

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРАВОСУДИЯ

Т. Ф. Моисеева

**ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Курс лекций

Москва
2015

УДК 343.9
ББК 67.52
М74

Автор

Моисеева Т. Ф., зам. заведующего кафедрой уголовно-процессуального права, криминалистики и судебной экспертизы им. Н. В. Радутной РГУП, доктор юридических наук, кандидат биологических наук, профессор

Рецензенты:

Майлис Н. П., профессор Московского университета МВД России, доктор юридических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заслуженный юрист России
Качалова О. В., зав. отделом проблем уголовного судопроизводства РГУП, кандидат юридических наук, доцент

Моисеева Т. Ф. Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований: Курс лекций. — М.: РГУП, 2015. — 196 с.

ISBN 978-5-93916-460-3

Рассмотрены основные методы судебно-экспертных исследований, их теоретическое обоснование, преимущества и ограничения, область применения и возможности использования для решения задач судебной экспертизы.

Курс лекций предназначен для студентов факультетов по подготовке судебных экспертов высших учебных заведений России, может быть полезен следователям и судьям при назначении судебных экспертиз и оценке заключения эксперта.

ISBN 978-5-93916-460-3

© Моисеева Т. Ф., 2015
© Российский государственный университет правосудия, 2015

Содержание

Введение	8
Лекция 1. Понятие, система и правовые основания применения методов и средств экспертных исследований	10
1.1. Понятие метода и средства экспертного исследования	10
1.2. Классификация методов и средств экспертных исследований	12
1.3. Критерии возможности применения методов и средств экспертного исследования	19
1.4. Правовые основания применения методов и средств экспертных исследований	22
1.5. Понятие методики экспертного исследования	24
Лекция 2. Строение вещества	28
2.1. Понятие вещества, молекулы, атома, химического элемента	28
2.2. Строение атома	28
2.3. Строение молекул	33
2.4. Строение вещества	35
2.5. Состав и структура вещества	39
Лекция 3. Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования	43
3.1. Основные положения и понятия криминалистической метрологии	43
3.2. Типы ошибок измерения	45
3.3. Основные положения теории вероятности	47
3.4. Оценка величины случайной ошибки	49
Лекция 4. Методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов	52
4.1. Принципы световой микроскопии	52
4.2. Виды взаимодействия света с веществом и использование их в световой микроскопии	54

4.3. Методы световой микроскопии в экспертных исследованиях	59
4.4. Методы электронной микроскопии	62
4.5. Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия	63
4.6. Растровая электронная микроскопия	66
Лекция 5. Химические методы исследования	69
5.1. Методы разделения и концентрирования	69
5.2. Методы определения качественного и количественного состава соединений и их смесей	78
Лекция 6. Физико-технические методы исследования	84
6.1. Методы определения массы и плотности	84
6.2. Методы определения механических свойств	86
6.3. Методы определения тепловых свойств	87
6.4. Методы определения электрических свойств	88
6.5. Методы определения магнитных свойств	90
6.6. Применение физических методов при исследовании стекла	91
Лекция 7. Методы определения элементного состава	95
7.1. Основные теоретические положения спектроскопии	95
7.2. Методы атомной спектроскопии	100
7.3. Рентгеноспектральный анализ	110
Лекция 8. Методы определения молекулярного состава и структуры	116
8.1. Методы молекулярной спектроскопии	116
8.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра	117
8.3. Люминесцентный анализ	121
8.4. Инфракрасная спектроскопия	123
8.5. Радиоспектроскопические методы	127
8.6. Масс-спектрометрические методы	129
8.7. Рентгенографические методы	131
Лекция 9. Хроматографические методы исследования	134
9.1. Основные принципы хроматографии	134
9.2. Газовая хроматография	136
9.3. Жидкостная хроматография	139
9.4. Тонкослойная хроматография (ТСХ)	142
9.5. Эксклюзивная хроматография	145

