от его концентрации;
- от температуры: при повышении температуры показатель преломления уменьшается, так как при этом уменьшается плотность вещества.

Каждое индивидуальное вещество характеризуется определенным значением показателя преломления. Следовательно, для раствора одного и того же вещества при одинаковой температуре показатель преломления будет зависеть только от концентрации.

Метод рефрактометрии применяется при исследовании нефтепродуктов, стекла, драгоценных и полудрагоценных камней.

3.5. Хроматографические методы

Хроматографические методы анализа основаны на различиях в адсорбируемости вещества, константах ионного обмена, растворимости осадков и т. д. и применяются в качественном и количественном анализе. Особенно широко применяется для разделения различных веществ или ионов.

Методы хроматографии будут рассмотрены более подробно в лекции 9.

Лекция 7

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Основные теоретические положения спектроскопии.
2. Понятие электрометрического спектра. Классификация спектров.
3. Спектральные приборы. Принцип их работы, классификация.
4. Атомно-эмиссионная спектроскопия.
5. Атомно-абсорбционная спектроскопия.
6. Атомно-флуоресцентная спектроскопия.
7. Рентгеноспектральная спектроскопия.

Элементный состав – это качественное и количественное содержание химических элементов в виде атомов или ионов в образце. Для определения элементного состава объектов судебной экспертизы используют *методы атомной спектроскопии, рентгеноспектральный анализ*. Выбор метода зависит от задач, поставленных перед экспертом. Эти методы не являются взаимозаменяемыми, так как они отличаются по чувствительности на отдельные химические элементы, по воздействию на объект, по скорости проведения анализа. Возможно одновременное использование данных методов при исследовании одного объекта экспертизы.

Исследования, производившиеся в самых разнообразных областях физики, позволили установить, что диапазон частот или длин электромагнитных волн) чрезвычайно широк.

Исследования инфракрасного, видимого и ультрафиолетового излучений помогли установить строение молекул и внешних электронных оболочек атомов, а исследование рентгеновского излучения позволило установить строение внутренних электронных оболочек атомов и величины положительных зарядов их ядер. Изучение гамма-лучей дало много ценных сведений об атомных ядрах и их строении.

1. Основные теоретические положения спектроскопии

Понятия спектроскопии и спектрального анализа были рассмотрены в предыдущей лекции. Здесь рассмотрим основные теоретические положения спектроскопии.

Физическая основа спектрального анализа – спектроскопия атомов и молекул, его классифицируют по целям анализа и типам спектров.

Атомный спектральный анализ определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения.

Молекулярный спектральный анализ используется для исследования молекулярного состава вещества по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационному рассеянию электромагнитного излучения.

Эмиссионный спектральный анализ производят по спектрам испускания квантов энергии атомов, ионов и молекул (оптические и рентгеновские спектры), возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от γ -излучения до микроволнового.

Абсорбционный спектральный анализ осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами (атомами, молекулами, ионами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях). Спектры молекул содержат дополнительную информацию о веществе, в которой заложены данные не только об элементном составе вещества, но и о характере соединения между собой атомов в молекуле вещества.

Отличие молекулярной спектроскопии от атомной заключается в том, что в процессе получения спектров вещество не изменяется (табл. 3 на С. 45).

Поскольку между электроном и ядром атома действует сила электрического притяжения, каждой определенной орбите электрона при его движении вокруг ядра должно соответствовать определенное значение энергии атома, равное сумме кинетической и потенциальной энергий электрона, движущегося в электрическом поле ядра.

По классической физике орбита электрона может быть любой. Если какое-либо внешнее воздействие изменит скорость движения электрона по орбите, то соответствующим образом изменится и сама орбита, причем это изменение будет определяться только внешним воздействием, т.е. орбита может быть любой.

По идее Н. Бора *энергия атома не может иметь произвольного значения*. Для каждого атома имеется ряд строго определенных (дискретных) значений энергии, которыми он может обладать. Когда энергия атома соответствует одному из этих значений, он находится в более или менее устойчивом состоянии. У атома никогда не может быть никаких промежуточных значений энергии. В дальнейшем дозволенные значения энергии атома мы будем называть энергетическими уровнями атома.

Из этого следует, что из всех возможных по классической физике орбит электрона в атоме допустимы только те, которые соответствуют одному из дозволенных энергетических уровней атома. Такой набор дозволенных орбит электронов, согласующихся с устойчивым состоянием атома, получил название квантования орбит.

Таким образом, Н. Бор не отказался от применения законов классической физики к атому, а лишь наложил на них ограничения, заключающиеся в квантовании орбит и трактовке устойчивости атома.

Из постулатов, предложенных Н. Бором, следует, что величина кванта есть разность двух дозволенных значений энергии атома. Когда электрон

движется по ближайшей к ядру дозированной орбите, атом находится в нормальном состоянии, являющемся наиболее устойчивым.

Нормальное состояние соответствует наименьшему возможному энергетическому уровню атома, это означает, что в таком состоянии атом может находиться неопределенно долгое время, так как еще меньших значений у атома быть не может, а следовательно, и электрон не может упасть на ядро.

Когда электрон движется по какой-либо другой из дозированных орбит, состояние атома называется возбужденным и является менее устойчивым, чем в предыдущем случае. Через некоторое время (порядка 10^{-8} сек) атом самопроизвольно переходит из возбужденного состояния в нормальное, излучая при этом квант энергии.

$$\Delta E = h\nu = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (квант действия Планка или постоянная Планка);

ν – частота (число колебаний в секунду) при достижении электрическим или магнитным полем своего максимального значения.

В системе СИ единица частоты измеряется в Герц: $[\nu] = 1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$, производные единицы частоты: мегагерц – $1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$; гигагерц – $1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$.

Частота колебаний связана с длиной волны. Длина волны λ – расстояние, проходимое за время одного полного колебания. В системе СИ единица длины волны – 1 м, производные единицы длины волны: нанометр – $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, микрометр – $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$, ангстрем $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

Найти длину волны можно, зная частоту колебания волны и скорость света в вакууме (c).

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

тогда

$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

Следовательно, чем меньше частота и, соответственно, разность энергий, тем больше длина волны. Общая характеристика различных спектроскопических методов приведена в табл. 4.

Взаимосвязь между видом возбуждения, длиной волны и энергией излучения для некоторых спектроскопических методов

Длина волны	Энергия	Название метода	Вид возбуждения
200–350 нм	600–340 кДж	Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия	Возбуждение валентных электронов
350–800 нм	340–150 кДж	Спектроскопия видимого света	Возбуждение валентных электронов
1–300 мкм	150–0,4 кДж	Инфракрасная (ИК) спектроскопия	Колебания молекул
см–м	$1 \cdot 10^{-6}$ кДж	Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы (ЯМР и ЭПР)	Взаимодействие спинов ядер и электронов с внешним магнитным полем

Спектр поглощения получают путем графического изображения зависимости степени поглощения от частоты, волнового числа или длины волны излучения.

Возбуждаясь под внешним воздействием, электрон может переходить на любой из уровней и в предельном случае может вообще оторваться от атома. При обратном переходе в нормальное состояние электрон может сразу переходить на нормальный ближайший уровень (с меньшей энергией), или этот переход происходит постепенно – скачками с одного уровня на другой.

Когда электрон с более высоких энергетических уровней переходит на более низкий, например, на первый от ядра атома, получаем ряд спектральных линий определенной длины волны и определенной частоты колебаний.

Спектральные линии, возникающие при переходе электрона на один и тот же энергетический уровень, составляют серии спектральных линий.

Схема перехода электрона атома водорода приведена в Приложении на рис. 22 (спектр серии Лаймана).

Серия начинается наиболее интенсивными спектральными линиями, соответствующими переходу электрона на данный уровень с наиболее близких уровней. Дальше линии становятся все ближе друг к другу и сливаются в конце концов в широкую полосу с резким окончанием, соответствующим переходу электрона на данный уровень из бесконечности. Рассмотренная серия спектральных линий водорода, называемая серией Лаймана, лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра и обнаруживается только на фотопластинках.

Переход из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта или, иначе говоря, излучением света определенной длины.

Каждому возможному переходу между уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризующаяся определенной частотой ν или длиной волны λ перехода. Число спектральных линий определяется числом возможных электронных переходов в атоме.

При образовании молекулы электроны атомов занимают новые положения, появляются новые энергетические уровни. Атомы в молекуле могут колебаться и вращаться вокруг связей, что приводит к возникновению около электронных уровней молекулы *колебательных и вращательных подуровней* (Приложение, рис. 23).

Каждый электрон в молекуле, как и в атоме, занимает самый нижний энергетический уровень, при этом молекула находится в основном состоянии. Приобретая энергию, электрон переходит на более высокий энергетический уровень и приходит в возбужденное состояние.

Возбужденные атомы при переходе на более низкий энергетический уровень излучают энергию, которая может быть зафиксирована в виде спектра линий, причем для каждого элемента (например металла) характерен свой, только ему одному присущий спектр.

2. Понятие электрометрического спектра. Классификация спектров

Спектр – зависимость интенсивности (или энергии) поглощения, испускания и рассеяния или иного преобразования света (излучаемого или поглощаемого возбужденными электронами, целыми молекулами или ее частями) от длины волны. Спектры образуются в результате взаимодействия электромагнитных волн с веществом и бывают сплошные (непрерывные) и линейчатые (полосатые).

Исследование показало, что тип спектра определяется характером светящегося объекта.

Сплошные спектры получаются в результате свечения твердых или жидких тел. В пламени свечи светятся раскаленные частицы угля, в электрической лампочке накаливания – раскаленная металлическая нить. Такие же спектры дают и расплавленные металлы, а также светящиеся газы или пары, если они обладают значительной плотностью, т.е. находятся под очень высоким давлением. В частности, сплошной спектр Солнца представляет собой, по современным представлениям, свечение паров высокой плотности.

Линейчатые и полосатые спектры характерны для свечения газов или паров малой плотности. Линейчатые спектры испускаются светящимися атомами.

Многие газы состоят из отдельных атомов, например пары металлов и инертные газы – гелий, неон, аргон и др. Последние применяют при изготовлении используемых в быту неоновых, аргоновых, криптоновых ламп. Газы, состоящие из молекул, например, водород, кислород, пары иода и др., могут при возбуждении распадаться на атомы (диссоциировать).

Такие атомарные газы дают линейчатые спектры. Но можно вызвать свечение и целых молекул, не разбивая их на атомы. В таком случае испускаются полосатые спектры.

Поскольку в молекулах каждое основное и возбужденное состояние электронов характеризуется рядом энергетических подуровней, спектры молекул являются, как правило, *полосатыми*, а спектры атомов (из-за отсутствия колебательных подуровней) – довольно простыми *линейчатыми*.

В то же время при возбуждении многоатомных газов или паров нередко происходит частичная диссоциация на составляющие компоненты и наблюдаются одновременно и линейчатый, и полосатый спектры. Свечение атомов и молекул в парах и газах можно вызвать нагреванием. Например, в пламени газовой горелки можно наблюдать полосы, соответствующие свечению молекулы циана, представляющей соединение углерода и азота (CN). Если в пламя внести крупинку поваренной соли (хлористого натрия, NaCl), то пламя окрашивается в интенсивный желтый цвет, и спектральный аппарат обнаруживает в желтой части спектра две близко расположенные линии, характерные для спектра паров натрия. Это означает, что молекулы хлористого натрия распались в пламени горелки на атомы натрия и хлора, свечение атомов натрия легко наблюдается, свечение же атомов хлора возбудить нелегко, и оно обычно слишком слабо.

Гораздо чаще для возбуждения спектров атомов и молекул пользуются явлениями электрического разряда в газах. Светящийся газ при низком давлении заключают в трубку с электродами, через которую пропускают электрический ток. Если повышать давление светящегося пара или газа, то спектральные линии начинают расширяться, захватывая больший спектральный интервал.

При очень больших давлениях (сотни и больше атмосфер) линейчатый спектр постепенно переходит в сплошной, характерный для сжатых газов.

2. Спектральные приборы. Принцип их работы, классификация

Спектры поглощения и испускания электромагнитных волн регистрируются спектральными приборами. Схема простейшего спектрометра в Приложении на рис. 24.

Отечественная промышленность выпускает ряд призмных и дифракционных спектральных приборов. К простейшим из них относятся стилоскопы и стилометры для визуального спектрального анализа, которые используют для экспресс-анализа сталей и сплавов в заводских лабо-

раториях металлургических заводов. Для более детальных анализов используют фотографические методы регистрации спектров.

Для получения спектра следует «возбудить» атомы, т.е. исследуемые пробы переводят в атомы. В практике атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) в качестве источников возбуждения атомов для получения спектров применяют пламя, электрические дуги постоянного и переменного тока, низко- и высоковольтную конденсированную искру, низковольтный импульсный разряд, различные формы тлеющего газового разряда и др.

В последние годы начинают широко использовать также различные виды высокочастотных разрядов – источник индуктивносвязанной высокочастотной плазмы (ИСП), микроволновой разряд, лазеры и др.

Измерения интенсивности спектральных линий в атомном спектральном анализе могут осуществляться визуальным, фотографическим и фотоэлектрическим способами. В первом случае приемником излучения служит глаз, во втором – фотоэмульсия, в третьем – фотоэлемент или фотоэлектрический умножитель (ФЭУ). Однако первые два способа имеют скорее историческое значение.

Всевозрастающие требования к точности и скорости анализа обусловили внедрение в практику атомно-эмиссионной спектроскопии *фотоэлектрических способов* регистрации и фотометрии спектров. Сущность этих методов заключается в том, что световой поток нужной аналитической линии отделяют от остального спектра пробы с помощью монохроматора и преобразуют в электрический сигнал. Мерой интенсивности линии служит значение этого сигнала (сила тока или напряжение).

Из различных видов фотоэлектрических детекторов излучения, основанных на внутреннем и внешнем фотоэффекте (фотоэлементы, фотоумножители, фотосопротивления, фотодиоды и др.), для измерений в УФ и видимой областях спектра наибольшее распространение получили фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотодиоды.

В настоящее время для получения спектров поглощения применяют, как правило, *двухлучевые спектрометры*. Пучки монохроматического излучения проходят параллельно через две кюветы (выполненные обычно из стекла или кварца), одна из которых заполнена исследуемым веществом, а другая – чистым растворителем. Оба луча проходят через эти кюветы и попадают в приемник, где сравниваются интенсивности их излучения.

Области применения наиболее важных спектроскопических методов:

- инфракрасная спектроскопия (ИК) – исследование функциональных групп, структурные исследования основной цепи молекулы;
- ультрафиолетовая (УФ) и видимая спектроскопия – исследование соединений с ненасыщенными связями или поляризуемыми группами.

Атомная спектроскопия основана на атомной эмиссии, когда происходит испускание энергии возбужденными атомами, и атомной абсорб-

ции, когда происходит поглощение веществом энергии. На основании этого выделяют методы атомной спектроскопии:

– *эмиссионные*, основанные на измерении излученной возбужденными атомами энергии;

– *абсорбционные*, в которых регистрируется поглощенная атомами энергия.

Благодаря этому можно различить химические элементы между собой, что является основой качественного спектрального анализа.

Рассмотрим некоторые из методов атомной спектроскопии, их классификация представлена в табл. 5.

Таблица 5

Классификация методов атомной спектроскопии

Метод	Диапазон электромагнитного излучения	Процесс	Способ		
			атомизации	возбуждения	регистрации
Атомно-эмиссионный (АЭС)	Оптический	Эмиссия (фотонов)	Высокотемпературный	Высокотемпературный	Электромагнитная
Атомно-флуоресцентный (АФС)	Оптический	Эмиссия (фотонов)	Высокотемпературный	Электромагнитное излучение (УФ-вид.)	Электромагнитная
Атомно-абсорбционный (ААС)	Оптический	Абсорбция (фотонов)	Высокотемпературный	Не требуется	Электромагнитная
Рентгено-эмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия (фотонов)	Не требуется	Поток электронов	Электромагнитная
Рентгено-флуоресцентный (РФА)	Рентгеновский	Эмиссия (фотонов)	Не требуется	Электромагнитное излучение (рентг.)	Электромагнитная
Рентгено-абсорбционный (РАА)	Рентгеновский	Абсорбция (фотонов)	Не требуется	Не требуется	Электромагнитная
Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	Эмиссия (электронов)	Не требуется	Электромагнитное излучение (рентг.)	Электронная
Оже-электронный (ОЭС)		Эмиссия (электронов)	Не требуется	Поток электронов	Электронная

4. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

В атомно-эмиссионной спектроскопии для получения спектров, характеризующих атомный состав исследуемого вещества, отбирают пробу и вводят ее в источник излучения (атомизатор). В нем твердые и жидкие пробы испаряются, соединения диссоциируют и свободные атомы (ионы) переходят на некоторое время в возбужденное состояние. Испускаемое ими излучение раскладывается в спектр и регистрируется (или наблюдается визуально) с помощью спектрального прибора.

Каждый химический элемент имеет свой характерный спектр испускания, распознаваемый по заранее изученным аналитическим линиям. Выявив такие линии в спектре исследуемого вещества и измерив их интенсивность, определяют качественный состав и количественное содержание компонентов химических элементов в исследуемой пробе.

Как было сказано выше, для получения спектра следует «возбудить» атомы, т.е. исследуемые пробы переводят в атомы или ионы, электроны которых находятся в возбужденном состоянии.

Основные типы атомизаторов в АЭС представлены в табл. 6.

Таблица 6

Основные типы атомизаторов в АЭС

Тип источника атомизации	T, °C	Состояние пробы	C _{min} , % масс.	S _r
Пламя	1500–3000	Раствор	10 ⁻⁷ –10 ⁻²	0,01–0,05
Электрическая дуга	3000–7000	Твердая	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	0,1–0,2
Электрическая искра	~10000–12000	Твердая	10 ⁻³ –10 ⁻¹	0,05–0,1
Индуктивно связанная плазма (ИСП)	6000–10000	Раствор	10 ⁻⁸ –10 ⁻²	0,01–0,05

В зависимости от источника возбуждения выделяют следующие методы атомно-эмиссионной спектроскопии:

- эмиссионный спектральный анализ в дуге постоянного или переменного тока (ЭСА);
- эмиссионная фотометрия пламени;
- эмиссионный лазерный микроспектральный анализ (ЛМСА);
- спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП).

Эмиссионный спектральный анализ является одним из наиболее распространенных методов качественного и количественного элементного анализа минерального (неорганического) состава объектов и используется для изучения элементного состава самых различных веществ, материалов и изделий. Примеров успешного его применения достаточно, приведем лишь некоторые из них.

ЭСА позволяет выявить например, ничтожные следы металла, стершегося с поверхности пули при ее прохождении через преграду, следы пороховой копоти и другие следы, не обнаруживаемые иными низкочувствительными способами. Данные абсолютного количественного содержания элементов позволяют установить марку сплава, из которого изготовлены самодельные боеприпасы, а также на основании имеющихся справочных данных определить завод-изготовитель дроби.

ЭСА лакокрасочных материалов и покрытий по относительному количественному содержанию элементов позволяет различать отдельные марки лакокрасочных материалов; в изделиях из стекла позволяет дифференцировать стекла различной марки, а в объектах почвенного происхождения по относительному количественному содержанию микроэлементов – идентифицировать отдельные участки местности.

Для большинства элементов предел обнаружения ЭСА без предварительного концентрирования составляет 10^{-3} – 10^{-4} % (в отдельных случаях до 10^{-7} %), абсолютная чувствительность 10^{-11} – 10^{-12} г.

Производительность ЭСА выше производительности многих аналитических методов, так как на единичное определение затрачивается минимальное время – при использовании фотоэлектрического метода обработка спектра с помощью ЭВМ происходит за 1–2 мин. ЭСА является высокоинформативным методом, так как одновременно можно определять 10–20 и более имеющихся в объекте химических элементов.

К числу его несомненных достоинств следует также отнести чрезвычайно малое количество вещества, необходимого для проведения анализа, исчисляемого иногда сотыми долями грамма.

По характеру решаемых задач и реальным возможностям ЭСА исследуемые объекты можно разделить на три группы:

– вещества (преимущественно неорганического происхождения), имеющие вполне определенный, контролируемый ГОСТом или техническими условиями состав, например сплавы черных и цветных металлов, химические реактивы, фармацевтические препараты и др.;

– вещества (неорганического происхождения), элементный состав которых не контролируется, но характеризуется определенным постоянством, обусловленным способом производства, например стекло, дробь, лакокрасочные материалы и т. д.;

– вещества (органического и неорганического происхождения), в состав которых входят несколько основных определяющих компонентов и большое число других элементов с широкими интервалами концентрации, например почвы, стройматериалы, наркотические средства растительного происхождения, строительные лакокрасочные материалы, полимерные материалы, нефтепродукты и горюче-смазочные материалы, вино-водочные изделия и др.

При получении спектра для возбуждения электронов в атомном спектральном анализе используют различные источники энергии и соответственно различные способы введения в них образцов, широко используются электрические источники энергии. Исследуемое вещество в измельченном состоянии помещают в электрическую дугу постоянного тока.

Данный метод позволяет определять одновременно десятки элементов, однако точность этого метода невелика из-за нестабильности получаемого разряда. Более стабильные условия создает электрическая дуга переменного тока.

В современных генераторах дуги переменного тока можно получать различные режимы возбуждения (низковольтную дугу, искру, высокочастотную искру, дугу переменного тока, импульсный разряд и т.д.). Такие источники энергии с различными режимами используют при определении металлов и трудновозбудимых элементов (углерода, галогенов, газов, содержащихся в металлах). Стабильность искрового разряда позволяет получать высокую воспроизводимость анализа.

В настоящее время все более широко используются в качестве источников возбуждения лазеры.

Применяемые в судебной экспертизе методы ЭСА в полной мере обеспечивают получение качественных и количественных характеристик элементного состава объектов.

Качественно новый этап в применении методов эмиссионного спектрального анализа был достигнут благодаря использованию электронно-вычислительной техники для автоматического управления процессом исследования и обработки данных.

В тех случаях, когда количество исследуемого вещества ничтожно мало и обычный химический анализ становится невозможным, проведение эмиссионного спектрального анализа затруднено, проводится *лазерный микро-спектральный анализ* (ЛМСА). Для анализа достаточно испарить 10^{-6} – 10^{-8} г вещества, чтобы обнаружить содержание примесей на уровне 10^{-12} – 10^{-13} г. При этом надежно выявляют наличие в веществе до 60 химических элементов. Лазерный микроспектроанализатор состоит из спектрального аппарата с лазерным возбуждением атомного спектра пробы и оптического микроскопа, объединенных для удобства в одном приборе. Используя микроскоп, фокусируют на исследуемое вещество мощный лазерный импульс. Вещество на облучаемом участке испаряется с образованием плазмы. Излучение плазмы фокусируют на входную щель спектрографа.

С использованием метода ЛМСА кроме возможности исследования неоднородности макрообъектов, т.е. установления его химического состава на разных участках поверхности образца с затратой минимального количества вещества, открылась возможность исследования различных включе-

ний, входящих в состав объектов исследования. Можно также исследовать различного рода микронеоднородности и микроналожения без снятия их с подложки или извлечения их из смеси с другими микрообъектами.

Подготовка образцов и отбор проб при ЛМСА производятся проще, чем при спектральном анализе с другими источниками возбуждения. К важнейшим средствам повышения эффективности использования информации, полученной при анализе микрочастиц, относится автоматизация спектральных анализов объектов малой массы с последующей обработкой полученных данных на электронно-вычислительных машинах. Автоматизация в значительной степени сокращает время проведения экспертиз и позволяет устранять ошибки субъективного характера.

Метод ЛМСА обладает рядом достоинств, главными из которых являются возможность исследования объектов предельно малых размеров (до 20 мкм), незначительное количество (до 1 мкг) образца, минимальное повреждение исследуемого объекта и возможность послойного анализа состава материала образца. Указанные особенности ЛМСА обуславливают перспективность его использования в экспертной практике.

Данным методом систематически исследуются следы выстрела, сплавы, стекло, лакокрасочные покрытия и др. Однако более сложным остается вопрос о применении количественного микроспектрального анализа при производстве экспертиз.

При анализе реальных криминалистических объектов необходимо учитывать макронеравномерность распределения элементов в массе исследуемого вещества, в материале изделия. Данное обстоятельство часто существенно затрудняет интерпретацию результатов количественного анализа, полученных при помощи ЛМСА.

В настоящее время в экспертной практике применяются методы количественного анализа ЛМСА при исследовании свинцовых сплавов, а также лакокрасочных материалов и покрытий.

5. Атомная абсорбционная спектроскопия

Атомная абсорбционная спектроскопия (ААС), в отличие от эмиссионной, позволяет исследовать атомный состав вещества по спектрам поглощения энергии этим веществом. Данный метод применяется для установления качественного и количественного элементного состава вещества.

Для проведения ААС пробу также испаряют в атомизаторе. В данном случае роль атомизатора состоит в переводе пробы в атомарное состояние, но не в возбуждении атомов, а рабочий диапазон температур в ААС в целом существенно ниже, чем в АЭС.

Основные типы источников атомизации, применяемые в АЭС, – это *пламенные и электротермические (непламенные) атомизаторы*. При этом

электромагнитные лучи от источника излучения, проходя через пар вещества, ослабляются, и по степени ослабления интенсивности линий определяемого элемента судят о его концентрации в исследуемой пробе.

Измерения в атомно-абсорбционном методе основаны на законе Ламберта–Бера:

$$E = \varepsilon \times C \times l$$

где E – поглощение;

C – концентрация вещества в растворе;

ε – коэффициент пропорциональности, зависящей от длины волны падающего света, природы растворенного вещества и температуры раствора;

l – толщина поглощающего слоя.

Для получения данных элементного состава требуется предварительное построение градуировочной кривой для каждого определяемого элемента. Погрешность определения составляет около 2%, чувствительность (предел обнаружения) не менее 1 мкг/мл, в отдельных случаях – до 0,005 мкг/мл. Метод ААС – один из лучших способов определения металлов в пробах и также можно определять и некоторые неметаллы (*B, Si, As, Se, Te*).

Исследуемое вещество атомизируют, распыляя его раствор в пламя газовой горелки (разновидность фотометрии пламени) или испаряя сухой остаток раствора в электрической трубчатой печи при температурах до 3 тыс. °С. Обычно через атомный пар пропускают линейчатое излучение, соответствующее атомному спектру определяемого элемента. При атомно-абсорбционных измерениях частота падающего света должна строго соответствовать резонансной частоте поглощения атомов. Поэтому источники непрерывного электромагнитного спектра здесь неприменимы.

В качестве источников в ААС применяют специальные лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого металла. Напряжение питания таких ламп достигает 400 В, сила тока до 100 мА. Лампы с полым катодом достаточно дороги, однако только при их использовании достигается абсолютная селективность.

ААС проводят на специальных спектрофотометрах. Методика ее проведения по сравнению с другими методами значительно проще, характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концентраций элементов в пробах. ААС целесообразно использовать для количественного определения особенно в тех случаях, когда анализируемые образцы сами по себе представляют жидкости или могут быть легко переведены в раствор. Данный метод обладает высокой чувствительностью, которая достигает 10^{-11} – 10^{-13} г. Такие концентрации вещества обнаруживаются в очень малых пробах, что открывает значительные возможности исследования малых количеств веществ и материалов. Кроме того, вещество

вводится в прибор в растворенном виде, оставшийся раствор сохраняется, что позволяет в случае необходимости повторить анализ. Продолжительность абсорбционного анализа меньше, чем эмиссионного.

По чувствительности и точности метод атомной абсорбционной спектроскопии значительно превосходит атомную эмиссионную спектроскопию, но производительность его ниже.

Криминалистические задачи, решаемые методом атомной абсорбционной спектроскопии при проведении экспертиз:

- позволяет дифференцировать отдельные марки лакокрасочных материалов, а также проводить идентификацию нестандартного лакокрасочного покрытия по содержанию микропримесей в его частицах.

- увеличить пределы определения дистанции выстрела до 2 м и более.

- исследовать микроколичества стекла (1–2 мг).

Метод позволяет также решать задачи, связанные с установлением источника происхождения стекла, и выявлять более тонкие различия данных объектов, чем ЭСА.

Высокая чувствительность анализа, по которой он уступает только нейтронно-активационному, точность и простота метода атомной абсорбции сделали его перспективным для исследования криминалистических объектов, особенно микрообъектов веществ и материалов.

Применение данного метода при исследовании микрообъектов ставит перед экспертом ряд сложных вопросов:

- необходимость предварительного выделения дифференцирующих признаков другими методами, так как атомный абсорбционный анализ проводится поэлементно и надо заранее знать, какие элементы подлежат определению;

- необходимость отбора системы представительных проб от микрообъекта, так как при высокой чувствительности анализа неоднородности вещества могут существенно сказываться на результатах; исключение из анализа элементов, которые могут быть связаны с неконтролируемыми примесями – загрязнениями сравниваемых объектов.

6. Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)

Атомно-флуоресцентная спектроскопия (атомно-флуоресцентная спектрометрия) – метод количественного элементного анализа по атомным спектрам флуоресценции. Для получения спектров через атомный пар пробы пропускают излучение, частота которого совпадает с частотой флуоресценции определяемых атомов (резонансная флуоресценция). Излучение от внешнего источника поглощается, в результате чего атомы возбуждаются, затем излучают свет, который регистрируется. Доля воз-

бужденных атомов определяется в первую очередь не температурой атомизатора, а интенсивностью этого источника.

Растворы исследуемых веществ чаще всего *атомизируют в пламени*, реже – в электротермических анализаторах, нагреваемых током в графитовых тиглях и в печах; порошки – в тиглях и капсулах, помещенных в пламя. Источниками возбуждения служат интенсивные импульсные лампы с полым катодом или безэлектродные радиочастотные лампы, или лазеры.

В последнее время лазеры практически вытеснили все остальные источники возбуждения. Сейчас метод АФС развивается почти исключительно в лазерном варианте (лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия, ЛАФС).

Использование лазеров позволило резко увеличить чувствительность метода. Главное достоинство метода АФС – высокая селективность (наивысшая среди методов оптической атомной спектроскопии), обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и в связи с этим отсутствием наложения спектральных линий различных элементов.

Спектр флуоресценции регистрируют с помощью простых светосильных спектрофотометров. Спектральный диапазон флуоресценции – 300–600 нм. Интенсивность линий флуоресценции пропорциональна концентрации элементов в пробе. Для градуировки прибора применяют стандартные образцы (СО) известного химического состава, соответствующего составу пробы.

Основные достоинства метода – высокая селективность и низкие концентрации (в растворах – 0,001 мг/л, в порошках – до 10^{-6} – 10^{-7} % для таких летучих элементов, как кадмий и серебро), большой интервал концентраций, в котором градуировочный график линейный (обычно 1–2 порядка величины концентрации, а с применением лазеров – до 5).

С помощью атомно-флуоресцентного анализа можно определить около 50 химических элементов в водах, почвах, растениях, горных породах, нефтях и других продуктах.

7. Рентгеноспектральная спектроскопия

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РЭС, РФА) или прошедшего через образец (РАА), по энергиям (или длинам волн). Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий (эмиссионный спектр) или «скачков» поглощения (абсорбционный спектр). Для возбуждения спектра в РЭА, РАА и РФА используют рентгеновскую трубку.

Спектр эмиссии, получаемый с применением рентгеновской трубки, – это сочетание непрерывного тормозного и характеристического излучений. Обычно рентгеновские трубки комплектуют металлическим филь-

тром, позволяющим вырезать из спектра эмиссии трубки ту или иную его составляющую.

В РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Для возбуждения спектра в РАА и РФА используют первичное рентгеновское излучение, генерируемое рентгеновской трубкой.

В РАА степень монохроматичности рентгеновского излучения должна быть выше.

Разновидностью РЭА является электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). В этом методе для возбуждения рентгеновского спектра используют моноэнергетический пучок электронов с энергией 10–30 кэВ и диаметром 1–2 мкм (анализ в «точке») электронный зонд или сканирующий электронный пучок – растр, размером от 10x10 до 500 x 500 мкм (анализ участка поверхности). Таким образом, РСМА является методом локального анализа. Источник возбуждения – электронная пушка. Электронная пушка состоит из авто- или термоэмиссионного катода и системы ускоряющих и фокусирующих электростатических или магнитных линз, работающих в условиях высокого вакуума.

Рентгеновский спектральный анализ (РСА) является очень чувствительным и точным методом локального анализа. Малый диаметр электронного зонда (около 1 мкм) позволяет определять состав вещества в объеме, равном нескольким кубическим микронам, т.е. состав практически пылевидных частиц. Метод РСА основан на изучении рентгеновских лучей, испускаемых атомами вещества, возбужденными потоками электронов высокой энергии.

Рассматриваемый метод является практически неразрушающим. Он всегда применяется совместно с растровым электронно-микроскопическим исследованием и позволяет устанавливать качественно и количественно химический состав исследуемых объектов с предельной чувствительностью до 0,1–0,01 % по массе.

Рентгеноспектральный анализ может быть реализован двумя основными способами:

– на исследуемый объект направляется моноэнергетический пучок электронов, электронный зонд или сканирующий электронный пучок, который, попадая на объект, вызывает в нем характеристическое рентгеновское излучение. Этот вид анализа получил название *электронного микрозондирования*.

– на объект попадает рентгеновский луч, вызывающий вторичное рентгеновское излучение, почему метод и называется *рентгеновским флуоресцентным анализом*.

Особо следует остановиться на первой разновидности РСА, имеющей наибольшее распространение. С помощью микрозонда достигается возможность анализа малых площадей, что имеет особенно важное значение при судебной экспертизе микрообъектов.

К достоинствам рентгеновского спектрального анализа относятся:

- возможность обнаружения и изучения очень малых количеств веществ;
- простота спектров, которые содержат небольшое число линий, вполне определенное для каждого исследуемого объекта;
- возможность успешного анализа редкоземельных элементов, металлов платиновой группы и т. д., с трудом разделяемых химическим путем;
- сохранность веществ при проведении анализа.

С помощью РСА можно получить ценные данные о составе локальных включений и топографии распределения химических элементов по поверхности объекта, но широкое использование его в экспертно-криминалистических подразделениях затруднено в связи со сложностью и высокой стоимостью.

Применение методов рентгеновской спектрометрии, в частности рентгеновского флуоресцентного анализа, дает возможность определять качественный и количественный элементный состав неизвестных веществ и материалов, не уничтожая и не изменяя исходного объекта. Последний может быть затем исследован другими методами или использован в качестве эталона сравнения.

В рентгеновском флуоресцентном анализе используют рентгеновские спектры элементов для химического анализа веществ. Для получения спектра в качестве диспергирующего элемента применяют кристаллы или дифракционные решетки. Рентгеновское возбуждение атомов вещества может возникать и в результате бомбардировки образца электронами больших энергий или при его облучении рентгеновскими лучами. Электронная бомбардировка приводит к появлению не только характеристического спектра элемента, но и достаточно интенсивного непрерывного излучения; флуоресцентное излучение содержит только линейчатый спектр.

Прибор для рентгеновского флуоресцентного анализа состоит из рентгеновской трубки, кристалла-анализатора или дифракционной решетки (в дисперсионных спектрометрах), разлагающих рентгеновское излучение в спектр, и детектора – счетчика ионизирующего излучения.

Качественный рентгеноспектральный анализ основан на использовании зависимости частоты излучения линий характеристического спектра элементов от их атомного номера (закон Мозли), а количественный – на связи между интенсивностью этих линий и числом атомов, принимающих участие в излучении.

Рентгеновский флуоресцентный анализ (неразрушающий анализ) применяют для определения всех элементов Периодической системы, начиная с натрия и кончая ураном, в растворах и твердых образцах с C_n на уровне 10^{-3} – 10^{-4} % при относительном стандартном отклонении в интервале 0,01–0,001. Метод применяется для исследования различного рода материалов – металлов, сплавов, стекол, керамики, цементов, пластмасс и др., а также для анализа почвы, пыли, донных отложений, и др.

Рентгенографические методы используются для исследования кристаллических структур, фазового состава и его изменения, состояния деформированных или подвергнутых другим воздействиям материалов.

Лекция 8

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Использование невидимых зон электромагнитного спектра в криминалистике.
2. Молекулярный спектральный анализ. Основной закон светопоглощения.
3. Спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.
4. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеивания.
5. Люминесцентный анализ.
6. Масс-спектрометрические методы.
7. Радиоспектроскопические методы (ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)),
8. Рентгенографические методы.

1. Использование невидимых зон электромагнитного спектра в криминалистике

В криминалистических экспертных исследованиях используют не только видимый свет, но и невидимые зоны электромагнитного спектра, в частности ультрафиолетовую и инфракрасную.

Электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красной границей видимого света (0,76 мкм) и коротковолновым радиоизлучением (1–2 мм), называют *инфракрасным* (ИК).

Инфракрасную область спектра условно разбивают на близкую (0,76–2,5 мкм), среднюю (2,5–5 мкм) и далекую (50–2000 мкм).

Инфракрасные лучи обладают специфическими свойствами, которые используются при решении экспертных задач:

– обладают большей проникающей способностью, чем видимые лучи. Некоторые объекты, являющиеся непрозрачными для видимых лучей, прозрачны для ИК-излучения в ближней зоне.

– поглощение и отражение ИК-излучения различными веществами происходит иначе, чем для видимого излучения. Данное обстоятельство используется для определения состава ряда веществ, в основном органического происхождения.

– инфракрасные лучи значительно меньше рассеиваются в атмосфере, чем видимые, что позволяет наблюдать за процессами в темноте и на больших расстояниях.

Электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между фиолетовой границей видимого света (400 нм) и длинноволновой частью рентгеновского излучения (10 нм), называют *ультрафиолетовым* (УФ). В области ниже 200 нм УФ – излучение интенсивно поглощается всеми телами, в том числе и молекулами воздуха, поэтому в экспертной практике эта область не используется. Всю остальную ультрафиолетовую зону можно условно разбить на 3 области:

1. Длинноволновое УФ – излучение непосредственно примыкает к видимому и имеет интервал длин волн 400-315 нм. Следует отметить, что фотографическая оптика и оптика микроскопов «пропускает» этот интервал длин волн.

2. Средневолновое УФ – излучение находится в интервале от 315 до 280 нм. Оптические стекла, имеющие толщину более 6 мм, полностью поглощают эти лучи. Но они свободно проходят через оптику, изготовленную из кварца, органического стекла, увиолевого стекла.

3. Коротковолновое УФ – излучение находится в интервале от 280 до 200 нм. Эти лучи проходят через кварцевое и частично увиолевого стекло, но поглощаются органическим стеклом.

Методы исследований, основанные на использовании оптических явлений и закономерностей, а также созданные на их базе технические средства, достаточно широко используются в экспертной практике, а некоторые из них, например фотоаппараты, фотоустановки и микроскопы являются тем оборудованием и инструментарием, без которого нельзя выполнить многие экспертные исследования.

Кроме того, методы исследования, основанные на использовании оптических закономерностей, как правило, наглядны, конкретны и не вносят изменений в первоначальное состояние объектов, т.е. являются неразрушающими.

Что касается других видов электромагнитных излучений (рентгеновского и гамма-излучения), то они также применяются для решения задач судебной экспертизы.

Так, рентгеновское излучение применяется для определения химического и фазового состава и анализа структуры различных веществ. Если какой-либо объект облучать нейтронами, то он сам может стать радиоактивным, т.е. излучать различные частицы. И по спектру его излучения, в частности гамма-излучения, можно определить природу этого объекта, т.е. установить, из каких веществ он состоит. Следовательно, можно относительно легко определить химический состав материала, например микрообъектов.

2. Молекулярный спектральный анализ. Основной закон светопоглощения

Важный раздел экспертной криминалистической техники при исследовании веществ, материалов и изделий составляют методы и технические средства проведения молекулярного анализа – спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (спектрофотометрический метод), инфракрасная спектрометрия, молекулярная масс-спектрометрия, спектральный люминесцентный анализ, электронный парамагнитный резонанс, анализ по спектрам комбинационного рассеяния, ядерный магнитный резонанс, хроматография.

В зависимости от используемой аппаратуры различают методы: *спектрофотометрический* – анализ по поглощению монохроматического света (все волны имеют одинаковую длину) и *фотоколориметрический* – анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света в видимой области спектра. Оба метода основаны на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

В молекулярном спектральном анализе используют избирательное поглощение света молекулами анализируемого вещества. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией E_1 в более высокое энергетическое состояние E_2 . В частности, электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощаемых молекул. Причем поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающей молекулы:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

где h – постоянная Планка;

ν – частота поглощаемого излучения.

Все абсорбционные методы основаны на спектрально-избирательном поглощении потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. Окрашенные растворы поглощают излучение в видимой области спектра с длинами волн от 400 до 700 нм. Анализ неокрашенных растворов проводят в УФ-области спектра (10–400 нм). Характер и степень светопоглощения излучения зависят от природы вещества и его концентрации в растворе.

Согласно основному закону светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера. между ослаблением интенсивности излучения, концентрацией поглощающего вещества и толщиной слоя раствора существует количественная зависимость, выражающаяся уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \ell c},$$

где I_0 – интенсивность светового потока, падающего на раствор;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

ℓ – толщина слоя раствора, поглощающего свет;

c – концентрация вещества в растворе;

ε – коэффициент пропорциональности, зависящей от длины волны падающего света, природы растворенного вещества и температуры раствора.

Или

$$E = \varepsilon \cdot \ell \cdot c,$$

где E – поглощение;

c – концентрация вещества в растворе;

ε – коэффициент пропорциональности, зависящей от длины волны падающего света, природы растворенного вещества и температуры раствора;

ℓ – толщина поглощающего слоя.

3. Спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра

Современные спектроскопические методы являются основными при установлении строения вещества. Преимуществом спектроскопии является возможность проведения анализа за относительно короткий промежуток времени на небольшом количестве вещества.

Спектрофотометрический метод анализа основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. Он более точен, чем традиционные фотоколориметрические методы и позволяет достигнуть более низких значений концентраций насыщения для индивидуальных соединений.

В отличие от фотоколориметрии спектрофотометрический метод применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра, а также в УФ- и ИК-областях спектра, что значительно расширяет аналитические возможности метода.

Спектроскопия в УФ и видимом свете – это раздел оптики, в котором исследуется зависимость интенсивности поглощения электромагнитного излучения, прошедшего через анализируемое вещество, от длины волны (в ультрафиолетовой и видимой областях).

Все органические молекулы поглощают излучение в ультрафиолетовой области спектра. Поглощенная энергия вызывает перераспределение валентных электронов и оказывает существенное влияние на структуру и устойчивость молекулы.

При поглощении электромагнитных волн молекулой в видимой и ультрафиолетовой областях изменяется энергия определенных электронов, что приводит к их переходу на более высокий энергетический уровень.

Переход электрона из основного состояния S в возбужденное состояние S' сопровождается изменением колебательного и вращательного состояний (Приложение, рис. 25). Минимальные различия в энергетических состояниях колебательных и вращательных уровней одного и того же энергетического уровня приводят к возникновению тонкой структуры полос спектра.

Однако при обычных условиях из-за взаимодействия молекул друг с другом, с растворителем в центре поглощения наблюдаются только сравнительно широкие полосы поглощения.

Не существует никакого спектрального разрыва между ультрафиолетовой и видимой областями, различие делается по чисто физиологическим причинам.

Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области спектра основана на измерении электронных спектров поглощения в диапазоне длин волн 180–700 нм. Спектры поглощения в этой области отражают переходы связанных и несвязанных электронов в молекуле.

Поскольку, как правило, электроны в молекуле при комнатной температуре находятся на нижнем энергетическом уровне, спектры в этой области дают информацию об основном и первом возбужденном электронных состояниях молекулы.

Длина волны поглощенного света соответствует определенному переходу, поэтому пики на спектрах поглощения вещества обусловлены присутствием в нем характерных структур.

Для регистрации спектров поглощения используют спектрофотометры. В этих приборах индикатором служит фотоэлемент (преобразователь световой энергии в электрическую), ток в котором пропорционален интенсивности падающего на него света. Определение концентрации вещества в растворе проводится в соответствии с основным законом поглощения света – законом Бугера–Ламберта–Бера.

Молекулярный спектральный анализ в УФ и видимой областях спектра используется для качественного и количественного анализа органических и неорганических соединений (как непосредственно по спектрам поглощения, так и в растворе по специфическим реакциям на определенные группы, а в твердом состоянии – по спектрам отражения).

В экспертной практике метод молекулярной спектроскопии в видимой и УФ-области применим к таким объектам КИВМИ, как ГСМ, материалы документов, фармацевтические препараты, спиртные напитки, растительные наркотические средства, лакокрасочные покрытия.

Для исследования данных объектов достаточно микроколичеств вещества: единичное микроволокно, частица ЛКП размером 0,1–0,5 мм, единичный штрих, концентрация определяемого компонента до 10^{-5} – 10^{-6} %. Данный метод не пригоден для определения природы неизвестного вещества в силу малой информативности получаемых спектров, которые в большинстве случаев состоят из одной или нескольких достаточно широких полос (Приложение, рис. 26).

4. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеивания

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) – раздел спектроскопии, изучающий спектры поглощения (и отражения) электромагнитных волн в ИК-области. Для характеристики ИК-спектра вместо длины волны обычно используют волновые числа ν в см^{-1} . В этом случае границы ИК-области спектра простираются от 50 до 5000 см^{-1} .

Поглощаемая энергия обуславливает переходы между вращательными и колебательными уровнями молекул.

ИК-спектроскопию применяют для определения практически любой функциональной группы, строения молекул и для идентификации соединений. *ИК-спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно – в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул.*

В отличие от УФ-спектров, при образовании которых молекулы переходят в возбужденное, часто более активное состояние, ИК-спектры получают при более «мягком» возбуждении. В результате для них характерна тонкая структура с гораздо большим числом узких спектральных линий, чем в УФ-спектрах, характеризующих молекулу.