9.6. Ионообменная хроматография	146
9.7. Аффинная хроматография	147
Лекция 10. Биологические методы исследования	148
10.1. Понятие биологических методов в судебной экспертизе	148
10.2. Основы и возможности ДНК-анализа	149
10.3. Ольфакторный метод исследования пахучих веществ в судебной экспертизе	154
Заключение	168
Приложение	170
Перечень схем, таблиц и рисунков	
<i>Схема 1.</i> Задачи, решаемые с применением средств и методов экспертных исследований	12
<i>Таблица 1.</i> Классификации частнонаучных инструментальных методов исследования	16
<i>Таблица 2.</i> Классификация методов судебной экспертизы по разным основаниям	18
<i>Схема 2.</i> Структура типовой экспертной методики	26
<i>Таблица 3.</i> Общая методика (программа) деятельности эксперта при проведении исследования	26
<i>Таблица 4.</i> Квантовые числа электрона	33
<i>Таблица 5.</i> Специфика органических и неорганических соединений	38
<i>Рис. 1.</i> Пространственные цис- и транс- изомеры бутена-2	41
<i>Рис. 2.</i> Пространственная оптическая изомерия	41
<i>Рис. 3.</i> Виды кристаллической структуры	42
<i>Рис. 4.</i> Микроскоп Биомед 2	53
<i>Рис. 5.</i> Хроматическая аберрация линз	55
<i>Рис. 6.</i> Дисперсия света	55
<i>Рис. 7.</i> Поляризация света	57
<i>Рис. 8.</i> Дифракция света	58
<i>Рис. 9.</i> Интерференция света в тонкой пленке	59
<i>Рис. 10.</i> ПЭМ-125К — высокоразрешающий просвечивающий электронный микроскоп	63
<i>Рис. 11.</i> Строение оптического и просвечивающего электронного микроскопа	64
<i>Рис. 12.</i> JSM 7800F растровый электронный микроскоп высокого разрешения	67
<i>Рис. 13.</i> Устройство растрового (сканирующего) электронного микроскопа	68

Таблица 6. Цели использования метода экстракции в судебной экспертизе	71
Таблица 7. Цели использования методов выделения и концентрирования осадением в судебной экспертизе	75
Таблица 8. Цели использования методов испарения в судебной экспертизе	76
Таблица 9. Цели использования методов качественных аналитических реакций в судебной экспертизе	79
Таблица 10. Цели использования методов гравиметрического анализа в судебной экспертизе	81
Таблица 11. Цели использования методов титриметрического анализа в судебной экспертизе	82
Рис. 14. Современные аналитические весы VIBRA AF 225DRCE	85
Рис. 15. Пикнометры (а), ареометры (б), эффузиометр Шиллинга (в)	86
Рис. 16. Микропроцессорный иономер И-160 предназначен для определения в водных растворах активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), активности и концентрации ионов: Н ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , X ⁺ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , Ca ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ , (Ca+Mg) ⁺⁺ , Pb ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Hg ⁺⁺ , X ⁺⁺ , CO ₃ ⁻⁻ , S ⁻⁻ и др.	89
Рис. 17. Идентор	92
Рис. 18. Электромагнитное излучение	96
Рис.19. Спектр поглощения хлорофилла (зависимость поглощения хлорофиллов а и b от длины волны в видимой области света)	98
Рис. 20. Спектр поглощения газообразного метана (CH ₄) (вращательно-колебательная полоса в области l=3,3 мкм)	99
Рис. 21. Спектр ЯМР ¹ H 4-этоксibenзальдегида.	99
Таблица 12. Классификация видов спектроскопии	100
Рис. 22. Эмиссионные спектры Hg и Fe	102
Рис. 23. Схема пламенно-эмиссионного анализа	103
Таблица 13. Преимущества и ограничения ИСП	106
Рис. 24. Схема атомно-абсорбционного анализа	107
Рис. 25 Калибровочный график	108
Таблица 14. Преимущества и ограничения ААС	109
Рис. 26. Схема электронно-зондового микроанализатора	110
Рис. 27. Электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230	111
Таблица 15. Преимущества и ограничения метода локального анализа	112
Рис. 28. Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр PANalytical Epsilon 5	113
Таблица 16. Преимущества и ограничения рентгенофлуоресцентного метода	114