Когда электромагнитное излучение с волновыми числами от 5000 до 200 см^{-1} (инфракрасный свет, тепловое излучение) поглощается химическим соединением, происходят изменения колебательных и вращательных движений молекулы. Поглощенная энергия вызывает изменение длины связей и величины валентного угла молекулы при наличии в этой молекуле поляризованных связей.

Ифракрасная область спектра была открыта около 1800 г. Применение ИК-спектроскопии для решения структурных и аналитических задач в органической химии началось только в начале 40-х годов XX в.

В это время были созданы автоматические регистрирующие приборы, которые применяли в работе над некоторыми важными проблемами военного времени, такими, как анализ авиационных топлив, синтетических резин и волокон, выяснение структуры пенициллина. Первый ИК-спектрометр был собран в 1937 г. в Мичиганском университете (США),

Вскоре появились относительно недорогие, но достаточно хорошие коммерческие приборы, производство которых сильно выросло после 1950 г., и в настоящее время вряд ли найдутся лаборатории, работающие с органическими веществами и не имеющие ИК-спектрометров.

Спектральный диапазон ИК-спектрометров составляет обычно 200–4000 см^{-1} (разрешение полос до 0,001 см^{-1}).

Качественный анализ на основе ИК-спектров возможен (в отличие от УФ-спектров) благодаря их индивидуальности и существованию характеристических колебаний некоторых атомных групп, например, CH_3 , CN , NO_2 и др.

Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. *Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос и не существуют двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры.*

В настоящее время имеются атласы ИК-спектров для различных классов органических, элементарноорганических и неорганических веществ, в которых указаны условия подготовки образцов и регистрации спектров, а также модели спектрометров.

Идентификация неизвестного вещества по его ИК-спектру заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе ИК-спектров. Учитывая, что колебательные спектры, зарегистрированные на различных спектрометрах или в различных условиях, могут отличаться между собой, важнейшим условием сравнения спектров является стандартизация условий их регистрации. Информационно-поисковые системы, созданные на базе современной электронно-вычислительной техники, помогают отыскать нужный спектр в атласе ИК-спектров.

Совпадение спектральной кривой исследуемого вещества со спектральной кривой эталона свидетельствует об идентичности двух веществ.

Отсутствие в спектре исследуемого вещества полос, наблюдаемых в спектре образца сравнения, однозначно указывает на то, что эти вещества различны.

При исследовании молекул органических веществ особое внимание уделяют области спектра 1300–1600 см^{-1} . В эту область попадают полосы, отвечающие колебаниям одинарных связей С-С, С-N, С-O, а также многие деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос к отдельным связям невозможно, однако весь

набор полос в этой области спектра является характеристикой ядерного остова (скелета) молекулы в целом. Эту область называют *областью отпечатков пальцев* (Приложение, рис. 27). По колебательным спектрам в этой области можно идентифицировать даже изомеры.

По этим спектрам (область «отпечатков пальцев»), используемым для идентификации соединений, обычно проводят качественный анализ смесей органических соединений и индивидуальных веществ. Однако надежность такой идентификации при анализе смесей не очень велика. Многие функциональные группы характерны для разных веществ и это приводит к перекрыванию полос поглощения, затрудняющему идентификацию.

Количественный анализ по ИК-спектрам поглощения производится так же, как и в фотометрии в видимой или УФ – областях спектра – на основании закона Бугера–Ламберта–Бера.

В ИК-спектроскопии, в отличие от других спектроскопических методов, при построении графика на оси ординат откладывают не степень поглощения, а степень пропускания в процентах.

Для получения ИК-спектров наиболее часто используются двухлучевые спектрометры с дифракционным монохроматором. Прибор устроен так, что поглощение, общее для обоих каналов, не регистрируется в результате компенсации лучей. Наряду с простыми спектрометрами используются также регистрирующие автоматизированные ИК-спектрометры с компьютерным управлением. Применение компьютерной техники в современных приборах значительно упрощает проведение анализов в ИК-спектроскопии. В современной органической химии часто используют сочетание ИК-спектроскопии с различными хроматографическими методами.

В настоящее время все большее применение находят Фурье-спектрометры. Работа этих приборов основана на интерференционном принципе. Снятие спектра с помощью Фурье-спектрометра осуществляют в два приема: сначала регистрируют интерферограмму излучения, а затем после Фурье-преобразования интерферограммы вычисляют спектр.

ИК-Фурье-спектрометры незаменимы при обнаружении наркотиков и отравляющих веществ в газообразных пробах, также для контроля пищевых продуктов и алкогольных напитков, проверки подлинности лекарственных препаратов и контроля их качества и при решении многих аналитических задач в судебной экспертизе и криминалистике.

Метод ИК-спектроскопии позволяет получить ценную информацию в судебной экспертизе при изучении таких веществ и материалов, как нефтепродукты, лакокрасочные материалы и покрытия, волокна, пластмассы и резины, материалы письма, взрывчатых веществ, клеящих веществ, наркотических веществ и др.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Колебательные спектры регистрируют в форме ИК-спектров или спектров комбинационного рассеяния (спектров КР (рамановских спектров)).

ИК-спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области электромагнитного излучения.

Спектр КР возникает при облучении вещества монохроматическим светом ультрафиолетового или видимого диапазона.

Под воздействием монохроматического светового потока с частотой ν молекулы вещества поляризуются и рассеивают свет с частотой ν (*релеевское рассеяние*), а также с частотами $\nu \pm \nu_{01}$ (*комбинационное рассеяние*), где ν_{01} – частота нормальных колебаний молекулы.

Таким образом, колебательные частоты наблюдаются в виде комбинационных смещений частоты возбуждающего света ν в ультрафиолетовой или видимой области спектра. Частоты $-\nu_{01}$ называют *стоксовыми*, а частоты $\nu + \nu_{01}$ – *антистоксовыми*.

За рубежом спектроскопию комбинационного рассеяния называют рамановской спектроскопией.

Возникновение спектра КР можно представить следующим образом. Квант падающего излучения $h\nu$ взаимодействует с молекулой, находящейся в основном или возбужденном колебательном состоянии. Если взаимодействие является упругим, то энергетическое состояние молекулы не меняется и частота рассеянного излучения будет такая же, как и падающего, т.е. ν . В спектре КР появляется релеевская полоса.

В случае неупругого взаимодействия происходит обмен энергией между квантами излучения $h\nu$ и молекулой:

$$h\nu + E' = h\nu_r + E''$$

где ν_r – частота рассеянного фотона;

E' и E'' – начальная и конечная колебательные энергии молекулы.

При этом возможны два варианта рассеивания падающего света.

Вариант 1. Молекула, находящаяся в основном колебательном состоянии, заимствует часть энергии падающего света и переходит на более высокий колебательный уровень ($E' < E''$). В результате падающий свет рассеивается при пониженной частоте ($\nu_r < \nu$), и в спектре КР появляется стоксова полоса.

Вариант 2. Обладающая более высокой колебательной энергией молекула при взаимодействии с фотоном $h\nu$ переходит на основной колебательный уровень ($E' > E''$), отдавая часть своей энергии. В этом случае падающий свет рассеивается при повышенной частоте ($\nu_r > \nu$) и в спектре КР возникает антистоксова полоса.

Энергия фотонов возбуждающего света $h\nu$ должна быть меньше энергии электронного возбуждения молекулы. В противном случае может возникнуть флуоресценция, перекрывающая спектр КР.

КР-спектры (рамановские спектры) дополняют информацию, полученную с помощью инфракрасной спектроскопии, а также используются для изучения структуры молекул, позволяя получить полную информацию о структурно-групповом составе вещества.

Достоинство метода:

- возможность изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях, включая водные растворы;

- проведение анализа без разрушения объекта;

Ограничение метода состоит в невозможности анализа соединений, обладающих сильной флуоресценцией в видимой области спектра.

В настоящее время экспертные учреждения решают с помощью этого метода следующие задачи:

- установление состава многокомпонентных веществ (вещества неустановленной природы, лекарственные средства, полимерные материалы, материалы письма) при совместном использовании ИК- и КР-спектроскопии;

- определение вида ЛКМ (по составу минеральных компонентов и связующих);

- установление вида полимерной пленки в многослойных стеклах (триплекс) без предварительного разрушения;

- установление природы драгоценных камней.

5. Люминесцентный анализ

Особый интерес в криминалистической экспертизе представляет явление люминесценции, т.е. способность некоторых веществ к свечению под действием ультрафиолетового излучения без изменения температуры. Люминесценция наблюдается в видимой, УФ- и ИК областях спектра. Она может происходить и под воздействием рентгеновского и гамма-излучений, под воздействием потока электронов (табл. 7).

В экспертной практике используется явление люминесценции, наблюдаемое только в видимой зоне электромагнитного спектра и крайне редко – в ближней инфракрасной зоне.

Возбуждение люминесценции происходит излучениями всех рассмотренных зон.

Однако *длина волны люминесценции определяется природой самого вещества и не зависит от вида источника возбуждения.*

При поглощении первичного излучения некоторые вещества переходят в возбужденное состояние, характеризующееся более высоким запа-

сом энергии, после чего теряют эту энергию с возникновением вторичного излучения, регистрируемого визуально, фотографически или фотоэлектрически с помощью фотометров, спектрофотометров, спектрографов.

Таблица 7

Классификация методов люминесценции по способам возбуждения

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона	Фотолюминесценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодолюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция или кандолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболлюминесценция
Энергия химических реакций	Хемиллюминесценция

Закономерность люминесценции была обнаружена Стоксом: *свет люминесценции, всегда имеет большую длину волны, чем свет источника возбуждения люминесценции.*

Более точно закон Стокса гласит: *спектр люминесценции и его максимум сдвинуты в более длинноволновую область по сравнению со спектром источника возбуждения и его максимумом.*

Чем больше величина такого смещения, тем надежнее определение люминесцирующего вещества и тем легче визуально наблюдать объект исследования.

Например, эксперту значительно проще фиксировать различия в цвете люминесценции штрихов, выполненных близкими по цвету красителями чернил или паст для шариковых ручек. Это особенно важно при их фотографировании.

Закон Стокса показывает, что из всех видов излучений, способных вызывать люминесценцию, в экспертной практике наиболее приемлемо УФ-излучение и частично коротковолновый видимый свет (фиолетовый и синий), хотя возможности последних ограничены.

Кроме рассмотренных свойств люминесценция имеет и иные закономерности. В частности, интенсивность люминесценции существенно зави-

сит от концентрации люминесцирующего вещества. Так, с увеличением концентрации возрастает и выход люминесценции, но до определенных значений, при которых наблюдается резкое снижение энергетического выхода. Это свойство положено в основу количественного люминесцентного анализа веществ.

Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества (закон Бугера–Ламберта–Бера).

В зависимости от длительности свечения люминесценция делится на фосфоресценцию и флуоресценцию.

Фосфоресценция – такой вид люминесценции, когда свечение происходит в течение достаточно длительного промежутка времени, после того как источник возбуждения отключен.

Флуоресценция – кратковременное свечение после отключения источника возбуждения.

Главное достоинство метода люминесцентного анализа – низкий порог обнаружения вещества (менее 10^{-5} мкг/мл), что важно при определении следовых количеств элементов. Спектральный люминесцентный анализ относится к группе самых высокочувствительных методов анализа.

Спектры люминесценции образуются при облучении вещества ультрафиолетовым светом. Данный метод в КИВМИ применяется для исследования ГСМ, полициклических ароматических углеводородов в почвах, ядовитых и ряда других веществ. Метод пригоден и для дифференциации стекол разного происхождения.

6. Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрия является сравнительно новым экспрессным и информативным методом для определения элементного, функционального, молекулярного и изотопного качественного и количественного состава вещества.

При образовании молекулы электроны входящих в ее состав атомов занимают новые положения, появляются новые энергетические уровни. Атомы в молекуле могут колебаться и вращаться вокруг связей, что приводит к возникновению около электронных уровней молекулы *колебательных и вращательных подуровней*. Каждый электрон в молекуле, как и в атоме, стремится занять самый нижний энергетический уровень, при этом молекула находится в основном состоянии. Приобретая энергию, электрон переходит на более высокий энергетический уровень, другими словами, переходит в возбужденное состояние.

Масс-спектрометрические методы основаны на получении ионов (заряженных частиц) из нейтральных молекул изучаемого вещества, переведенного в газообразное состояние путем воздействия на них пучком электронов (электронным ударом) или химической ионизации, с последующим разделением образующихся ионов в магнитном и электрическом полях. При этом образуются в основном положительные ионы, которые могут распадаться на отдельные фрагменты. Регистрируемая зависимость ионных токов от массы отдельных ионов называется масс-спектром. Принципиальная схема масс-спектрометра показана в Приложении на рис. 28).

Такой анализ занимает всего 6–8 с, и прибор широко используется службами безопасности более чем в 50 странах (контроль в аэропортах, таможнях, тюрьмах и др.) с целью защиты важных объектов, предупреждения террористических актов, борьбы с распространением и торговлей наркотиками, при охране морских границ и в целях судебно-медицинской экспертизы.

Пример, спектр, полученный данным методом, представлен в Приложении на рис. 29.

Главным применением масс-спектрометрии в экологической аналитической химии является использование этого метода как детектора в газовой хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографии (хромато-масс-спектрометрия).

Достоинства метода:

- высокая чувствительность – 1 нг в мкл (минимальным для анализа является количество вещества менее 20 мкг);
- возможность идентификации соединений и установления строения неизвестных веществ;
- возможность точного определения молекулярной массы;
- возможность определения элементного состава и брутто-формулы;
- наличие специальных атласов, которые содержат примерно 200 тыс. масс-спектров.

Ограничения метода:

- исследуемое вещество должно быть летучим и термоустойчивым (например, полимерные материалы методом прямого ввода определить затруднительно);
- содержание компонента в смеси должно составлять не менее 1 %;
- масс-спектры структурных изомеров некоторых классов не различимы (однако эти ограничения могут быть устранены, если масс-спектрометрическое исследование проводить после хроматографического разделения веществ);

– в процессе анализа образец разрушается (в виду весьма незначительного количества необходимого для исследования, это, как правило, не является препятствием для применения метода).

В экспертной практике масс-спектрометрия может быть как основным, так и вспомогательным методом исследования. Данный метод используется для решения следующих экспертных задач: идентификации индивидуальных веществ в смесях и их количественный состав; обнаружения следов наркотических, сильнодействующих, ядовитых веществ и лекарственных средств и др.; обнаружения и определения природы микроколичеств лекарственных средств снотворного действия.

7. Радиоспектроскопические методы

Для определения молекулярного состава исследуемых веществ используются и методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) используется для изучения положения атомов в молекуле. Радиоволны пропускают через образец вещества, находящегося между полюсами магнита. Поглощающая способность вещества указывает на положение атома внутри молекулы. Спектр ядерного магнитного резонанса (Приложение, рис. 30).

С помощью ЯМР могут быть решены следующие задачи:

- установление состава соединений (определение или подтверждение структуры, функциональной принадлежности);
- анализ сложных смесей (качественный или количественный анализ, комплексообразование, изомеризация);
- определение скоростей динамических процессов (конформационные превращения, обменные взаимодействия).

Изменения резонансной частоты при переходе некоторых ядер из одного химического окружения в другое могут быть значительными. Это открывает многообещающие возможности для изучения тончайших деталей поведения молекул и выведения ЯМР на уровень информативности рентгеноструктурного анализа (расстояние, углы) и даже выше (определение природы химической связи).

При проведении экспертных исследований ЯМР может с успехом использоваться для анализа состава жидких смесей, например сложных углеводородных смесей – нефтепродуктов. Сравнительная простота и универсальность спектров ЯМР обеспечивает возможность применения этого метода для исследования широкого круга объектов.

Достоинства ЯМР-спектроскопии:

- возможность определения без предварительного разделения компонентов качественного и количественного состава сложных смесей (по одному спектру без предварительной градуировки);

- исследование образца без изменения или разрушения при анализе.

Ограничения в применении метода:

- низкая чувствительность (по сравнению, например, с хромато-масс-спектрометрией);

- сложность и высокая стоимость аппаратуры.

В экспертной практике метод ЯМР используется при исследовании веществ неуставленной природы и любых веществ и материалов на основе органических соединений для установления:

- классификационной категории веществ и материалов (по составу и структуре содержащихся соединений);

- количественного содержания компонентов.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР – спектроскопия). При внесении парамагнитного вещества (парамагнитными называются вещества, у которых магнитная проницаемость несколько больше чем магнитная проницаемость вакуума) в переменное магнитное поле с определенной частотой колебания наблюдается дисперсия магнитной проницаемости (т.е. зависимость магнитной проницаемости от частоты колебания внешнего магнитного поля) и поглощение энергии внешнего поля. При этом поглощение носит резонансный характер. Отыскать резонансные условия и получить спектры ЭПР можно, изменяя частоту излучения или напряженность магнитного поля.

Метод ЭПР используют для получения информации о процессах окисления-восстановления, комплексообразования, а также для определения электронного и геометрического строения соединений, когда наблюдаемые парамагнитные частицы являются непосредственно объектами исследования.

Одно из достоинств метода ЭПР – исключительно высокая чувствительность к небольшим количествам парамагнитного вещества. Благодаря высокой информативности при установлении состава парамагнитных продуктов различных превращений, низкому пределу обнаружения веществ, *содержащих неспаренные электроны*, скорости проведения измерений спектроскопия ЭПР находит все более широкое практическое применение как в научных исследованиях, так и в оперативном технологическом контроле качества продукции.

Методом ЭПР можно исследовать как молекулярный, так и элементный состав вещества. В КИВМИ метод ЭПР при исследовании изделий из стекла позволяет обнаружить в нем парамагнитные центры – примеси железа, по типу концентрации которых возможна дифференциация стекол по

партиям. Метод достаточно широко применяется в экспертизе строительных материалов (бетона, цемента, штукатурки), при исследовании почв, позволяет дифференцировать полимерные материалы, НП, устанавливать давность выстрела из охотничьих ружей (по содержанию оксида азота в канале ствола, определяемого с помощью специального парамагнитного индикатора).

8. Рентгенографические методы

Рентгенографические методы *включают рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.*

Рентгенографический анализ заключается в получении и исследовании дифракционной картины, возникающей при отражении рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла.

Методы рентгенографического анализа основаны на неповторимости расположения атомов и ионов в кристаллических структурах веществ, которая отражается в соответствующих рентгенометрических данных. Выделяют рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Рентгенофазовый анализ используется для установления качественного и количественного фазового состава всех объектов, имеющих кристаллическую структуру. Под фазовым составом понимают качественное или количественное содержание определенных фаз в данном объекте, подробно рассмотренное в Лекции 2.

Рентгеноструктурный анализ позволяет определять ориентацию и размеры кристаллов, их атомное и ионное строение, изучать изменения, происшедшие в материалах под влиянием давления, температуры, влажности.

Достоинства рентгенографических методов:

- относятся к неразрушающим;
- позволяют исследовать монокристаллы и поликристаллические вещества (в том числе и сложных смесей с содержанием компонента не менее 3–5 % мол.).

Рентгенографические методы применяют в экспертной практике для решения задач по установлению:

1. Классификационной категории объектов судебной экспертизы:

- кристаллических веществ неустановленной природы;
- лакокрасочных материалов (определяется фазовый состав наполнителей, пигментов, сиккативов);
- взрывчатых веществ (как правило, неорганической природы);
- синтетических наркотических и лекарственных средств (определяется фазовый состав наполнителей и активных веществ);

– бумаги (определяется фазовый состав содержащихся в ней минеральных веществ: каолинита, талька, слюды и др.);

– металлов и сплавов;

– драгоценных и ювелирных камней;

– почвы (определяется минералогический состав);

– строительных материалов;

– парфюмерно-косметических изделий.

2. Источника происхождения.

3. Способа изготовления.

4. Установления причины пожара, взрыва, автотранспортного происшествия по разрушениям материалов.

Лекция 9

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Сорбция и десорбция.
2. Некоторые понятия хроматографии.
3. Классификация хроматографических методов.
4. Тонкослойная хроматография.

Сегодня невозможно представить аналитику без хроматографии, и, наоборот, во многих отраслях, особенно в органической химии, аналитические возможности на 70-80% представлены именно хроматографическими методами. Понятие о том, что такое хроматография, в настоящее время существенно расширилось. Традиционное понятие о хроматографии гласит: *хроматография* – физический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет распределения их при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

Хроматография – это метод разделения компонентов смеси, основанный на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна, из которых неподвижная, а другая подвижная. Компоненты образца движутся по колонке, когда они находятся в подвижной фазе. И остаются на месте, когда находятся в неподвижной фазе.

1. Сорбция и десорбция

В основе хроматографических процессов лежат явления сорбции и десорбции, где многократное повторение сорбции и десорбции при перемещении исследуемого вещества через слой неподвижной фазы приводит к разделению компонентов.

Сорбцией называют поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми и жидкими поглотителями.

В повседневной жизни заметить это явление удастся разве только при сорбции окрашенных веществ на бесцветном растворителе, например при крашении тканей. Но с обратным процессом – десорбцией, т.е. отдачей сорбированного вещества – мы встречаемся сплошь и рядом.

Мы замечаем, что ткань при стирке линяет, т.к. вода окрашивается плохо сорбированной краской. Мы знаем, что нельзя хранить в открытом виде в холодильнике одновременно мороженое, копченую рыбу, апельсины и сыр – все продукты взаимно приобретают не свойственные им запахи. По явлению десорбции можно судить о том, что какое-то вещество было ранее сорбировано.

Во всех других случаях мы не видим самой сорбции, а видим изменение окружающей среды. Например, если всыпать в стакан с водой, слегка подкрашенной синими чернилами, несколько таблеток лекарства «карболена», мы увидим, что окраска исчезнет. Что случилось с красителем? Он поглотился углем, из которого сделаны таблетки, но это только предположение, так как окраску можно уничтожить и химически, всыпав в стакан порошок хлорной извести.

В настоящее время различают четыре вида сорбции.

Адсорбция – поглощение вещества на поверхности твердого или жидкого тела. Поверхность некоторых специально приготовленных пористых адсорбентов обычно велика (при этом нужно представить себе сумму всех поверхностей стенок мельчайших пор, развернутых в плоскости). Например, поверхность 1 г пористого угля, применяемого в противогазах, достигает 600–1000 м².

Абсорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы. Классическим примером абсорбции твердым телом является поглощение газов металлами. Один объем твердого металлического палладия поглощает до 400 объемов водорода, который при нагревании может быть снова выделен (десорбирован) в чистом виде. Растворение газов в жидкостях, например, воздуха в воде, представляют собой явление абсорбции.

Хемосорбция – поглощение веществ твердыми или жидкими сорбентами с образованием химических соединений.

Гашеная известь, как известно, поглощает из воздуха двуокись углерода, превращаясь в углекислый кальций (мел).

Белый порошок высушенного медного купороса поглощает водяные пары, превращаясь в голубой гидрат сернистой меди.

Раствор едкого натра поглощает сернистый газ, при этом получается сернистый натрий.

Вода растворяет хлористый водород, давая соляную кислоту.

Как правило, образующиеся химические соединения при обычных условиях устойчивы.

Получить двуокись углерода из углекислого кальция можно только путем нагревания мела до ярко-красного каления.

Медный купорос можно снова высушить и получить белый порошок. Но удалить хлористый водород из воды простым кипячением не удастся.

Капиллярная конденсация – образование жидкой фазы сорбированного вещества в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества.

Капиллярная конденсация может наблюдаться только при наличии пористых объектов и только для газов веществ при температуре ниже критической.

Все перечисленные типы сорбции редко встречаются в «чистом» виде. Обычно наблюдается сочетание двух или нескольких типов поглощения. Адсорбция – первая ступень, предшествующая хемосорбции и капиллярной конденсации; абсорбция может сопровождаться химической реакцией между поглощенным газом и жидкостью и т.д.

Поверхностные свойства твердого вещества отличаются от свойств веществ в массе – внутри куска металла, стекла, пластмассы, кристалла, минерала, соли. Например, поверхность свежего излома куска свинца через короткое время темнеет, покрывается окислами. Мгновенно изменяется внешний вид свежих срезов мягких металлов – натрия и калия. Если массивные куски стекла или кристаллы размалывать до состояния порошка в герметически закрытой шаровой мельнице, то давление в ней падает, так как воздух адсорбируется на свежесформированных поверхностях изломов. Здесь-то и вступают в действие поверхностные силы.

Кристаллическая решетка твердого тела построена из ионов, которые удерживаются в определенном порядке один возле другого электростатическими силами. В кристалле поваренной соли (NaCl) решетка состоит из чередующихся ионов натрия и хлора.

На поверхности кристалла, особенно на его свежем изломе, часть электрического поля каждого атома не будет компенсирована близлежащими атомами; силовое поле будет находиться вне кристалла. Попадая в это силовое поле, посторонняя молекула газа может быть им удержана и остается на поверхности на некоторое время, исчисляемое десяти – и сотыми долями секунды. Если кинетическая энергия молекулы велика, то она может, преодолевая силовое поле, покинуть поверхность и уйти в окружающее пространство. Так как движение молекул беспорядочно, не исключена возможность возвращения этой молекулы к поверхности. Попав случайно в более мощное силовое поле, она может большее время оставаться адсорбированной.

Электрические силы действуют только на малых расстояниях и быстро убывают по мере удаления от поверхности. Поэтому не следует думать, что поверхность адсорбента (поглотителя) притягивает к себе молекулы газа из окружающего пространства, что адсорбент является чем-то вроде насоса.

Чем дольше молекулы газа пребывают на поверхности сорбента, тем, следовательно, больше и адсорбция. Такова кинетическая картина процесса адсорбции.

Если число молекул, приходящих к поверхности, больше числа уходящих, то адсорбция возрастает. Если же эти количества равны, то наступает состояние адсорбционного равновесия.

На скорость адсорбции влияет и структура поверхности сорбента. Чем доступнее она для молекул газа, жидкости, тем быстрее протекает процесс поглощения. На плоских поверхностях – на стекле, металле, кристаллах –

адсорбция завершается очень быстро. Гораздо сложнее обстоит дело с техническими сорбентами, основная часть поверхности которых складывается из поверхности стенок мельчайших пор и капилляров, пронизывающих всю частицу сорбента. Такими поглотителями, например, являются уголь, окись алюминия, высушенный гель кремниевой кислоты и т.д. Суммарная поверхность стенок частиц этих веществ очень велика и исчисляется десятками и сотнями квадратных метров на 1 г сорбента.

2. Некоторые понятия хроматографии

Хроматография как эффективный метод анализа и исследования веществ и их смесей родилась в начале XX в. и к настоящему времени сформировалась в самостоятельную научную дисциплину, изучающую распределение химических веществ в системе двух контактирующих несмешивающихся фаз, из которых, как правило, одна подвижна и перемещается относительно другой, неподвижной.

Хроматография как метод была открыта в 1903 г. русским ученым – ботаником М.С. Цветом, который для разделения растительных пигментов на их составляющие использовал колонки, заполненные порошком мела. При вымывании пигментов петролейным эфиром пигменты перемещались вдоль колонки, разделяясь при этом на кольца разного цвета, по числу которых можно было судить о сложности состава анализируемой смеси. Этот метод и был позднее назван Цветом *хроматографией (цветописью)* от греч. *chromatos* – цвет, окраска и *grapho* – пишу, описываю.

В настоящее время хроматографическими методами исследуются не только окрашенные вещества, но название сохранилось прежнее.

Рассмотрим некоторые понятия, которые необходимы при рассмотрении данной темы.

Подвижная фаза – поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы.

Неподвижная фаза – твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется дифференциальное удерживание отдельных веществ и разделение компонентов исследуемых смесей веществ.

Сорбент – твердое вещество, жидкость или их смеси, способные поглощать или удерживать газы, пары или растворенные вещества и используемые в хроматографии в качестве неподвижной фазы.

Адсорбент – твердый сорбент, концентрирующий на своей поверхности газы, пары или растворенные вещества.

Абсорбент – твердый или жидкий сорбент, растворяющий в своем объеме газы, пары или компоненты жидких смесей.

Сорбат – вещество, удерживаемое сорбентом (в хроматографии – компонент разделяемой смеси).

Элюент – жидкость, флюид или газ, используемые в качестве подвижной фазы.

Элюат – выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси или отдельных исследуемых веществ.

3. Классификация хроматографических методов

Классификацию хроматографических методов проводят по разным признакам.

I. По цели хроматографирования выделяют хроматографию:

- *аналитическую* – качественный и количественный анализ;
- *препаративную* – для получения веществ в чистом виде, концентрирования и выделения микропримесей;
- *промышленную* – для получения веществ в производстве.

II. По технике выполнения выделяют хроматографию:

- *колоночную* – разделение проводят в специальных хроматографических колонках;
- *капиллярную* – разделение проводят в узких и длинных полых капиллярах (25–50 м x 0,25–0,5 мм) с неподвижной фазой, закрепленной на их внутренних стенках;
- *тонкослойную* – разделение проводят на пластинах в тонком слое сорбента;
- *бумажную* – разделение проводят на специальной бумаге.

III. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматографию подразделяют на:

- *газовую* (подвижная фаза – газ);
- *жидкостную* (подвижная фаза – жидкость);
- *сверхкритическую флюидную*, где в качестве подвижной фазы используется флюид.

1. Понятие «*газовая хроматография*» (ГХ) объединяет все методические варианты хроматографического исследования, в которых подвижная фаза газообразна (находится в состоянии газа или пара).

Газо-адсорбционная хроматография (ГАХ) включает все варианты газовой хроматографии, в которых неподвижной фазой является твердый адсорбент: древесный уголь, силикагель, цеолиты, пористые полимерные сорбенты и др.

К *газо-жидкостной хроматографии* (ГЖХ) относятся все методические варианты газовой хроматографии, в которых в качестве неподвижной фазы используется слой жидкости, нанесенный на поверхность твердого

носителя (зернистый мелкодисперсный материал или внутренние стенки хроматографической колонки).

Газовая хроматография применяется для исследования легколетучих веществ. В экспертной практике методы ГХ применяются при решении следующих экспертных задач: определения вида наркотических средств и содержания наркотически активных компонентов; установления соответствия ГОСТу спиртосодержащих жидкостей (по содержанию спирта и микропримесей); установления вида и марки нефтепродуктов; определения содержания в воздухе органических микропримесей веществ, вредных для здоровья человека; установления времени исполнения записи по содержанию летучих компонентов материалов письма (паст шариковых ручек) и т.д.

2. *Жидкостная хроматография (ЖХ)* – хроматографический метод, в котором подвижной фазой является жидкость.

Основными разновидностями жидкостной хроматографии являются:

– *жидкостно-адсорбционная (ЖАХ)* разделение соединений происходит за счет их различной способности адсорбироваться и десорбироваться с поверхности адсорбента с развитой поверхностью. Например с поверхности силикагеля;

– *жидкостно-жидкостная (ЖЖ)* разделение компонентов анализируемых смесей осуществляется за счет различной растворимости в подвижной фазе (элюенте) и в неподвижной фазе, химически привитой к поверхности твердого сорбента или физически сорбированной этой поверхностью из раствора в летучем растворителе.

3. *Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ)*. Флюидом принято называть особое агрегатное состояние вещества, находящегося при температуре и давлении, превышающих критические. Привлекательность применения флюидов в качестве подвижных фаз обусловлена тем, что их плотность (при низкой вязкости, почти такой же, как и у газов) в 10^2 – 10^3 выше, чем у газов, а скорость диффузии молекул хроматографируемых соединений во флюиде примерно в 10^2 раз выше, чем в жидкости.

Эти свойства флюидов открывают принципиальную возможность выполнения хроматографических анализов смесей весьма высококипящих соединений, низкая летучесть которых не позволяет проводить их разделение методом газовой хроматографии. В сравнении с высокоэффективной жидкостной хроматографией сверхкритическая флюидная капиллярная хроматография обеспечивает гораздо большую эффективность разделения за счет использования колонок большей длины (5–25 м), а при разделении на укороченных колонках позволяет существенно сократить продолжительность анализа.

IV. По механизму разделения анализируемых или разделяемых веществ высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) делится

на адсорбционную, распределительную, ионообменную и эксклюзионную, аффинную.

В *адсорбционной хроматографии* разделение веществ, входящих в смесь и движущихся по колонке в потоке растворителя, происходит за счет их различной способности адсорбироваться и десорбироваться на поверхности адсорбента с развитой поверхностью, например, силикагеля.

В *распределительной ВЭЖХ* разделение происходит за счет разной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе.

Как правило, химически привитой к поверхности неподвижного носителя, и подвижной фазе – растворителе.

В *ионообменной хроматографии* молекулы веществ смеси, диссоциировавшие на катионы и анионы в растворе, разделяются при движении через сорбент, на поверхности которого катионные или анионные центры, способные к обмену с ионами анализируемых веществ за счет разной скорости их обмена.

В *эсклюзионной* (ситовой, гель-проникающей, гель-фильтрационной) хроматографии молекулы веществ разделяются по размеру за счет их разной способности проникать в поры носителя. Разделение анализируемых веществ происходит за счет перераспределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами.

Удерживание молекул в эксклюзионной (от *exclusion* – исключение) колонке зависит от соотношения размеров анализируемых молекул и пор сорбента.

Молекулы или ионы, размеры которых находятся между максимальным и минимальным диаметрами пор геля, разделяются на отдельные зоны. При этом первыми выходят из колонки наиболее крупные молекулы (наибольшей молекулярной массы), способные проникать в минимальное число пор носителя. Последними выходят вещества с малыми размерами молекул, свободно проникающие в поры сорбента. Этот метод нашел наибольшее распространение в биохимических исследованиях и в химии полимеров (в том числе и в варианте тонкослойной хроматографии).

Аффинная хроматография основана на исключительной способности биологически активных веществ связывать специфически и обратимо другие вещества, называемые в общем случае лигандами, или аффиантами. Основной предпосылкой для проведения аффинной хроматографии является образование специфического комплекса между выделяемым ферментом и аффинным лигандом, связанным с нерастворимым носителем.

С разработкой аффинной хроматографии стали возможными анализ и разделение биологически активных веществ.

Следует иметь в виду, что в практической работе разделение часто протекает не по одному, а по нескольким механизмам одновременно.

Так, исключионное разделение бывает осложнено адсорбционными эффектами, адсорбционное – распределительными, и наоборот.

При этом чем больше различие веществ в исследуемой пробе по степени ионизации, основности или кислотности, по молекулярной массе, полярности и др., тем больше вероятность для каких-то веществ неожиданно большого проявления другого механизма разделения.

Классификация всех методов хроматографии представлена в Приложении на рис. 31.

С помощью *газовой хроматографии* можно выполнять качественное и количественное исследование веществ и компонентов смесей любых органических и неорганических газов, жидкостей, твердых тел, давление пара которых при температуре колонки находится в диапазоне 0,133–133 Па (0,001–1 мм рт. ст.), т.е. перегоняющихся без разложения в области температур до 400–500 °С, или более высококипящих соединений, для которых, однако, отработана методика воспроизводимого термического разложения. Методом газовой хроматографии могут также анализироваться и такие соединения, которые хотя и не попадают в очерченные границы, но могут быть превращены в летучие производные для последующего газохроматографического анализа.

Жидкостная хроматография в ее классическом варианте (при атмосферном давлении) и высокоскоростная, или высокоэффективная, жидкостная хроматография (ВЭЖХ) при повышенном давлении позволяют анализировать химические соединения, ионы, радикалы, вирусы в широком диапазоне молекулярных масс – от 50 до 10^6 .

Это оптимальный метод анализа химически и термически нестойких молекул, высокомолекулярных веществ с пониженной летучестью, что объясняется особой ролью подвижной фазы:

– в отличие от газа-носителя, элюент в жидкостной хроматографии выполняет не только транспортную функцию, способствуя перемещению анализируемых веществ по слою сорбента;

– природа и строение компонентов подвижной фазы контролируют хроматографическое поведение разделяемых веществ.

Среди объектов жидкостной хроматографии – белки, нуклеиновые кислоты, аминокислоты, красители, полисахариды, взрывчатые вещества, нефтепродукты, лекарственные препараты, метаболиты растений и животных. При выборе условий разделения (природы подвижной и неподвижной фаз) необходимо учитывать молекулярную массу компонентов образца, их полярность и природу сопутствующих соединений, от которых необходимо отделить исследуемое вещество.

В сложных случаях прибегают к комплексному использованию газовой и жидкостной хроматографии в едином аппаратном оформлении. Этот подход позволяет исследовать состав сложных смесей как высоко-, так и низкомолекулярных соединений, проводить групповое и покомпонентное разделение (при этом колонка жидкостного хроматографа, размещаемая перед газохроматографической, может выполнять функции своеобразной системы пробоподготовки).

Наиболее распространенная методика выполнения анализов смеси веществ при использовании проявительной (иначе – элюентной) колоночной газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографии сводится к следующему. Вертикально стоящую трубку-колонку заполняют зерненным сорбентом. Перед началом анализа хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно промывают подвижной фазой G (в газовой хроматографии подвижную фазу часто называют газом-носителем, в жидкостной – элюентом) и в этот поток подвижной фазы на входе в колонку вводят небольшую порцию анализируемой смеси компонентов.

Например А, В и С (при выполнении газохроматографических анализов жидкие и твердые вещества должны быть предварительно переведены в парообразное состояние; в жидкостной хроматографии анализируемые образцы предварительно растворяют в элюенте или в другом подходящем, смешивающемся с ним растворителе). По мере прохождения газа (или жидкости) сквозь сорбент сорбируемое вещество в нем задерживается, а из колонки выходит очищенный газ-носитель (или элюент), очищенный от растворенного вещества. Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга подвижной фазой (Приложение, рис. 32 а).

Практически формирование зон проявляемых компонентов наблюдается на всем пути их следования, т.е. на протяжении всей длины колонки.

Из-за диффузионных процессов в подвижной и неподвижной фазах границы зон размываются, так что максимальная концентрация компонента оказывается сосредоточенной в центре зоны.

Если после колонки поместить детектор, то можно обнаружить изменения в составе элюента по различным величинам (катарометр-детектор, регистрирующий изменения теплопроводности, пламенно-ионизационный детектор-(ПИД) детектор, регистрирующий изменение тока по ионизации исследуемого вещества, УФ-детектор, ИК –спектрометр, регистрирующие спектры поглощения, рефрактометр, регистрирующий изменение показателя преломления и т.д.).

Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо свойства потока подвижной фазы (так называемое дифференциальное детектирование), то выходная хроматографическая кривая – хроматограмма запишется в виде более или менее острых пиков, возвышающихся над нулевой (базовой) линией, уровень которой по окончании анализа, как правило, соответствует исходному ее положению до начала анализа (Приложение, рис. 32 б).

Таким образом, сразу же по окончании одного анализа колонка автоматически оказывается подготовленной к выполнению следующего.

Время выхода компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, или, иначе, объемы подвижной фазы, затраченные на перенос через колонку каждого компонента, дают качественную характеристику анализируемых веществ.

Сопоставление площадей (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью выполнять *количественные определения анализируемых веществ.*

Кроме качественных и количественных определений рассмотренная методика позволяет проводить препаративное выделение и очистку любого содержащегося в анализируемом образце вещества, поскольку имеется принципиальная возможность осуществить полное разделение всех компонентов смеси.

3. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является разновидностью жидкостной хроматографии в плоскостном варианте, т.е. разделение смеси веществ происходит не в колонке, а на плоской поверхности адсорбента. Подвижная фаза перемещается по слою неподвижной фазы, нанесенной тонким слоем на пластину, за счет капиллярных сил. Примером такого адсорбента является, силикагель, который наносят на полимерную (лавсановую), стеклянную или алюминиевую подложку.

ТСХ является простым хроматографическим методом, для реализации которого не требуется применение сложных приборов, и в то же время он позволяет одновременно в одинаковых условиях анализировать большое количество образцов и легко сравнивать их между собой. ТСХ является быстрым методом анализа и позволяет получать богатую качественную и количественную информацию обо всех компонентах смеси. Широко применяется при производстве различных видов судебной экспертизы: идентификации пятен крови, обнаруженных на месте преступления, определении наркотиков в моче или крови людей, подозреваемых в злоупотреблении наркотическими веществами и др.), взрывчатых веществ, красителей, пищевых продуктов, ССЖ и др.

В отличие от колоночной хроматографии применяемые в ТСХ адсорбенты например, сернокислый кальций, удерживаются на поверхности пластины с помощью связующих веществ.

Наиболее распространенными связующими являются гипс, крахмал, силикаты щелочных металлов и некоторые органические жидкости. Связующие вещества удерживают на пластинах слой адсорбента, в котором и происходит хроматографическое разделение.

Адсорбентом в ТСХ чаще всего является силикагель и оксид алюминия. Иногда к адсорбенту добавляют люминесцентный индикатор для детектирования веществ, поглощающих в УФ-области спектра. Адсорбент в виде мелких частиц (10–15 мкм) наносят на пластину слоем толщиной в 100–300 мкм.

Тонкослойная хроматография, как было сказано выше, является одним из видов жидкостной хроматографии, в котором подвижная фаза (элюент) движется в пористой среде плоского слоя адсорбента за счет *капиллярных* сил. Роль «хроматографической колонки» в ТСХ играет пластина размером примерно 10x15 (15x20, 10x10) см, на которую нанесен тонкий слой адсорбента. Пластина для ТСХ состоит из трех элементов: подложки, слоя адсорбента и связующего вещества. В качестве подложки используют стеклянные пластины, алюминиевую фольгу или полимерные пленки (например, на основе полиэтилентерефталата).

Большинство исследований методом ТСХ проводится на готовых пластинах, выпускаемых различными фирмами.

Методика ТСХ исследования. Для проведения анализа вещества методом ТСХ необходимо осуществить несколько последовательных операций (Приложение, рис. 33–35):

- подготовить пробы для анализа,
- подготовить хроматографические пластины,
- нанести пробу анализируемых веществ и объекты сравнения («свидетелей») на пластину,
- провести хроматографирование,
- выявить вещества на пластине,
- оценить полученные результаты.

1. Подготовка пробы для анализа. При описании каждого опыта в методическом руководстве дан способ подготовки пробы. Способ подготовки пробы заключается в получении концентрированного раствора исследуемого объекта (вещества или смеси веществ). Для каждого объекта способ подготовки определяется его природой.

2. Подготовка пластины для хроматографии. Пластину вынимают из упаковки, помещают на стол и с помощью линейки и простого карандаша размечают (Приложение, рис. 33). По разметке пластину разрезают на две

размером 5x10 см. Для отдельных исследований необходимы пластины других размеров, которые можно получить таким же способом.

На каждой пластине отмечают линию старта (мягким карандашом по линейке легким нажатием, не разрушающим слой адсорбента, на расстоянии 1 см или 1,5 см от нижнего края пластины проводят линию) и линию, которой должен при хроматографировании достичь фронт подвижной фазы (как правило, такую линию проводят на расстоянии 10–15 см от линии старта) (Приложение, рис. 34). *Линия старта* на пластине – линия, на которую наносят пробы исследуемых веществ. *Линия фронта* – линия, до которой поднимается элюент (смесь растворителей или один растворитель, в котором проводится хроматографирование).

3. Нанесение проб анализируемых веществ и объектов сравнения («свидетелей») на пластину. Анализируемую пробу вещества, подготовленную в виде раствора, наносят на пластину для ТСХ с помощью стеклянных капилляров, микропипеток или микрошприцев. Проба (2–10 мкл раствора в летучем растворителе) наносится в виде пятна или полосы на расстоянии ~ 0,5 см от края пластины.

На одну пластину при сравнительном исследовании можно нанести несколько проб на расстоянии не менее 1 см друг от друга. После нанесения пробы высушивают для удаления растворителя, и при необходимости наносят в точку новую порцию пробы (концентрируют).

Аналогичным образом на хроматографическую пластину наносят пробы стандартов («свидетелей»).

4. Хроматографирование. Процесс осуществляется в стеклянной хроматографической камере с крышкой.

В отдельной колбе или цилиндре готовят элюент, смешивая соответствующие растворители в нужном соотношении, указанном в каждой методике. Наливают в хроматографическую камеру элюент. Слой растворителя должен быть ниже точек нанесения проб на пластину и составляет обычно 0,5 мм.

Пластину с нанесенными пробами с помощью пинцета вертикально опускают в камеру и ставят так, чтобы она не касалась стенок, после чего закрывают крышкой.

Под действием капиллярных сил растворитель перемещается вверх по слою адсорбента, при этом скорость движения растворителя в основном зависит от его вязкости (при более вязком элюенте движение происходит медленнее). Компоненты исследуемой смеси продвигаются через слой неподвижной фазы с различными скоростями. После того, как фронт подвижной фазы дойдет до отмеченной линии в верхней части пластины, ее извлекают из камеры и испаряют подвижную фазу (растворитель).

Необходимо заметить, что с увеличением высоты подъема элюента скорость его движения замедляется.

При достижении элюентом линии фронта, отмеченной на пластине, крышку камеры снимают, пластину вынимают пинцетом и помещают на фильтровальную бумагу адсорбированным слоем вверх.

5. Обнаружение или детектирование веществ на пластине. Если компоненты пробы имеют собственную окраску, то они хорошо видны на пластине после хроматографирования.

Положение в видимой области электромагнитного спектра разделенных зон на хроматограмме, если они не видны визуально, определяют при наблюдении в УФ-свете (с помощью лампы с эмиссионным максимумом при 365 и 254 нм) или после опрыскивания пластины подходящими реагентами.

Первый способ без применения химических реагентов основан на регистрации собственной флуоресценции разделенных соединений или на регистрации поглощения веществ в УФ-области, отдельные компоненты выявляются в виде темных пятен (синих, зеленых).