<i>Рис. 29.</i> Современный двулучевой спектрофотометр	118
<i>Рис. 30.</i> Основные элементы спектрофотометра	119
<i>Таблица 17.</i> Преимущества и ограничения метода молекулярной спектроскопии в видимой и УФ-области	120
<i>Рис. 31.</i> Соотношение спектров поглощения и флуоресценции	122
<i>Таблица 18.</i> Преимущество и ограничения метода спектрофлуориметрии	122
<i>Рис. 32.</i> ИК-спектр этанола	123
<i>Таблица 19.</i> Преимущество и ограничения ИК-спектроскопии	124
<i>Рис. 33.</i> КР-спектры стекла и кристалла одинакового состава	126
<i>Таблица 20.</i> Преимущества и ограничения КР-спектроскопии	126
<i>Таблица 21.</i> Преимущества и ограничения ЯМР-спектроскопии	128
<i>Рис. 34.</i> Масс-спектры 2-метилбутана и неопентана	129
<i>Таблица 22.</i> Преимущества и ограничения масс-спектрометрии	130
<i>Таблица 23.</i> Классификация хроматографических методов по разным основаниям	135
<i>Рис. 35.</i> Схема газовой хроматографии	137
<i>Рис. 36.</i> Схема жидкостной хроматографии	140
<i>Рис. 37.</i> Жидкостная хроматография на колонке	140
<i>Рис. 38.</i> Хроматограф для препаративной ВЭЖХ	141
<i>Рис. 39.</i> Хроматограмма разделенной смеси веществ	141
<i>Рис. 40.</i> Тонкослойная хроматография на пластинке с силикагелем	143
<i>Схема 3.</i> Биологические методы	148
<i>Рис. 41.</i> Строение ДНК	150
<i>Рис. 42.</i> Получение запаховых проб	159
<i>Рис. 43.</i> Собака-детектор знакомится с запахом исследуемого объекта	161
<i>Рис. 44.</i> Собаку-детектора проводят вдоль сравнительного ряда объектов	161

Введение

Использование специальных знаний в разных областях науки, техники, искусства или ремесла в форме проведения исследований для решения задач следствия и суда является одной из отличительных черт судебной экспертизы.

Дисциплина «Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований» в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза» входит в базовую часть профессионального цикла и служит основой для изучения таких важных для профессиональной подготовки судебного эксперта дисциплин, как «техничко-криминалистическое исследование документов», «криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий» и других дисциплин специализации.

Подготовка судебных экспертов осуществляется на базе высших учебных заведений юридического профиля. Процесс обучения будущих экспертов не предполагает фундаментальных подходов к изучению естественных и технических наук, поэтому дисциплина «Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований» сосредоточена только на основных принципах, которые лежат в основе современных методов исследования объектов судебной экспертизы, их возможностях и значении для решения экспертных задач.

Цель изучения данной дисциплины — формирование у студентов целостного представления о методологии экспертных исследований, о современных экспертных технологиях, приобретении практических навыков по использованию наиболее распространенных средств экспертного исследования объектов, планированию и постановке экспериментов. Это необходимо не только для решения поставленных перед экспертом задач, но и для правильной организации экспертизы (определения порядка проведения исследования, формы комплексного исследования и др.)

В Курсе лекций приводятся основные понятия, принципы действия и практическое применение в судебно-экспертных исследованиях общеэкспертных и некоторых новых частноэкспертных методов судебной экспертизы. Всеобщий и общенаучные методы познания, используемые в судебно-экспертной деятельности, изучаются в курсе философии и естествознания, а большинство частноэкспертных методов рассматриваются при изучении криминалистических экспертиз.

Для понимания сущности методов приводится информация об основных положениях теории строения вещества, криминалистической метрологии и методах математической обработки результатов исследования.

Рассмотрены основные понятия, классификация и правовые основания применения методов и средств экспертных исследований.

Данная работа — это дополненное и исправленное издание курса лекций «Методы и средства экспертных исследований» (2005).

Отличие предлагаемого Курса лекций — краткое, структурированное и иллюстрированное изложение достаточно сложного материала, что, надеемся, сделает его содержание доступным для студентов юридических вузов.

ЛЕКЦИЯ 1

Понятие, система и правовые основания применения методов и средств экспертных исследований

Судебная экспертиза как самостоятельная отрасль научного знания обладает собственной методологией, основные положения которой будут рассмотрены в данном курсе.

Методология (от «метод» и «логия») – это учение о структуре, логической организации, методах и средствах деятельности; методология науки – учение о принципах построения, формах и способах научного познания¹.

1.1. Понятие метода и средства экспертного исследования

Метод (греч. *methodos* – путь, способ исследования, обучения, изложения) – путь, способ достижения определенных результатов в познании и практике; система правил и приемов подхода к изучению явлений, закономерностей природы, общества, мышления².

В широком смысле «метод – это способ достижения определенных результатов в познании и практике»³. Знание метода имеет огромное практическое значение, т.к. оно ориентирует исследователя, помогая ему наметить путь от неизвестного к известному, от простого к сложному.

«Всякий метод есть единство объективного и субъективного, так как в нем сочетаются познанные объективные закономерности и выработанные на основе знания их приемы исследований и преобразования мира».

¹ Современный энциклопедический словарь. М., 1997. С. 308.

² Кондаков Н.И. Логический словарь-справочник. М., 1975. С. 348.

³ Копнин П.В. Гносеологические и логические основы науки. М., 1974. С. 508.

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»¹. С помощью методов познаются свойства объектов судебной экспертизы.

Понятие методов судебной экспертизы и экспертных исследований имеет две стороны: методы получения научного знания и разрабатываемые на этой основе методы практической деятельности. Деление на методы научных исследований (теоретических и экспериментальных) и методы экспертной деятельности весьма условно, так как и используемые в экспертной практике методы основаны на достижениях науки и техники и также являются научными².

Определены **закономерности создания и применения методов экспертной деятельности**³. Появление новых методов экспертных исследований связано с прогрессом базовых наук, заимствованием методов смежных наук, потребностями экспертной практики.

Ситуационная зависимость выбора и применения метода обусловлена: компетентностью эксперта, его профессиональным опытом, материально-технической базой, условиями исследования, спецификой объекта; любой метод экспертного исследования применяется, как правило, в комплексе с другими, особенно при формировании экспертной методики.

Методы экспертных исследований формируются и основываются: на соответствующих научных методах; характере и свойствах объектов экспертизы; опыте решения практических задач, в том числе алгоритмических правилах, и разработанных самим экспертом приемах изучения объектов судебной экспертизы⁴.

Средство – инструмент реализации методов.

Средство экспертных исследований – это научно-технические средства: техника (приборы, приспособления), применяемая для обнаружения и исследования объектов судебной экспертизы.

¹ Словарь основных терминов судебных экспертиз. М., 1980. С. 43.

² Зитин А. М., Майлис Н. П. Судебная экспертиза: Учебник. М., 2002. С. 32.

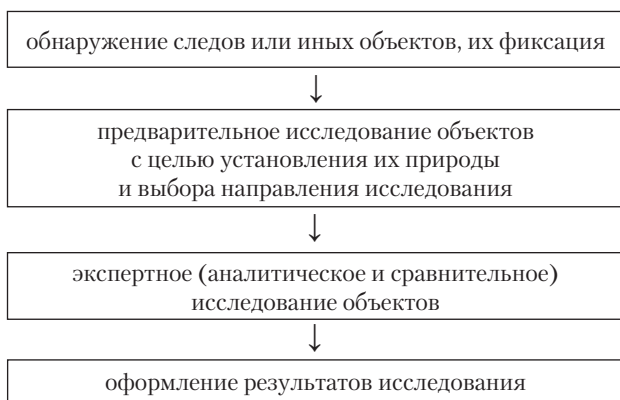
³ Основы судебной экспертизы. Ч. 1. Общая теория. М., 1997. С. 243.

⁴ Энциклопедия судебной экспертизы. М., 1999. С. 252.