При этом в слой адсорбента на пластине (при изготовлении) вводятся флуоресцентные индикаторы (люминофоры), которые при облучении УФ-светом возбуждаются при такой длине волны, при которой детектируемые вещества поглощают. В результате исследуемые вещества на хроматограмме становятся хорошо различимы в виде темных зон на светящемся зеленоватом фоне сорбента.

Второй способ. Если компоненты пробы бесцветны, то применяют различные химические реагенты (их около 300), позволяющие обнаружить на хроматограмме органические и неорганические вещества. Например используют пары йода, растворы концентрированной серной кислоты, нингидрина и т.д.

6. Оценка результатов. В зависимости от поставленной задачи оценка результатов будет различной. Для каждой предложенной методики формулируется цель работы.

Основным параметром в ТСХ является величина относительной хроматографической подвижности R_f , которая характеризует подвижность веществ на слое адсорбента пластины (Приложение, рис. 35).

С помощью линейки измеряют расстояние от стартовой точки до центра выявленного пятна – величина (а) – расстояние, которое вещество проходит по пластине. Затем измеряют расстояние от стартовой точки до линии фронта – величина (б) – расстояние, на которое продвинулся элюент по пластине. Величина R_f определяется как отношение расстояния, пройденного пятном (хроматографической зоной) от точки нанесения (а), к расстоянию, пройденному фронтом растворителя (б), т.е.

$$R_f = \frac{a}{b}$$

Для образца (2) $R_f = 0$, если это вещество не перемещалось по пластине. Для вещества (3) $R_f = 1$, если это вещество быстро перемещалось по пластине вместе с фронтом растворителя. Таким образом, R_f вещества при ТСХ находится в пределах от 0 до 1.

Для того чтобы методом ТСХ определить наличие в исследуемой пробе конкретного компонента, необходимо иметь стандарт (свидетель).

Стандарт (свидетель) – это вещество, которое наносят для контроля на пластину одновременно с анализируемой пробой, в которой вы хотите найти это вещество. Если стандарт (свидетель) и какой-либо компонент пробы двигаются на одном уровне (имеют одинаковые значения относительной хроматографической подвижности R_f), значит в исследуемой пробе содержится компонент одинакового структурно-группового состава со свидетелем.

В Приложении на рис. 35 показано, как можно провести идентификацию вещества в анализируемой пробе по стандарту (●). Видно, что в пробе 1 содержится стандарт (свидетель), нанесенный в точке 4, а пробы 2 и 3 не содержат стандартное вещество.

Определение R_f хроматографических зон разделенных компонентов и сравнение их со значениями R_f стандартных (эталонных) образцов используют для установления структурно-группового состава исследуемой пробы.

В ТСХ для установления компонентов веществ часто используют метод с внутренним стандартом (отношение R_f целевого компонента к R_f какого-либо стандартного соединения). Для полной уверенности в правильности установления состава вещества следует провести установление состава вещества другими независимым методом (газовой хроматографии, ИК- или ЯМР-спектроскопии и др.). В последнем случае результаты установления состава вещества целевых компонентов могут быть практически однозначными, а информативность может достигать 90–100%

Благодаря возможности объединения процесса высокоселективного разделения с последующим высокочувствительным детектированием, хроматография стала самым распространенным методом анализа сложных смесей, позволяющим определять до 1000 веществ в одной пробе с пределом обнаружения на нанограммовом и фемтограммовом уровнях.

Лекция 10 БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Понятие биологических методов.
2. Основы и возможности ДНК-анализа.
3. Ольфакторный метод исследования пахучих веществ в судебной экспертизе. Методологические принципы ольфакторного метода исследования пахучих следов.

1. Понятие биологических методов

Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности – роста, размножения и вообще нормального функционирования живых существ – необходима среда строго определенного химического состава.

При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного (определяемого) соединения организм через какое-то время, иногда практически сразу, подает соответствующий ответный сигнал: реагирует на внешнее вмешательство.

Установление связи между характером или интенсивностью ответного сигнала организма и количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента способствует его обнаружению и определению.

Аналитическими индикаторами в биологических методах являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции и т. д., т.е. биологические методы, основанные на использовании биологических систем в качестве детекторов.

В роли индикаторов могут выступать микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные, а также растения. От характера определяемого вещества зависит выбор того или иного индикаторного организма. Его ответный сигнал на изменение химического состава твердой, жидкой или воздушной сред может быть разнообразным: изменение характера поведения, интенсивности роста, скорости метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушение функций органов пищеварения, дыхания, размножения.

Обобщенным показателем эффективности действия определяемого соединения на индикаторный организм является либо выживаемость, либо летальный исход.

Все вещества по отношению к живым организмам можно условно разделить на: 1) жизненно необходимые; 2) токсичные; 3) физиологически неактивные. Очевидно, только в двух первых случаях можно ожидать

сравнительно быстрой ответной реакцией организма (аналитического сигнала). Физиологически неактивные вещества могут дать отдаленный результат, либо их можно перевести в активное состояние в результате реакций взаимодействия с ингибиторами или стимуляторами процессов жизнедеятельности организмов.

Механизм взаимодействия определяемого химического соединения и индикаторного организма чрезвычайно сложен (Приложение, рис. 36).

Выбор способа регистрации ответного сигнала зависит как от целей анализа, так и от механизма и степени взаимодействия определяемого вещества и индикаторного организма. Чем сложнее организм, тем большее число его жизненных функций можно использовать в качестве аналитических индикаторов, тем выше информативность биологических методов анализа. Ответный сигнал индикаторного организма на одно и то же вещество зависит от концентрации вещества: малые концентрации обычно стимулируют процессы жизнедеятельности организма, высокие – угнетают. Существенное повышение концентрации биологически активного вещества приводит к летальному исходу.

Диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения соединений биологическими методами зависит от направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм, температуры и pH среды, уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей.

Микроорганизмы как аналитические индикаторы. При использовании в качестве индикаторов микроорганизмов (бактерий, дрожжей, водорослей, плесневых грибов) наблюдают, как с изменением химического состава питательной среды изменяется динамика роста как отдельной клетки, так и их популяций в целом и сравнивают с контрольным опытом (табл. 8).

Таблица 8

Примеры использования биологических методов
для определения различных соединений

Индикаторный организм	Определяемое соединение	$C_{\min}, P = 0,95$
Микрооргнаизмы		мкг/мл
Плесневые грибы	Hg (II)	0,02
	Cd (II)	0,5
	Tl (I)	5
	Zn (II)	0,01
	Cu (II)	0,001
	Mn (II)	0,0002

Индикаторный организм	Определяемое соединение	$C_{\min}, P = 0,95$
	Fe (II, III) HAsO ₃ ²⁻ CrO ₄ ²⁻	0,002 100 10
Дрожжи	Эфиры тиосульфокислот Элементоорганические соединения Pb (II), Sn (II)	1 нг 3 нг–4 мкг
Светящиеся бактерии	АТФ	10^{-17} – 10^{-15} М
Беспозвоночные		мкг/мл
Инфузории	Ag (I)	0,01
	Hg (II)	0,05
	Cu (II)	0,1
	Фурфурол Формальдегид	0,05
Личинки комаров	Пестициды	0,006–5
Позвоночные		нг/мл
Амфибии	Cu (II)	0,06

Интенсивность роста (размножения, угнетения) популяций оценивают чаще всего оптическими или электрохимическими методами.

К используемым в неорганическом анализе микроорганизмам относятся плесневые грибы, на которые губительное действие оказывают нитраты ртути (II), кадмия, таллия. Поэтому плесневые грибы используются для их определения.

Грибы, как аналитические индикаторы, широко используют при анализе почв на содержание таких элементов, как цинк, медь, марганец, железо, молибден, фосфор, углерод, азот, сера.

Ростовые реакции микроорганизмов, изменяющиеся под действием различных химических соединений, применяют в анализе природных и сточных вод.

С использованием бактерий и дрожжей разработан диффузионный метод обнаружения в сточных водах фенолов, нефтепродуктов, фосфорорганических соединений.

Чрезвычайно высокой чувствительностью определения ряда биологически активных соединений отличается *биOLUMИнесцентный метод* (используются различные виды морских светящихся бактерий и жуков-светляков).

Микроорганизмы широко применяют при контроле технологических процессов промышленного производства антибиотиков, витаминов и аминокислот.

Следует отметить еще один важный аспект применения микроорганизмов в химическом анализе – концентрирование и выделение микроэлементов из разбавленных растворов.

Потребляя и усваивая микроэлементы в процессе жизнедеятельности, микроорганизмы могут селективно накапливать некоторые из них в своих клетках, очищая при этом питательные растворы от примесей. Например, плесневые грибы применяют для избирательного осаждения золота из хлоридных растворов.

Использование беспозвоночных в качестве индикаторных организмов. Ответным сигналом беспозвоночных простейших на изменение химического состава среды является раздражение, приводящее к изменениям двигательных реакций, скорости размножения, характера питания, других биохимических и физиологических изменений их организма.

Наиболее изученными с точки зрения использования в аналитических целях являются инфузории. С их помощью возможно определение ионов тяжелых металлов. Поведенческие реакции, скорость размножения инфузورий используют для определения этанола, сахарозы, уксусной кислоты, хлоридов кальция и аммония, хлорида бария.

Водных беспозвоночных – ракообразных (чаще всего рачков, дафний) – широко применяют для оценки санитарно-гигиенического состояния вод. Наиболее исследованными и используемыми в качестве индикаторных организмов являются дафнии, используемые для критерия очистки воды.

Регистрацию изменения скорости и траектории движения насекомых, например, личинок комаров, выживаемость организмов используют для определения остаточных количеств пестицидов в воде, экстрактах из почв, растительных и животных тканях. Наблюдения под микроскопом формы и скорости движения *червей*, фиксирование продолжительности их жизни позволяют определять микроколичества ионов металлов.

Использование позвоночных для определения микроколичеств элементов. Классическими индикаторными организмами, широко используемыми для решения многих медико-биологических проблем, являются амфибии. На изолированных органах и тканях лягушки либо на всем организме проверяется физиологическая активность многих фармацевтических препаратов.

Биопотенциал нервной ткани можно использовать в качестве индикатора для определения концентрации кислот и щелочей, некоторых тяжелых металлов. Биологические системы млекопитающих (крыс, собак) можно использовать в качестве детекторов для анализа веществ разной

природы: определяющих индивидуальный запах человека, наркотиков, нефти и других.

Органолептические методы исследования человеком объектов судебной экспертизы также относятся к биологическим методам. В качестве детекторов в этом случае используются обонятельные, вкусовые, зрительные и тактильные рецепторы человека.

В настоящее время в разных областях науки и техники сенсорные способности животных используются для исследования молекулярных количеств веществ.

Очень чувствительным детектором пахучих веществ является, например обоняние человека. Наряду с определением цвета, запах является одним из дифференцирующих признаков многих объектов судебной экспертизы (например, нефтепродуктов и горюче-смазочных веществ).

Органолептическое определение человеком вкуса объектов судебной экспертизы, хотя и имеет большое значение для их дифференциации (например спиртных напитков), не применяют при исследовании во избежание возможного отравления.

В экспертных исследованиях используются специально разработанные методики, позволяющие с помощью биологических методов решать экспертные задачи.

Метод ДНК и Биосенсорный ольфакторный метод в настоящее время являются единственными, позволяющими идентифицировать человека по его следам биологической природы – по крови и поту.

2. Основы и возможности ДНК-анализа

Изучение основных структурных единиц молекулы ДНК лежит в основе молекулярно-генетических методов. Методы генетического анализа используются в экспертных исследованиях для определения наследственных свойств человека, определяющих его индивидуальность. Носителем наследственной информации и генетически обусловленных признаков человека является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК).

Молекула ДНК представляет собой биополимер – высомолекулярное соединение, состоящее из нуклеотидов, последовательность расположения которых в молекуле уникальна для каждого индивидуума.

Большая часть ДНК сосредоточена в ядре клеток и называется *ядерной*. В ядрах клеток живых организмов содержатся хромосомы, представляющие собой расположенные в линейной последовательности гены (единицы наследственной информации). Совокупность всей наследственной информации организма (всех генов и межгенных последовательностей нуклеотидов) называется геномом (от слов ген + хромосома).

В каждой клетке человека около 30–40 тыс. пар генов. В генах записана информация о структуре молекул рибонуклеиновой кислоты (РНК): *матричной* (кодирующей белки), *рибосомной*, *транспортной* и некоторых других видов так называемой некодирующей РНК.

Хромосомы составляют комплекс белка с ДНК. Каждый вид организмов обладает постоянным и характерным набором хромосом в клетке (*кариотипом*). Хромосомный набор человека состоит из 23 пар хромосом. Каждая из них содержит отдельную линейную двухнитевую молекулу ДНК.

Кроме ядерного генома в клетках млекопитающих содержится и ДНК митохондрий (менее 1% всей клеточной ДНК). Митохондриальным генам свойственен внехромосомный (цитоплазматический) тип наследования, поэтому митохондриальный геном передается в поколении только по материнской линии. В отличие от ядерной ДНК, содержащейся в клетке лишь в двух копиях, молекулы митохондриальной ДНК представлены в клетке в сотнях и тысячах копий.

Благодаря этому анализ митохондриальной ДНК позволяет исследовать образцы с минимальным количеством ДНК (например костей, зубов и др.) и с выраженными изменениями (например, большими сроками давности – до 7 тыс. лет).

Однако исследование митохондриальной ДНК по сравнению с ядерной ДНК менее информативно, более трудоемко и имеет высокую стоимость, и поэтому не находит широкого применения в экспертной практике.

Молекула ДНК может быть условно разделена на множество участков. Некоторые из них имеют строение, одинаковое у всех людей, другие же обладают *полиморфизмом* (многообразием), существуя в популяции в различных вариантах. Некоторые полиморфные участки ДНК определяют (кодируют) строение определенных веществ, например антигенов. Некодирующие участки ДНК представляют наибольший интерес с точки зрения идентификации личности.

Полиморфные участки ДНК исследуются в рамках молекулярно-генетической экспертизы. Особенности полиморфных генетических признаков в том, что по отдельности они не являются уникальными для конкретного индивидуума, поскольку обычно присущи группе людей. Однако в совокупности они позволяют индивидуализировать объект исследования и решить основную задачу экспертизы – отождествления конкретного человека.

ДНК-анализ тканей и выделений человека. Наибольшее распространение в экспертной практике в настоящее время имеет метод анализа ДНК с использованием полимеразной цепной реакции (ПЦР). Метод ПЦР представляет собой циклический процесс амплификации (копирования) нужного участка последовательности ДНК, осуществляемый с помощью фермента ДНК-полимеразы.

Исследование ДНК состоит из следующих основных этапов:

- выделение и очистка ДНК из биоматериала;
- проведение ПЦР;
- анализ полученных последовательностей ДНК.

Анализ продуктов полимеразной реакции осуществляют с помощью электрофореза в агарозном или полиакриламидном гелях, образующих сетчатые структуры, с ячейками разной величины, соизмеримой с размерами фрагментов ДНК. Под действием электрического поля фрагменты разной длины ДНК, заряженные отрицательно, перемещаются в геле к аноду с разной скоростью, зависящей от их размеров. Таким образом, происходит разделение фрагментов ДНК разной длины.

Достоинства методов ДНК – анализа:

- возможность исследовать микроколичества биологического материала. Теоретически минимальная величина объекта, пригодного для исследования, составляет лишь одну клетку, однако практически объект должен состоять из десятков или сотен неразрушенных клеток. Такая величина соответствует столь незначительным размерам, что нередко пригодные для исследования объекты остаются не обнаруженными на месте происхождения. Например, 1 мкл цельной крови (1/30 величины минимальной по размерам капли) содержит около 50 нг ядерной ДНК, что в 50 раз превышает количество, необходимое для проведения исследования;
- объектом исследования могут быть любые ткани и биологические жидкости, содержащие ДНК, структура которой индивидуальна и неизменна на протяжении всей жизни человека;
- допускается загрязнение объектов микрофлорой;
- возможно исследование смешанных следов.

Применение ДНК-анализа в судебно-экспертных исследованиях.

Методы ДНК-анализа применяют для решения следующих экспертных задач:

- установления генетического (индивидуально-конкретного) тождества;
- установления генетического родства;
- установления видовой принадлежности объектов;
- установления половой принадлежности объектов.

В качестве объектов ДНК-анализа используют следы крови, спермы, слюны, мочи, а также фрагменты различных органов, например волос, костной ткани, зубов, ногтей, перхоти.

Возможности методов ДНК-анализа значительно шире. ДНК-анализ используют для установления вида и конкретного животного при расследова-

нии дел о браконьерстве. Идентификационные исследования волос и крови домашних животных могут быть источником ценной информации при расследовании дел об убийствах, грабежах и других видах преступлений.

В перспективе по прогнозам ученых станет возможным устанавливать по результатам ДНК-анализа цвет волос, глаз, величину ушной мочки и, возможно, и полный портрет человека.

3. Ольфакторный метод исследования пахучих веществ в судебной экспертизе. Методологические принципы ольфакторного метода исследования пахучих следов человека

Ольфакторный метод – это биологический метод исследования пахучих веществ с помощью обонятельных рецепторов живых организмов. Теоретически можно использовать обоняние любых млекопитающих. Человек обладает недостаточно развитым обонянием.

В качестве детекторов при исследовании ольфакторным методом можно использовать и крыс, и свиней и других, обладающих развитым обонянием, животных. Однако в судебной экспертизе применяют обоняние собак (хорошо дрессируются, удобны в содержании, сосуществуют и используются человеком длительный срок).

В биологии понятие «*запах*» определяется, как биологическое свойство воспринимать пахучие раздражители. Существует и другое равноправное определение понятия «*запах*» – это свойство попавших в воздушную среду веществ вызывать раздражение нервных окончаний органов обоняния с формированием в мозгу живых веществ специфических обонятельных ощущений. Следует заметить, что вещества могут не только испаряться, но и переноситься с пылью: это парфюмерные, лекарственные вещества, нефтепродукты и многие другие.

Специально обученных собак используют для поиска и обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ, а также в качестве детекторов при идентификации человека по его пахучим следам. В конце 60-х годов XX в. появилась возможность собирать и анализировать пахучие следы, оставленные человеком. Это были следы пота и крови.

В настоящее время сформированы научные основы судебной экспертизы пахучих следов человека. Особенностью такой экспертизы является использование в исследовании индивидуального или видового запаха человека специально обученных собак-детекторов.

Объектом экспертного исследования пахучих следов являются следы пахнущих веществ из пота или крови человека. В их состав входят свободные карбоновые (жирные) кислоты липидной фракции плазмы крови, которые выделяются с потовым секретом и обладают определенной летучестью, они индивидуальны для каждого человека.

Субъект экспертизы пахучих следов – комиссия судебных экспертов, имеющих необходимые познания в области судебных исследований пахучих следов человека, владеющих научно обоснованными методиками ольфакторного исследования с применением специализированных собак-детекторов и практическим опытом использования этих методик в соответствующих ситуациях.

Инструментами данного метода являются собаки-детекторы и сравнительный ряд, соответствующим образом подобранных пахучих проб.

Собака-детектор – специально подготовленная собака, используемая как инструмент (средство, индикатор запахов) при выявлении в лабораторном ольфакторном анализе индивидуализирующего и групповых свойств пахучих следов, например человека.

Отличие собак-детекторов, от других служебных собак, идущих по следу человека, используемых в обнаружении наркотиков, взрывчатых веществ и т.д., это их обученность на выявление пахучих следов пота и крови человека в стационарных (лабораторных) условиях.

Сравнительный (селективный) ряд пахучих объектов – множество (до 10) расставленных по окружности единообразных по внешнему виду специально подготовленных пахучих объектов. Эти объекты включают исследуемые и контрольные (вспомогательные) и контрольно-эталонные ольфакторные пробы. В сравнительном ряду с собаками-детекторами подконтрольно осуществляется сопоставление объектов (пахучих проб) с анализируемой исследователями характеристикой пахучих следов.

В основе использования биодетекторов в экспертном исследовании пахучих следов, изымаемых на местах происшествий, лежит процедура формирования у собак стереотипа рабочего поведения, включающего обучение выбору по соответствию с задаваемым для запоминания запахом.

Основных методик проведения исследования пахучих следов человека с помощью собак-детекторов две.

В первом случае методика основана на использовании оперативной памяти собак-детекторов в рабочем стереотипе «*выбор по подобию*». Собакам предъявляют для обнюхивания пахучий образец (пробу) с подлежащим поиску запахом. Таким образом, перед каждым пуском на поиск в оперативную память собак-детекторов закладывается информация об искомом запахе: собаки на старте нюхают задаваемый образец, запоминают его запах, а затем ищут пробу с заданным запахом среди множества пахучих объектов, расставленных в сравнительном (селективном) ряду.

Во втором случае информация об установлении биологического вида, пола, возраста, заболевания индивида, наличия пахучей помехи, одинарного или смешанного пахучего следа, давности образования и т.д. основана на применении собак-детекторов, специализированных на распознавании

соответствующего группового свойства пахучих следов в рамках рабочего стереотипа «выбора по различию». Информация о подлежащем поиску запахе закладывается в долгосрочную память собак-детекторов соответствующей узконаправленной дрессировкой. Например, определение пола человека по составу пахнущих компонентов его потожировых или кровяных следов ольфакторным методом проводится следующим образом.

В исследовании используют собак-детекторов, специально обученных распознавать женский запах среди мужских и наоборот. Вначале анализируемый объект проверяют на наличие пахучих помех. Убедившись в их отсутствии, объект исследуют в трех сравнительных рядах. Каждый ряд составляют из 10 образцов пахучих проб: восьми контрольных (вспомогательных), с запахами людей одного пола, одного исследуемого и одного контрольно-эталонного, обладающего запахом человека противоположного пола.

Наличие или отсутствие в исследуемом объекте женского запаха определяют в ряду, образованном пробами мужского запаха и контрольно-эталонным женским запахом. А наличие или отсутствие мужского запаха определяют в ряду, образованном женскими запахами и контрольно-эталонной пробой с мужским запахом. Выделение тремя собаками-детекторами сигнальным поведением как контрольно-эталонного, так и исследуемого образцов, свидетельствует о наличии в исследуемом объекте женского запаха. Если же собака-детектор выделяет только контрольно-эталонный образец женского запаха, то это считается показателем отсутствия женского запаха в исследуемом объекте, или отсутствия на исследуемом объекте запаха человека вообще, а также говорит о нормальном функциональном состоянии применявшейся собаки-детектора (находит пробу с исследованной характеристикой). Аналогично исследуют пробу с мужским запахом.

Пример определения возраста человека по составу вещества его потожировых или кровяных следов с помощью биодетектора. Выявление возрастной характеристики человека по пахучим веществам следов его пота или крови с помощью собак-детекторов основано на том, что контрольно-вспомогательные пробы для сравнительного ряда получают от людей, возраст которых на 10–20 лет отличается от предполагаемого возраста человека, чей возраст устанавливается по изъятым следам пота или крови.

Пахучие следы ребенка определяют, помещая исследуемый образец в сравнительный ряд, составленный из контрольно-вспомогательных проб, полученных от взрослых людей одного пола и примерно одного возраста (например, лиц 30–40 лет). В роли контрольного эталона, которым тестируется функциональная готовность собаки-детектора, используют пахну-

щий объект с потожировыми или кровяными следами ребенка, того же возраста, что и определяемый.

Установление происхождения пахучих следов от человека старческого возраста проводят в сравнительном ряду, составленном из контрольно-вспомогательных образцов, которые получены от лиц одного пола и примерно одного возраста: либо юношеского, либо среднего. В качестве контрольного эталона помещают образец, полученный от человека преклонных лет того же пола, что и определяемый.

Установление происхождения пахучих следов от человека среднего возраста проводят в сравнительном ряду, где в качестве контрольно-вспомогательных проб используют образцы, полученные от лиц либо детского, либо старческого возраста одного пола, а контрольно-эталонная проба получена от человека среднего возраста того же пола.

При выявлении биодетекторами стабильно и воспроизводимо контрольно-эталонной и исследуемой пробы делается вывод о наличии запаха человека проверяемой возрастной группы в исследуемых следах пота или крови. Если выделяется только контрольно-эталонная проба, то это характеризует нормальное функциональное состояние собаки-детектора и свидетельствует об отсутствии в исследуемом объекте запаха человека определяемой возрастной группы или запаха человека вообще.

При выявлении дальнейшей проверкой видового запаха человека в исследуемой пробе ее можно анализировать дальше на наличие в следах пота или крови запаха человека другой возрастной группы.

Установление давности образования пахучих следов человека. Человек даже собственным обонянием может отличить очень старые пахучие пробы (законсервированные в банках) от «свежих», недавно собранных.

Специалисты пользуются этой возможностью при подготовке пахучих объектов к сравнительному исследованию.

Исследования, проведенные специалистами ЭКЦ МВД России, показали, что и собаки легко отличают недавно полученные пахучие пробы от тех, которые были собраны ранее. Пахучие следы, законсервированные год назад, с помощью собак можно отличить не только от «свежих», но и от законсервированных два года назад и более. Само по себе обнаружение следов пота или крови на различных предметах с помощью собак-детекторов может давать косвенную информацию о временных границах образования этих следов. Вероятный вывод о времени образования следа основывается в этом случае на среднестатистических данных сохранения пахучих веществ, формирующих запах человека на различных объектах в разных условиях образования и хранения.

Оптимальные условия применения собак-детекторов определяются следующим: проведением исследования пахучих следов человека в при-

вычных стационарных условиях, максимальным устранением посторонних раздражителей, обеспечением режима температуры, влажности, унификацией предъявляемых пахучих объектов по внешнему виду и фоновым включениям, равноценным расположением сопоставляемых объектов по окружности, поощрением собак-детекторов за правильное выполнение ими рабочих приемов.

Организация исследования пахучих следов человека предполагает своевременное и методически правильное выполнение трех взаимосвязанных задач:

1) сбора и консервация пахучих проб с предметов и следов, имеющих отношение к происшествию;

2) отбора образцов для сравнения у лиц, проверяемых на причастность к происшествию;

3) обеспечения необходимых условий для проведения стационарного исследования пахучих следов.

Для проведения экспертного исследования предметы-носители пахучих следов человека, изъятые на месте происшествия, и сравнительные пахучие образцы, полученные от проверяемых на причастность к происшествию, вместе со вспомогательными материалами (образцами пахучего фона, салфеток, на которые отбирались пахучие пробы) и с постановлением о назначении экспертизы пахучих следов человека направляют в экспертно-криминалистическое подразделение.

Следует *отличать* кинологическую выборку преступника по запаху (оперативно-разыскное мероприятие), в основе которой также лежит метод выбора искомого объекта из множества по заданному образцу, от экспертизы пахучих следов человека с применением собак-детекторов. В экспертизе исследуются пахучие пробы с изъятых предметов, в «выборке» – непосредственно люди и принадлежащие им вещи. Выполняющий «выборку» специалист обладает познаниями в кинологии; от экспертов дополнительно требуются познания в области исследования пахучих следов человека, они обязаны владеть комплексом методик выявления определяющих их свойств. Экспертиза пахучих следов человека, в отличие от «выборки», многоэтапна. Отдельные эксперименты проводятся нередко в течение нескольких дней.

Обеспечение достоверности исследования. Для контроля и проверки получаемых данных в экспертизе пахучих следов человека используется комплекс специальных приемов контроля.

1. Проверка наличия пахучих помех заключается в проверке рабочей пригодности собак на момент применения, достаточность пробы для запоминания и узнавания запаха.

2. Обеспечение чистоты сравнительных образцов достигается тем, что используются пахучие пробы из крови проверяемых лиц или выделенные из пота, являющиеся источником индивидуального запаха человека.

3. Равноценное положение сопоставляемых пахучих проб, размещаемых в сравнительном ряду.

4. Исключение неумышленных подсказок собакам – устранение неумышленного негативного влияния на собаку специалиста. Для этого исследование проводится с участием двух специалистов. Один специалист составляет сравнительный ряд пахучих следов, а другой проводит исследование с собакой-детектором. Специалиста не осведомляют о местах нахождения исследуемых объектов в подготовленном сравнительном ряду. Порядок расположения сопоставляемых объектов, направление и место, от которого начинается движение вдоль сравнительного ряда, определяются не руководящим действиями собаки, а другим специалистом, расставляющим в ряду пахучие объекты. Этим исключаются неумышленные подсказки собакам непроизвольным поведением применяющего их специалиста (затаил дыхание, напряженно ожидает сигнала и т.д.).

Достоверность осуществляется посредством трехкратного выбора узнавания искомого пахучего признака с тремя (поочередно) разными собаками-детекторами, каждая из них проводит узнавание пахучего искомого признака три раза (среди объектов сравнительного ряда).

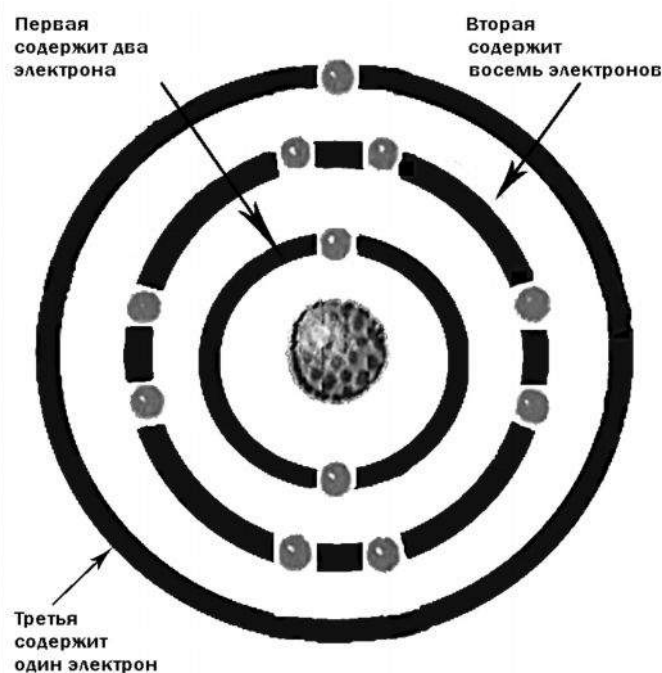



Рис.1. Электронная конфигурация атома натрия. С. 19

		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева										VII (H)		VIII			
		II		III		IV		V		VI		F		Ne			
1	1	H 1 водород										2	He 2 гелий				Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.
2	2	Li 3 литий	Be 4 бериллий	B 5 бор	C 6 углерод	N 7 азот	O 8 кислород	F 9 фтор	Ne 10 неон								
3	3	Na 11 натрий	Mg 12 магний	Al 13 алюминий	Si 14 кремний	P 15 фосфор	S 16 сера	Cl 17 хлор	Ar 18 аргон								
4	4	K 19 калий	Ca 20 кальций	Sc 21 скандий	Ti 22 титан	V 23 ванадий	Cr 24 хром	Mn 25 марганец	Fe 26 железо	Co 27 кобальт	Ni 28 никель						
5	5	Cu 29 медь	Zn 30 цинк	Ga 31 галлий	Ge 32 германий	As 33 мышьяк	Se 34 селен	Br 35 бром	Kr 36 криптон								
6	6	Rb 37 рубидий	Sr 38 стронций	Y 39 иттрий	Zr 40 цирконий	Nb 41 ниобий	Mo 42 молибден	Tc 43 технеций	Ru 44 рутений	Rh 45 родий	Pd 46 палладий						
7	7	Ag 47 серебро	Cd 48 кадмий	In 49 индий	Sn 50 олово	Sb 51 сурьма	Te 52 теллур	I 53 йод	Xe 54 ксенон								
8	8	Cs 55 цезий	Ba 56 барий	La 57 лантан	Hf 72 гафний	Ta 73 тантал	W 74 вольфрам	Re 75 рений	Os 76 осмий	Ir 77 ирридий	Pt 78 платина						
9	9	Au 79 золото	Hg 80 ртуть	Tl 81 таллий	Pb 82 свинец	Bi 83 висмут	Po 84 полоний	At 85 астат	Rn 86 радон								
10	10	Fr 87 франций	Ra 88 радий	Ac** 89 актиний	Rf 104 резерфордий	Db 105 дубний	Sg 106 сигборгий	Bh 107 борий	Hs 108 гасий	Mt 109 майтнерий	Ds 110 дармштадтий						
11	11	Rg 111 рентгений	Uub 112 унубий	(Uut) 113 []	(Uuq) 114 []	(Uup) 115 []	(Uuh) 116 []	(Uus) 117 []	(Uuo) 118 []								
* Лантаноиды																	
		Ce 58 церий	Pr 59 празеодим	Nd 60 неодим	Pm 61 прометий	Sm 62 самарий	Eu 63 европий	Gd 64 гадолиний	Tb 65 тербий	Dy 66 диспрозий	Ho 67 гольмий	Er 68 эрбий	Tm 69 тулий	Yb 70 иттербий	Lu 71 лютеций		
** Актиноиды																	
		Th 90 торий	Pa 91 протактиний	U 92 уран	Np 93 нептуний	Pu 94 плутоний	Am 95 америй	Cm 96 курий	Bk 97 берклий	Cf 98 калфорний	Es 99 эйнштейний	Fm 100 фермий	Md 101 менделеев	No 102 нобелий	Lr 103 луэренсий		

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа

Рис. 2. Периодическая система Менделеева. С. 19

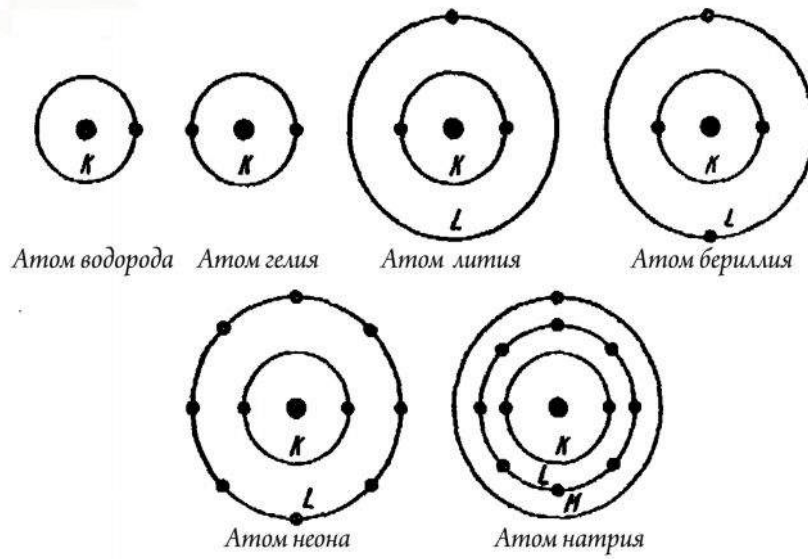


Рис. 3. Упрощенные схемы строения атомов. С. 20

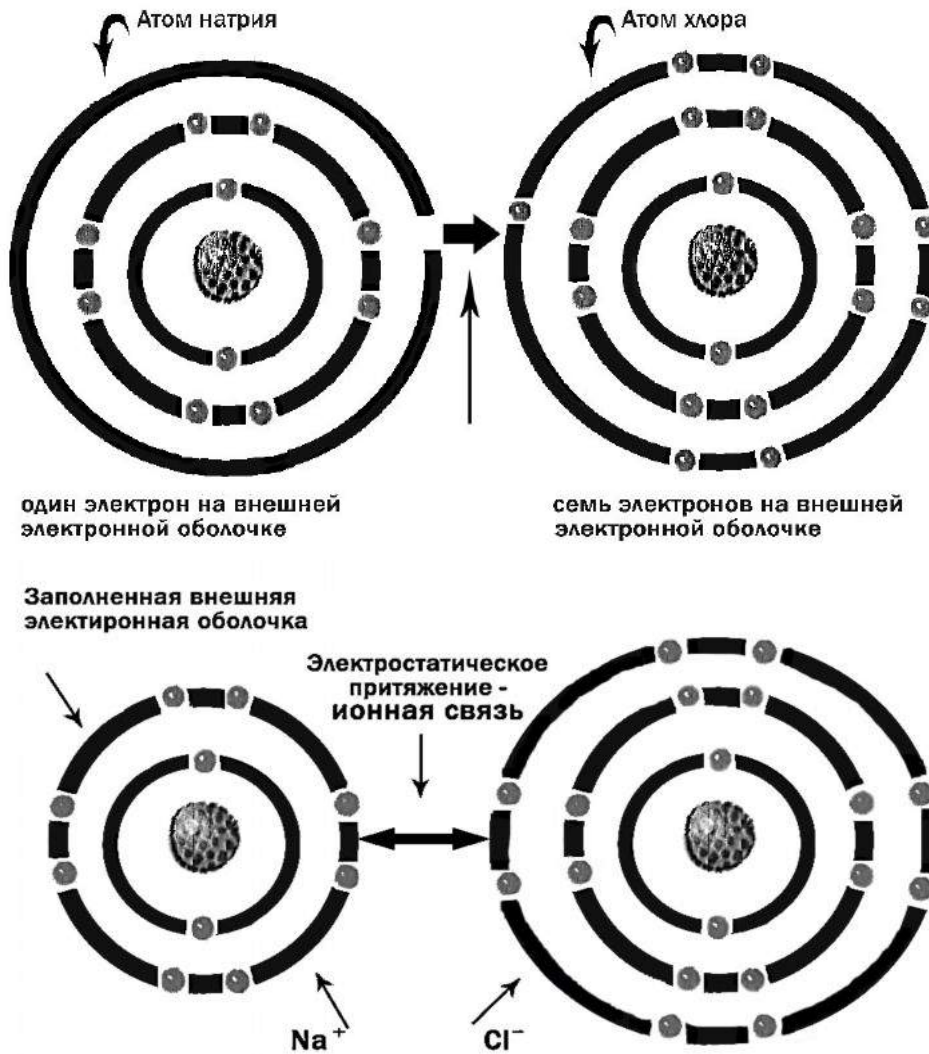


Рис. 4. Схема образования ионной связи в молекуле NaCl. С. 23

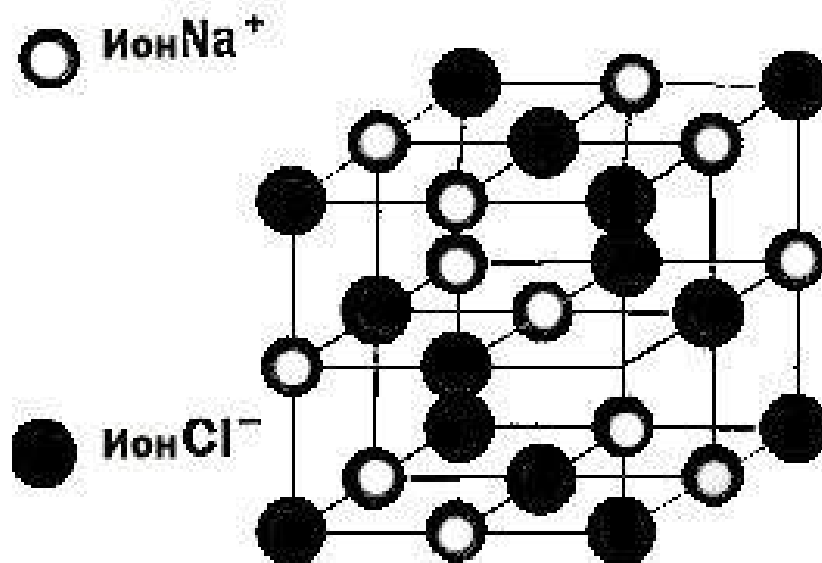


Рис.5. Кристаллическая структура NaCl (●-ион хлора, о-ион натрия). С. 24

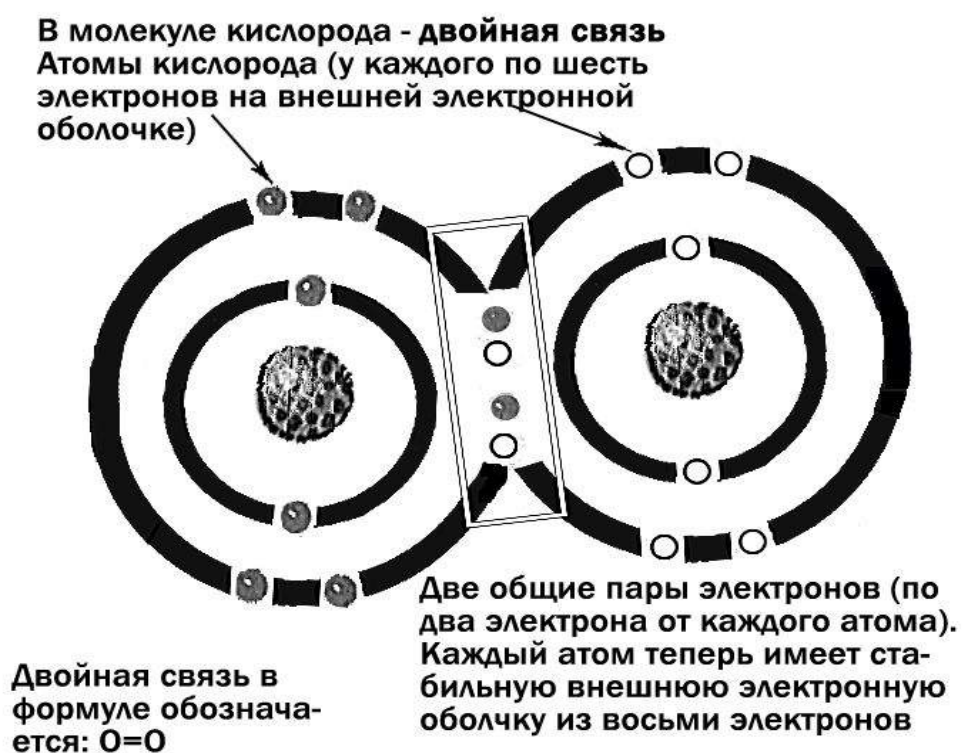


Рис. 6. Схема образования ковалентной связи в молекуле кислорода. С. 24

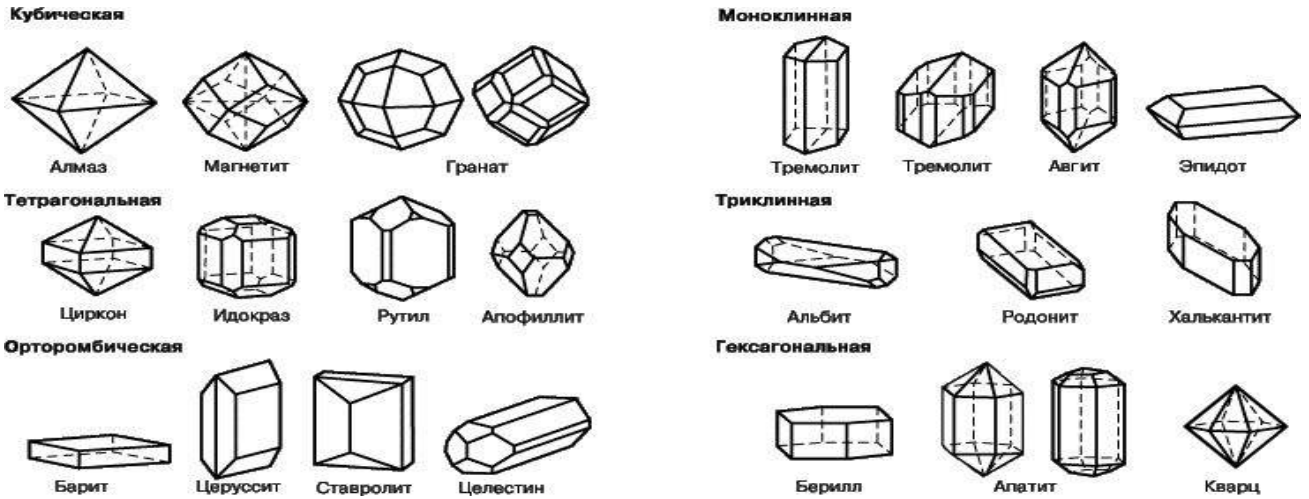
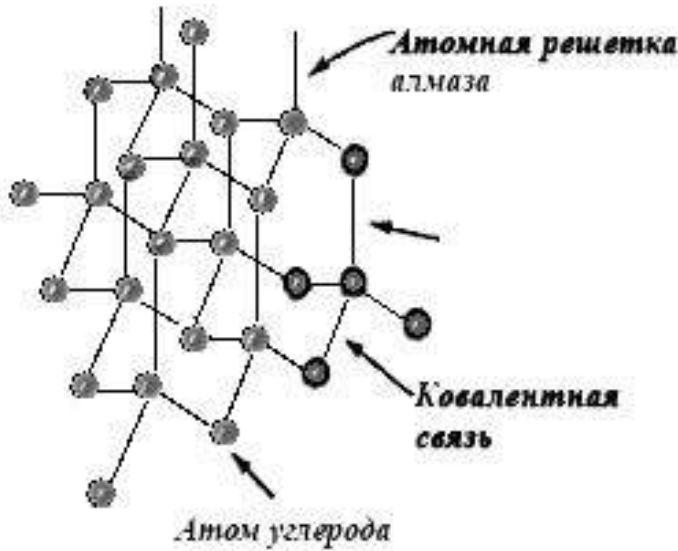


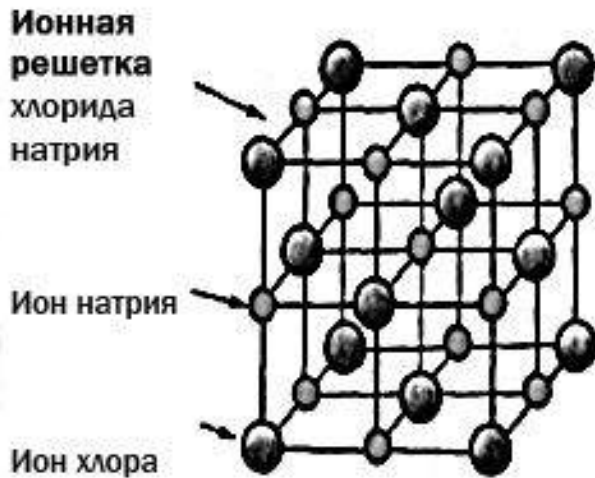
Рис. 7. Различные формы кристаллов. С. 25



Атомная кристаллическая решетка – кристаллическая решетка, состоящая из атомов, удерживаемых ковалентной связью, например в алмазе.