К средствам, помимо средств экспертных исследований, относятся средства для научной организации труда эксперта (документирования результатов, оформления заключений).

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

Схема 1. Задачи, решаемые с применением средств и методов экспертных исследований



1.2. Классификация методов и средств экспертных исследований

Классификация методов и средств судебно-экспертных исследований проводилась по разным основаниям. Все разработанные классификации в той или иной мере нашли практическое применение для организации как научных исследований, так и деятельности судебно-экспертных учреждений.

Основной классификацией методов экспертных исследований в настоящее время является **классификация по степени общности и субординации**, которая включает четыре уровня: всеобщий метод, общенаучные, частнонаучные и специальные методы.

1. Всеобщий метод — диалектико-материалистический метод, который пронизывает все уровни и всю структуру методов. Основ-

ными 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.

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 — посылок¹.

Таким образом, индукция и дедукция — это парные, взаимосвязанные способы познания, причем первое — это способ познания от частного к общему, а второе — это способ рассуждения, когда вывод строится от общего к частному².

Анализ и синтез также представляют собой два взаимосвязанных метода.

Анализ — 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.

Любое экспертное исследование начинается с анализа представленных на экспертизу материалов, в процессе исследования проводится анализ выявленных свойств и признаков исследуемых объектов.

¹ Кондаков Н.И. Указ. соч. С. 133.

² Зинин А.М., Майлис Н.П. Указ. соч. С. 38.

Синтез — мысленное соединение частей предмета, расчлененного в процессе анализа, установление взаимодействия и связей частей и познание этого предмета как единого целого¹.

Синтез всех установленных в процессе экспертного исследования фактов приводит экспертов к выводу — ответу на поставленный перед экспертизой вопрос.

Сравнение — сопоставление объектов с целью выявления черт сходства или черт различия между ними (или того и другого вместе)².

Особенное значение сравнение имеет в идентификационных исследованиях. Сравнение допустимо только в отношении однородных понятий, отражающих однородные предметы и явления объективной действительности. При сравнении необходимо использовать лишь признаки, имеющие существенное значение.

Обобщение — логический прием перехода от единичного к общему, от менее общего к более общему знанию³.

При сравнениях, производимых в криминалистических целях, большое значение имеет частота встречаемости признаков. Чем реже они встречаются, тем большее значение имеет результат сравнения.

2. Общенаучные методы (общепознавательные) применяются в экспертизе всех родов на основных стадиях экспертного исследования и делятся на чувственно-рациональные и математические.

К чувственно-рациональным методам относят: наблюдение, измерение, описание, сравнение, эксперимент, моделирование и др. Рассмотрим основные общие методы экспертных исследований.

Наблюдение — метод исследования предметов и явлений объективной действительности в том виде, в каком они существуют и происходят в природе и в обществе в естественных условиях и являются доступными непосредственному восприятию человека.

¹ Кондаков Н.И. Указ. соч. С. 543.

² Философский словарь/Под ред. М.М. Розенталя и П.Ф. Юдина. М., 1963. С. 430.

³ Там же. С. 315.

Научное наблюдение отличается от простого восприятия конкретной целью, планируется по заранее обдуманной процедуре, фиксируется. Не может применяться в отрыве от других методов¹.

Наблюдение при экспертном исследовании используется либо для выявления (обнаружения) микрообъектов или следов на предметах-носителях, либо для установления конкретных свойств и признаков исследуемого объекта.

Описание – фиксирование результатов наблюдений посредством обычного текста, рисунков, цифр, графиков, схем, символов и т. п.

При этом информация обобщается. Описание делится на качественное и количественное, полное и неполное, упорядоченное и неупорядоченное, полное и неполное и др. Описание может осуществляться в устной или письменной форме, в том числе в виде символов, цифр, рисунков и др.

Эксперимент – опытное действие, искусственное систематическое изменение условий наблюдения явления, его связи с другими явлениями².

Отличается от наблюдения активным вмешательством экспериментатора в процессы развития наблюдаемых им явлений.

Моделирование – исследование каких-либо объектов (конкретных или абстрактных) на моделях, то есть на условных образах, схемах или физических конструкциях, аналогичных исследуемому объекту.