Вещества с атомными кристаллическими решетками чрезвычайно прочны и имеют очень высокие температуры кипения.

Рис. 8. Атомная кристаллическая решетка. С. 26



Ионная решетка - кристаллическая решетка, состоящая из ионов, удерживаемых ионной связью, например в хлориде натрия.

Ионные связи прочные, и это означает, что вещество имеет высокие температуры плавления и кипения.

Рис. 9. Ионная кристаллическая решетка. С.26

Металлическая решетка цинка



Делокализованные электроны

Металлическая решетка - кристаллическая решетка, состоящая из атомов металла, удерживаемых металлической связью, например в цинке.

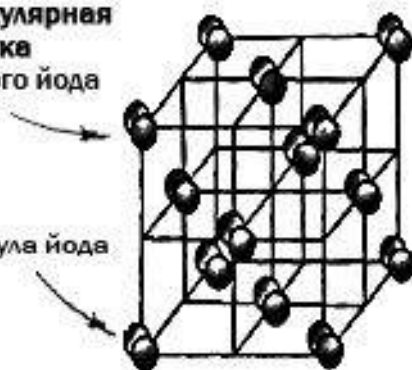
Делокализованные электроны свободно движутся, делая металл хорошим проводником тепла и электричества.

Слои атомов могут скользить один вдоль другого, придавая металлам свойства ковкости и пластичности.

Рис. 11. Металлическая кристаллическая решетка. С. 26

Молекулярная решетка твердого йода

Молекула йода



Молекулярная решетка - кристаллическая решетка, состоящая из молекул, связанных слабыми межмолекулярными силами, например в йоде. Межмолекулярные силы преодолеваются, когда кристалл разрушается.

Ковалентные связи в молекуле при этом сохраняются, поэтому такие кристаллы имеют более низкие температуры плавления и кипения по сравнению с ионными соединениями.

Рис. 12. Молекулярная кристаллическая решетка. С. 26

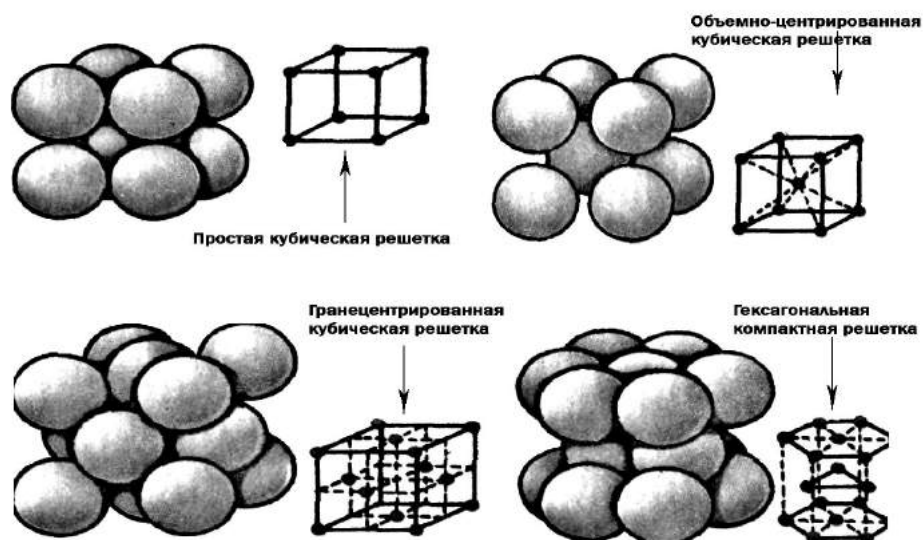


Рис. 13. Различные формы металлических решеток. С. 26

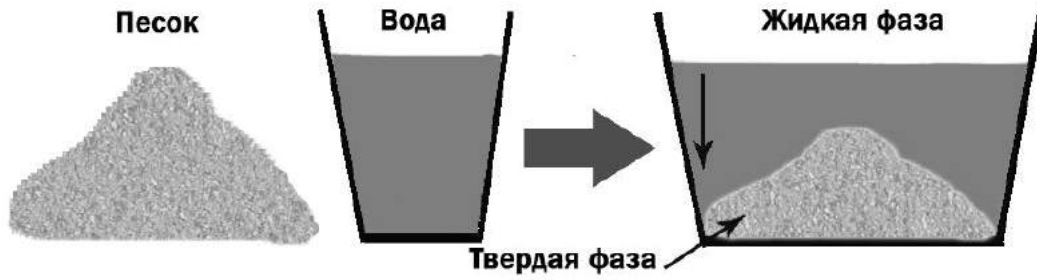


Рис. 14. Смесь песка и воды содержит две фазы: твердую (песок) и жидкую (вода). С. 28

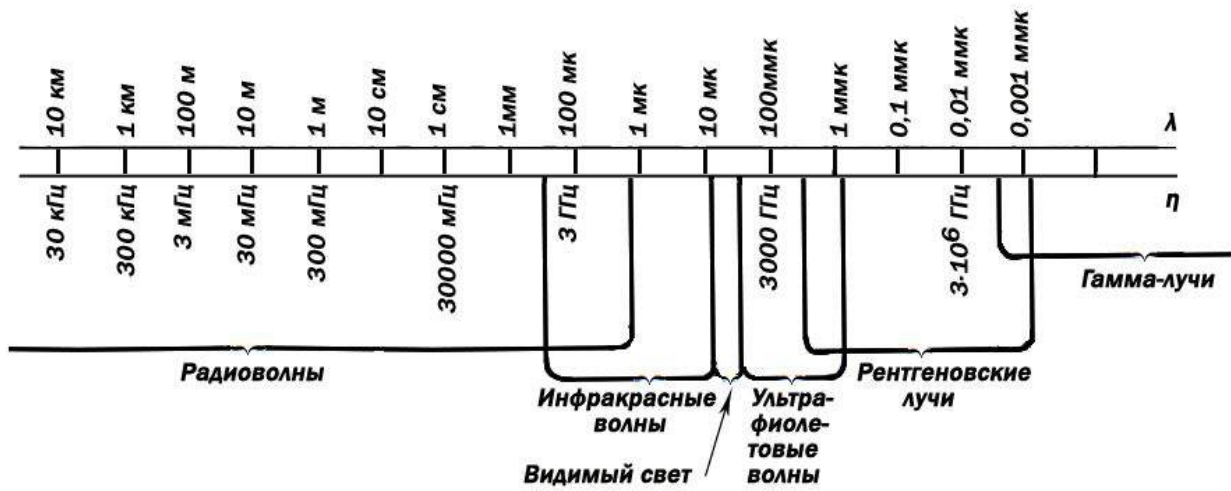


Рис. 15. Шкала электромагнитных волн. С. 44

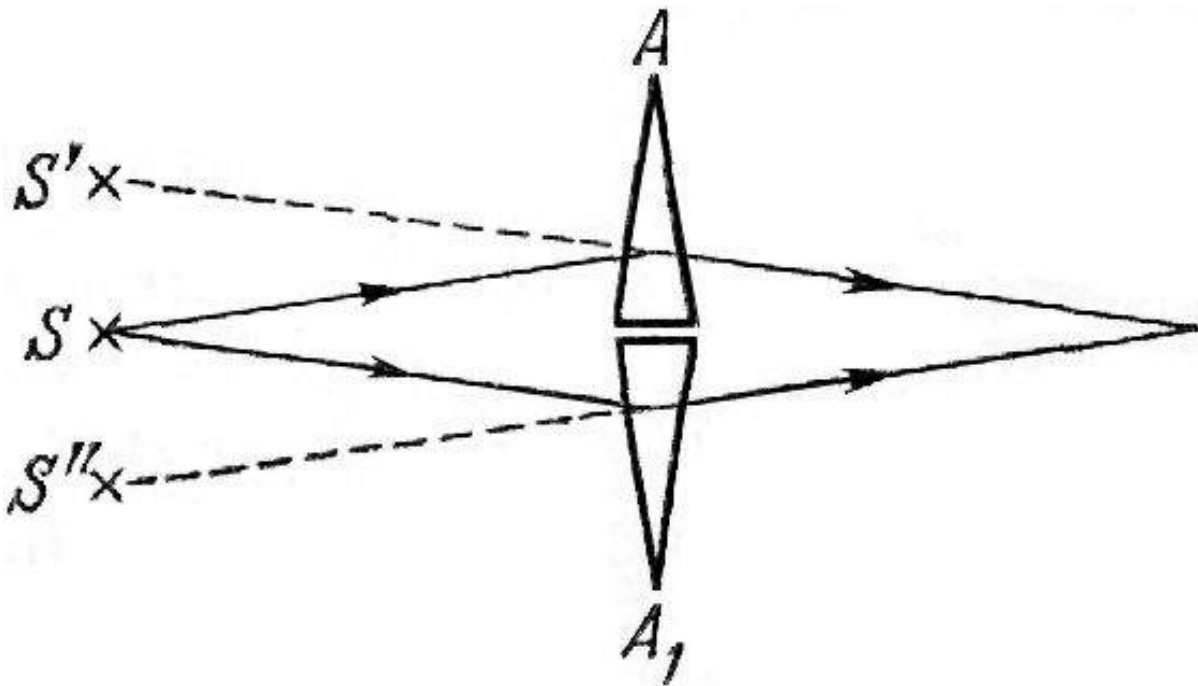


Рис. 16. Ход лучей в биопризме. С. 45

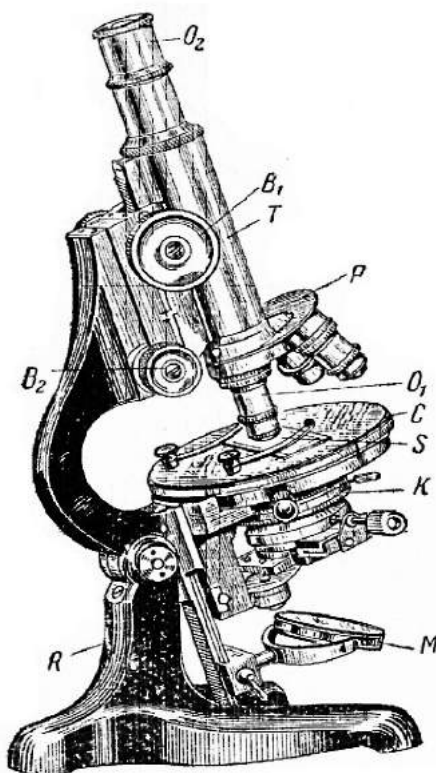


Рис. 17. Световой оптический микроскоп.

O_1 – объектив; O_2 – окуляр. Рассматриваемый объект находится на столике C и освещается снизу с помощью зеркала M и конденсора K . Оправы объектива и окуляра устанавливаются в металлической трубке – тубусе T . Для установки на резкое изображение тубус поднимают или опускают с помощью винта кремальеры B_1 (грубая наводка) или микрометрического винта B_2 (точная наводка). Быстрая смена объективов с разным увеличением производится с помощью револьвера P . Тубус и столик укреплены на массивном штативе R . С. 47

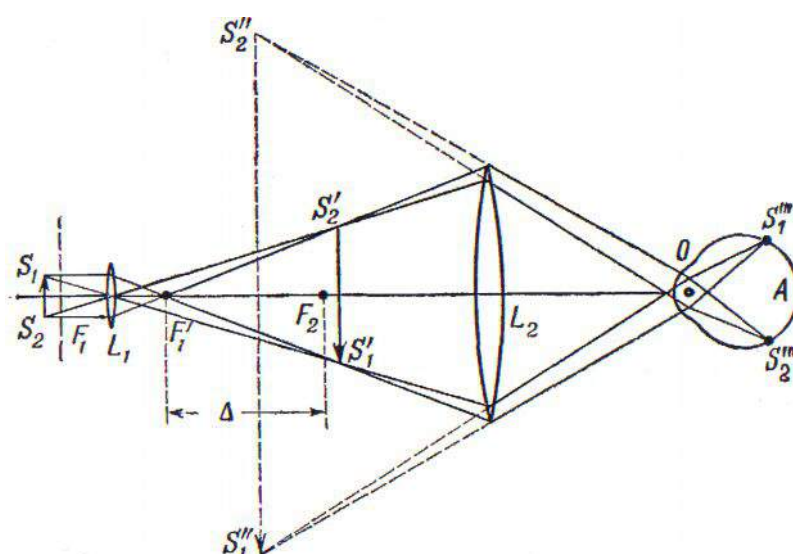


Рис. 18. Ход лучей в микроскопе. С. 48

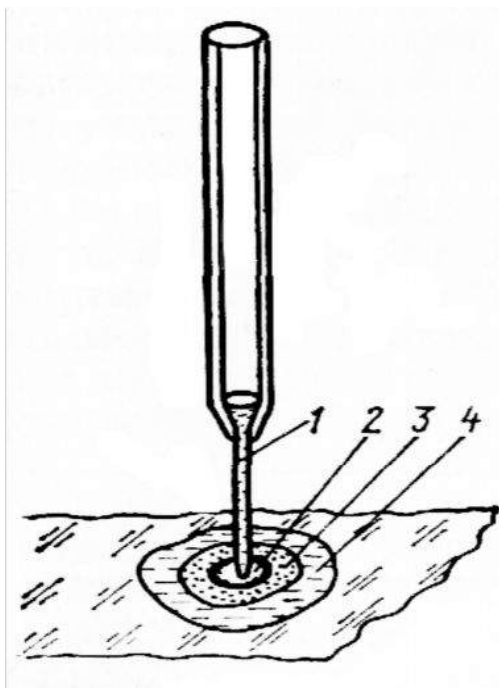


Рис. 19. Способ выполнения капельных реакций: 1 – реагент; 2 – цветное пятно; 3 – раствор; 4 – растворитель. С. 69

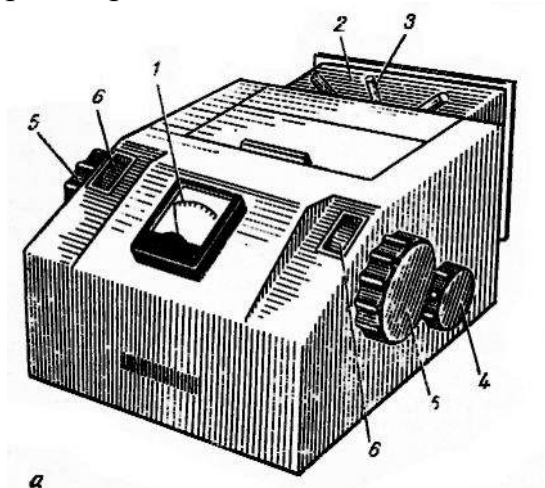


Рис. 20. ФЭК-56 М. С. 80

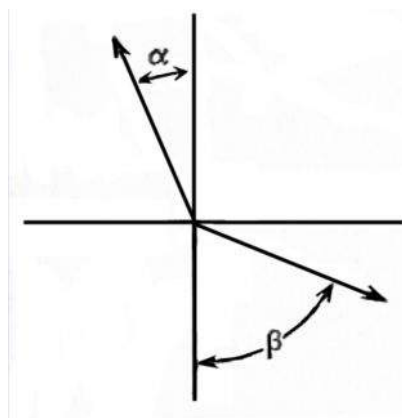


Рис. 21. Преломление луча на границе двух сред. С. 82

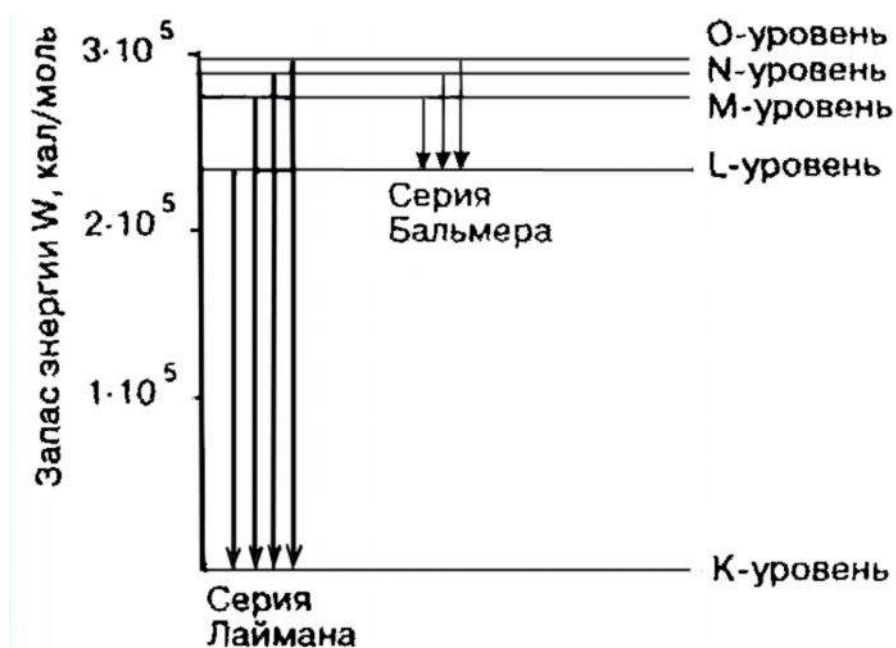


Рис. 22. Схема перехода электрона атома водорода. С. 86

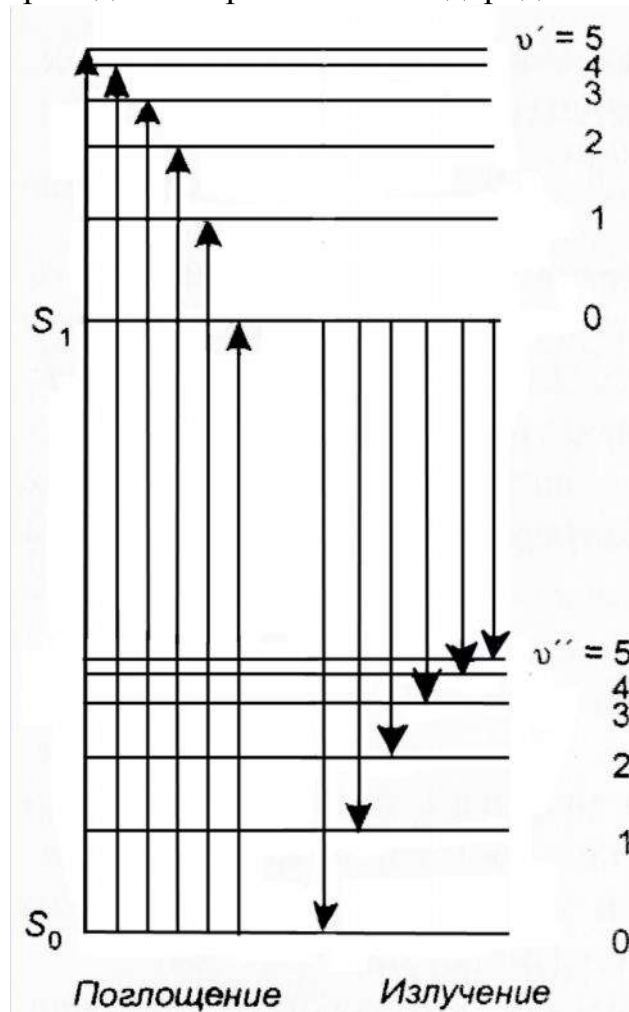


Рис. 23. Двухуровневая схема электронно-колебательных состояний и переходов между ними в гипотетической молекуле: S_0 и S_1 – основное и возбужденные состояния; 0, 1, 3 и т.д. – колебательные подуровни. С. 87

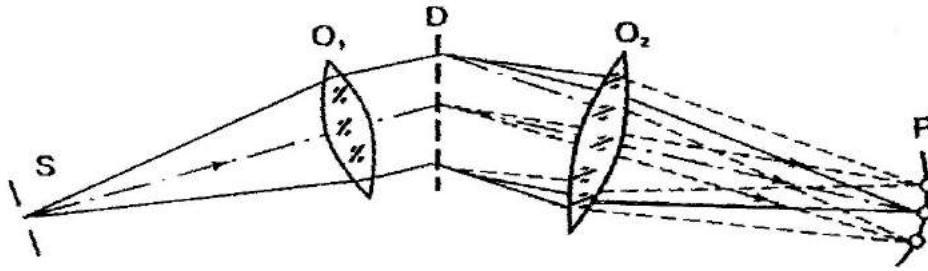


Рис. 24. Принципиальная оптическая схема спектрального прибора.

Основными частями спектрального прибора являются: входная щель S , освещаемая исследуемым излучением; объектив коллиматора O_1 , (в фокальной плоскости которого расположена щель S); диспергирующее устройство D , работающее в параллельных пучках лучей; фокусирующий объектив O_2 , создающий в своей фокальной поверхности P монохроматические изображения входной щели, совокупность которых и образует спектр. С. 88

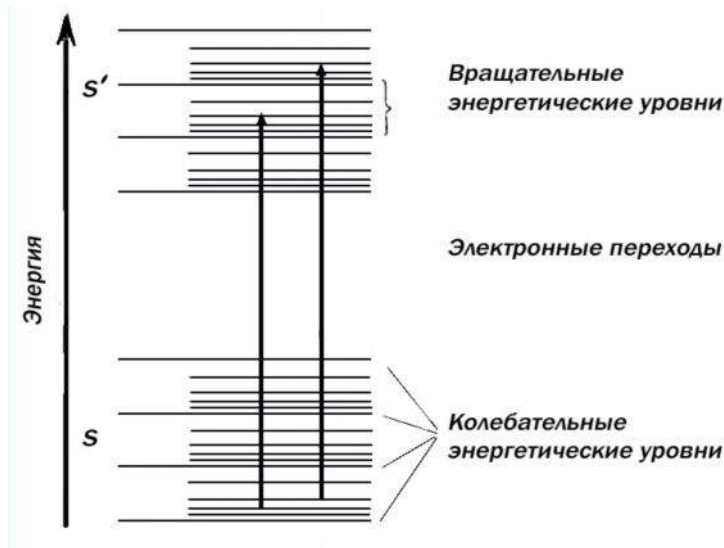


Рис. 25. Диаграмма энергетических уровней (ось ординат – в условном масштабе). С. 105

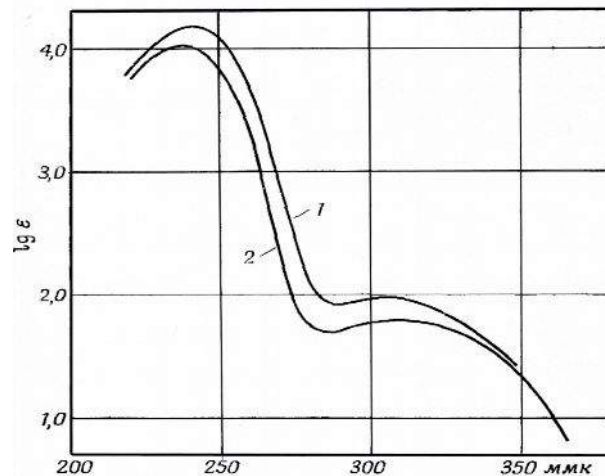


Рис. 26. Ультрафиолетовое поглощение:

1 – стероидное соединение ($-\Delta^4$ холестон-3); 2 – ациклический кетон (окись мезитила). С. 106

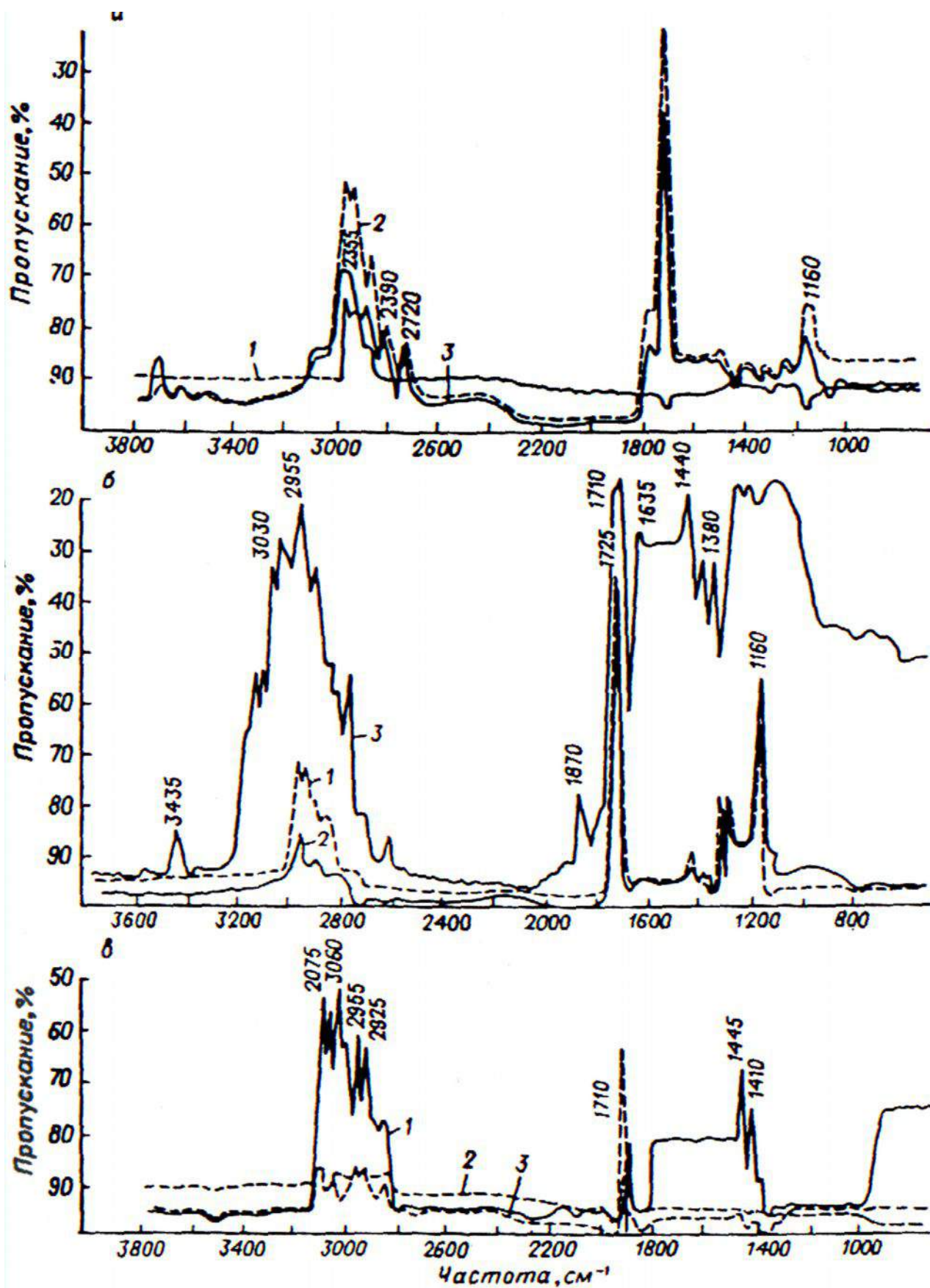


Рис. 27. ИК-спектры летучих продуктов деструкции сополимеров стирола – АБС-2501-К (*a*), МСН (*б*) и СФН-34 (*в*): 1 – 150 °С; 2 – 225 °С; 3 – 250–270 °С.
С. 108

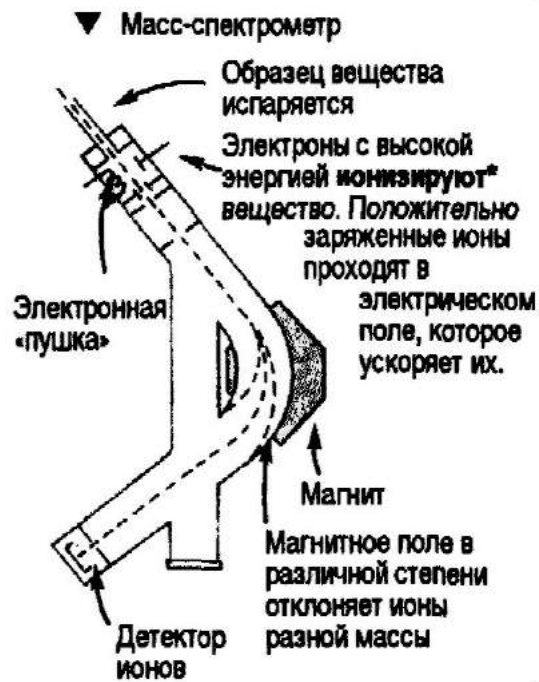


Рис. 28. Принципиальная схема масс-спектрометра. С. 113

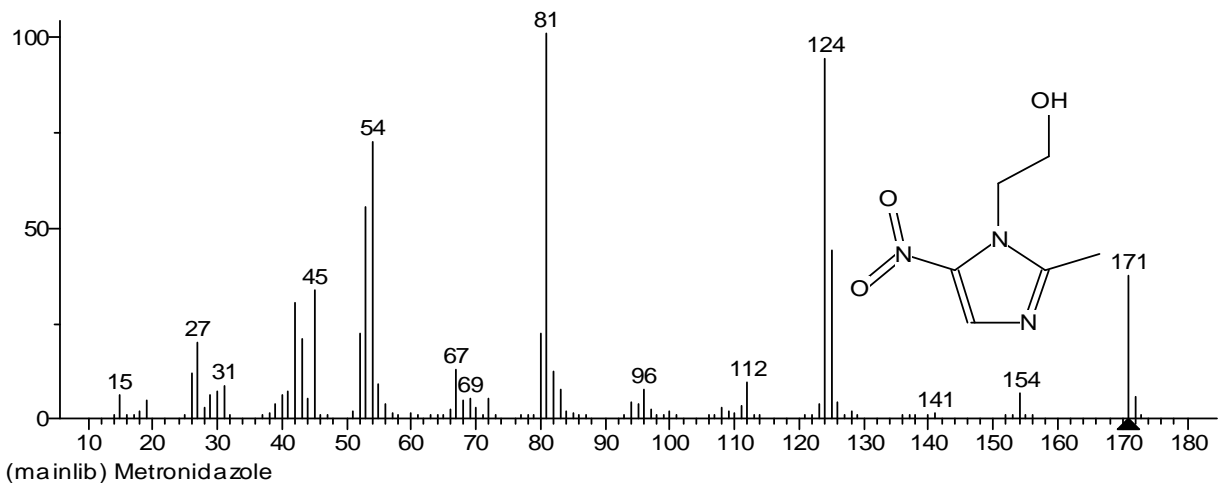


Рис. 29. Масс-спектр в режиме электронного удара для метронидазола из библиотеки масс-спектров NIST. С. 113

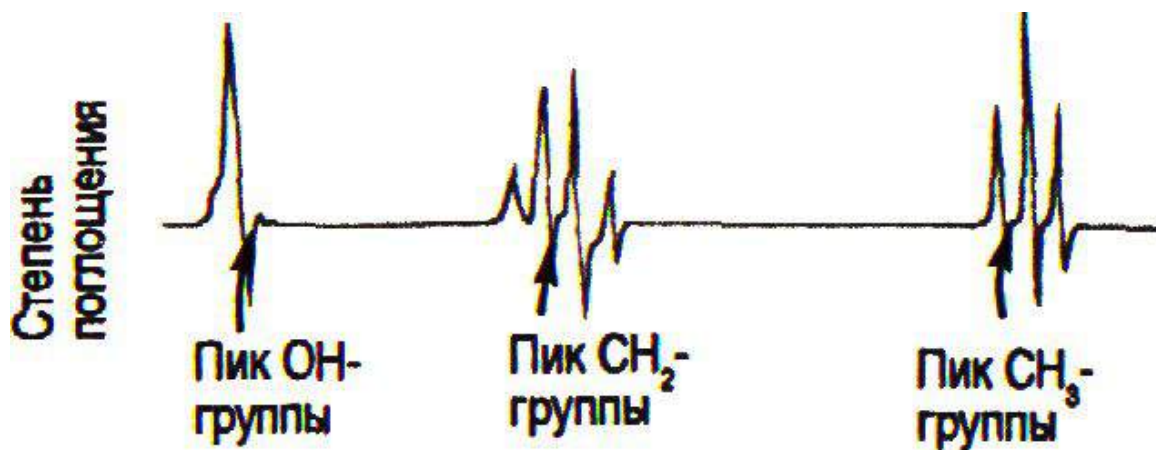


Рис. 30. Спектр ядерного магнитного резонанса этанола (CH₃CH₂OH). С. 114

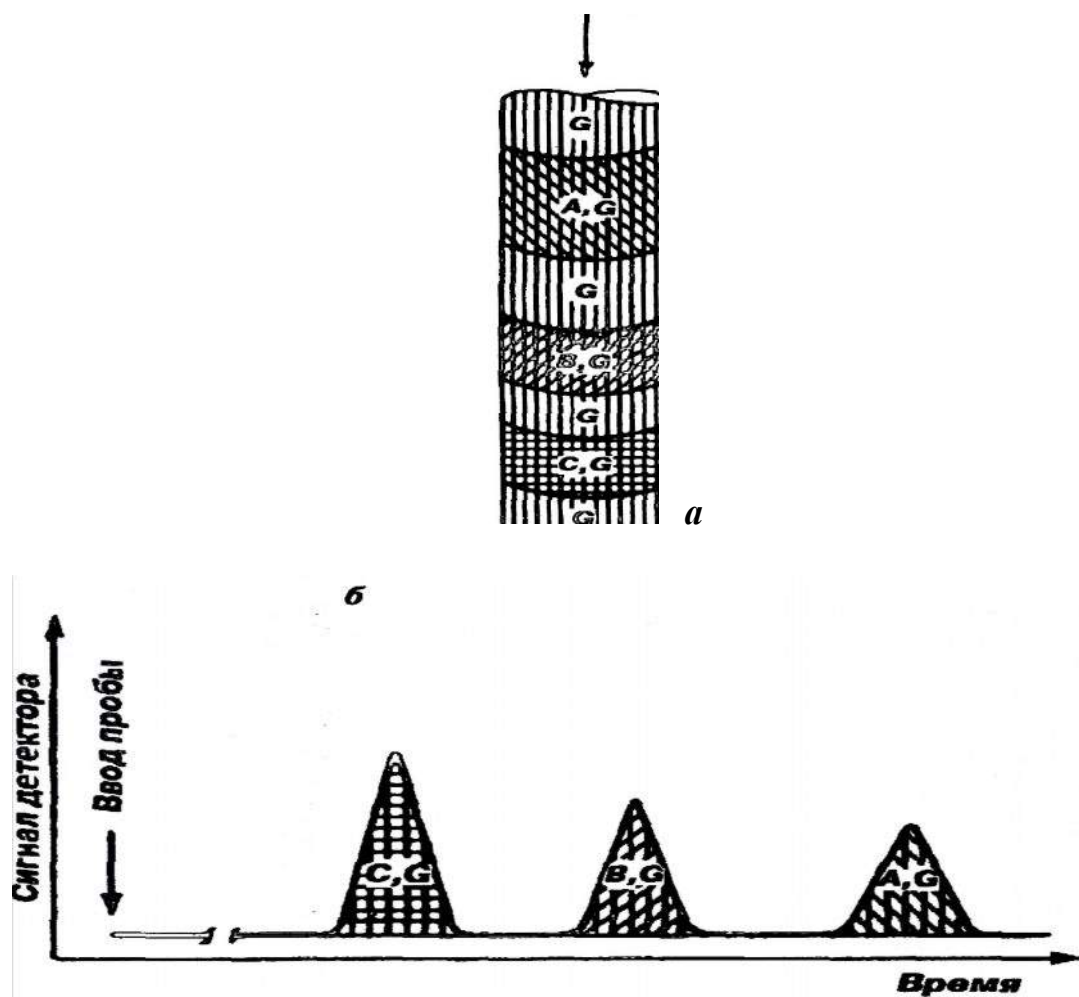


Рис. 32. Проявительная хроматография (участок колонки со сложившимся распределением хроматографических зон). С. 126, 127

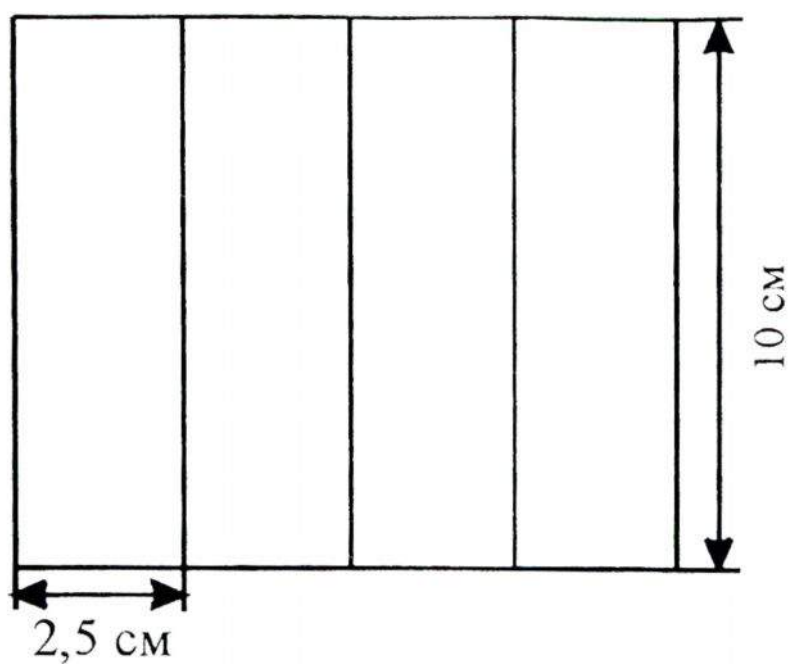


Рис. 33. Подготовка пластины для хроматографии. С. 128, 129

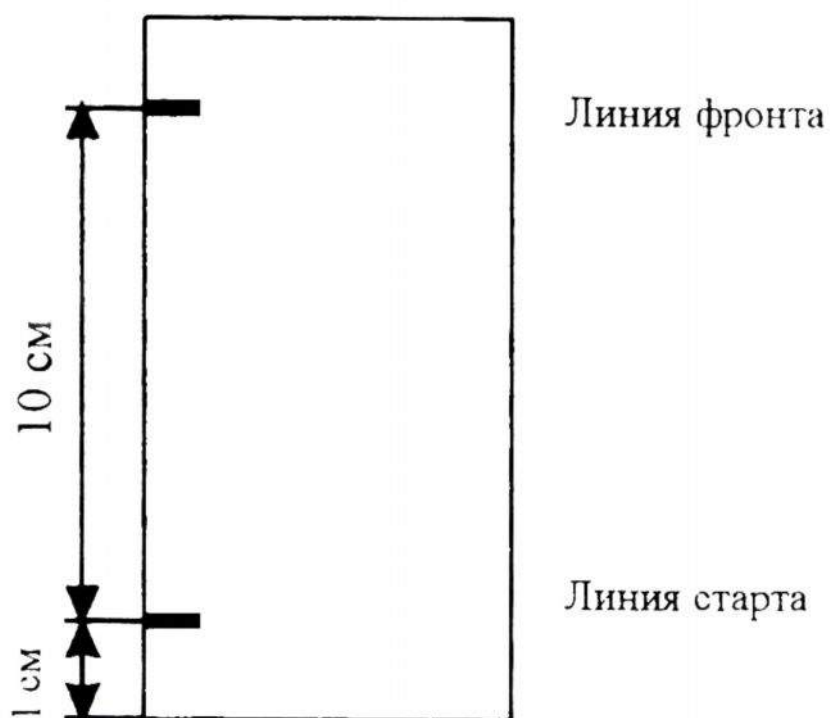


Рис. 34. Хроматографическая пластина с нанесенными линиями старта и фронта. С. 128, 129

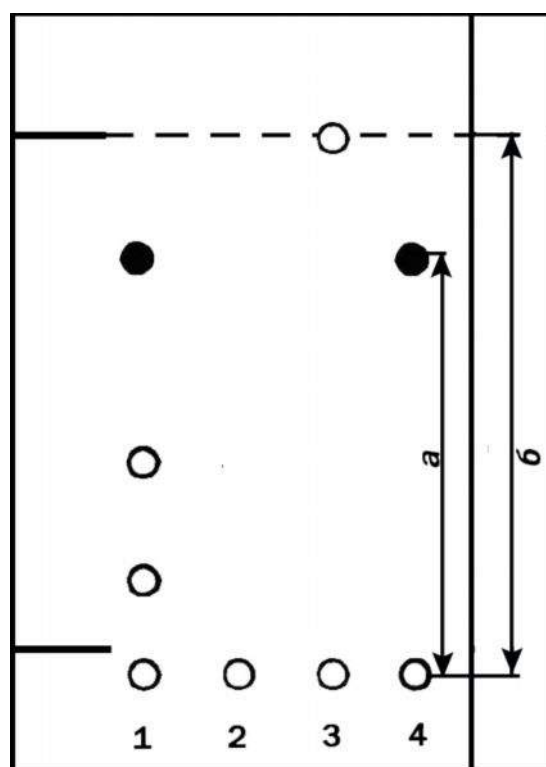


Рис. 35. Определение величины относительной хроматографической подвижности. С. 128, 130, 131



Рис. 36. Механизм взаимодействия определяемого химического соединения и индикаторного организма. С. 133

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Анчабадзе Н. А., Коновалов Г. Г., Кочубей А. В. и др. Методы и средства экспертных исследований : Волгоград : ВА МВД России, 2001.

Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии / Пер.с англ. М. : Мир, 1967.

Верзейм Д., Окслед К., Ватерхаус Д. Химия: школьный иллюстрированный справочник / Ред. Т. Поттер, К. Стокли; пер. с англ. И. П. Чихачевой. М. : Росмэн, 1995.

Виноградова Н.И. Тонкослойная хроматография : учебное пособие. М. : МосУ МВД Российской, 2008.

Геккелер К. Е., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы: Справ, изд.: Перев. с нем. – М. : Химия, 1994.

Глинка Н. Л. Общая химия. М. : Кнорус, 2010.

Другов Ю. С., Родин А. А. Экологическая аналитическая химия : учебное пособие для вузов. СПб., 2002.

Жданов Л. С., Маранджян В. А. Курс физики : учебник. М. : Наука, 1971.

Исследование запаховых следов человека : учебное пособие / Под ред. Т. Ф. Моисеевой, В. Г. Савенко. М. : ЭКЦ МВД России, 2008.

Зинин А. М., Майлис Н. П. Судебная экспертиза : учебник. М. : Юрайт : Право и закон, 2002.

Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М. : Химия, 1969.

Митричев В. С., Хрусталева В. Н. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них. СПб. : Питер. 2003.

Моисеева Т. Ф. Методы и средства экспертных исследований: учебник. М. : Московский психолого-социальный институт. 2006.

Ожегов С. И. Словарь русского языка. М. : Русский язык, 1989.

Основы аналитической химии. Кн. 1, 2. Общие вопросы. Методы разделения : учебник для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. М. : Высшая школа, 1999.

Основы судебной экспертизы. Часть 1. Общая теория. – М.: РФЦСЭ, 1997.

Панфилов П. Б. Основные принципы обеспечения достоверности исследований запаховых следов человека с использованием собак-детекторов в судебной экспертизе. М. : Юрлитинформ, 2007.

Полес М. Э, Душечкина И. Н. Аналитическая химия : учебник. М. : Медицина, 1994.

Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С. Воюцкого и Р. М. Панич. М. :Химия, 1974.

Просыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Б. В. Химические методы анализа : учеб. пособие для хим.-технол. вузов. М. :Высш. шк.,1989.

Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров, пер.с англ. Ч. 2. М. : Мир, 1983.

Словарь терминов судебных экспертиз / Ред.- сост. Ю.Г. Корухов. – М. : Судекс, 2009.

Старовойтов В. И. Криминалистическое исследование запаховых следов человека (методические и процессуальные аспекты) // Методические и процессуальные аспекты криминалистической одорологии. М. : ЭКЦ МВД России, 1992.

Старовойтов В. И., Сулимов К. Т., Гриценко В. В. Запаховые следы участников происшествия: обнаружение, сбор, организация исследования : методические рекомендации. М. : ЭКЦ МВД России, 1993.

Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография : учеб. пособие. СПб., 1998.

Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М. : Химия, 1986.

Тонкослойная хроматография. Центр средств обучения ИОСО РАО : ЗАО «Сорбполимер» : Москва :Краснодар, 1999.

Физика: толковый словарь школьника и студента /Под ред. К. К. Голюнова, В. Н. Козлова : Санкт-Петербургский государственный политехнический университет : М. : Проспект, 2010.

Чмутов К. В. Хроматография. М. : Химия, 1978.

Шляхов А. Р. Проблемы классификации в криминалистической экспертизе и ее практическое значение, Всесоюзный научно-исследовательский институт судебных экспертиз. Правовые и методологические проблемы судебной экспертизы. Сборник научных трудов, М-1974.

Элементарный учебник физики, / Под. ред. С. Ландсберга: М, Физматлит, 2000.

Энциклопедия судебной экспертизы. – М, 1999.

Виноградова Наталья Ивановна,
кандидат химических наук

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА
СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Курс лекций

Редактор. Е. В. Тарасова.
Корректурa и компьютерная верстка Е. В. Тарасовой.

Подписано в печать 11.07.2012 г. Формат 80x64 1/16 Тираж 75 экз.

Заказ № 743 Цена договорная Объем 8,5 уч. -изд. л.
9,53 усл. печ. л.

Московский университет МВД России
117997, г. Москва, ул. Академика Волгина, 12