Моделью можно назвать любой специально созданный предмет, наделенный признаками вещественных доказательств.

К математическим методам относят: измерение, вычисление, геометрические построения, методы информационно-компьютерных технологий (обработка информации, компьютерное моделирование и т. п.).

Измерение – определение отношения одной (измеряемой) величины к другой, принятой за постоянную (к единице измерения).

¹ Кондаков Н.И. Указ. соч. С. 372.

² Основы судебной экспертизы. Ч. 1. Общая теория. М.: РФЦСЭ, 1997. С. 249.

Полученное в результате измерения число, выражающее такое отношение, называют численным значением измеряемой величины. Различают прямые и косвенные измерения. В последнем случае измеряется не непосредственно измеряемая величина, а некоторая другая, связанная с ней заранее известным соотношением. Измерение органически связано с наблюдением и экспериментом, образуя вместе с ними эмпирическую основу научного познания¹.

Измерения производят при осмотре объектов экспертизы, при проведении экспертных исследований инструментальными аналитическими методами.

Измеренные параметры для получения необходимой информации подвергаются вычислению.

Геометрические построения востребованы при построении схем, моделировании изучаемых процессов.

Методы информационно-компьютерных технологий используются для работы с базами данных, при исследовании следов рук, восстановлении поврежденных объектов и т. п.

3. Частнонаучные (общекспертные) инструментальные методы — это методы, применяющиеся либо в одной конкретной области научного знания, либо в нескольких науках, для изучения морфологических и субстанциональных свойств объектов.

В судебной экспертизе традиционно выделяют несколько классификаций частнонаучных инструментальных методов исследования по разным основаниям (см. табл. 1)².

Таблица 1. Классификация частнонаучных инструментальных методов исследования

Основание деления	Классификация методов
По принципам построения и набору технических средств ²	<i>микроскопические</i> (оптическая и электронная микроскопия); <i>фотографические</i> (запечатлевающая, измерительная, исследовательская); <i>химические</i> (разделения и концентрирования, определение качественного и количественного состава соединений и смесей);

¹ Философская энциклопедия. URL: dic.academic.ru/dic.nsf/enc_philosophy

² Основы судебной экспертизы. Ч. 1. Общая теория. С. 251.

1.2. Классификация методов и средств экспертных исследований

Основание деления	Классификация методов
	<p><i>спектральные</i> (элементного состава, молекулярного состава); <i>хроматографические</i> (газовая, газожидкостная, тонкослойная, жидкостная хроматография); <i>рентгеновские</i> (просвечивающие и дифракционные методы); <i>физико-технические</i> (определение механических, тепловых, электрических, магнитных свойств); <i>математические</i> (мат. логика, теория вероятности, мат. анализ и др.)</p>
По характеру получаемой информации ¹	<p><i>морфологического анализа</i>, т. е. изучение внешнего и внутреннего строения физических тел на макро-, микро- и ультрамикроровнях; <i>анализа состава материалов и веществ</i> (элементного, молекулярного (структурно-группового), фазового, фракционного); <i>анализа структуры вещества</i> (кристаллической структуры объектов, а также структуры данных в судебной компьютерно-технической и судебно-экономических экспертизах); <i>анализа изображения</i> (визуальные и математические методы в сочетании с компьютерными технологиями); <i>анализа отдельных свойств вещества</i> (физических, химических, биологических и др., например, твердость, плотность, показатель преломления, электропроводность, кислотность, цвет и др.).</p>
По воздействию на объект	неразрушающие объект и разрушающие объект
По природе явлений, лежащих в основе метода ²	<p><i>микроскопические методы</i> (световая и электронная микроскопия); <i>атомный спектральный анализ</i> (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный); <i>молекулярный спектральный анализ</i> (спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, люминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса);</p>

Продолжение табл. на с. 18

¹ Россинская Е. Р. Судебная экспертиза в гражданском, арбитражном, административном и уголовном процессе. 3-е изд., перераб. и доп. М., 2011. С. 46.

² Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания / Под ред. В. Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 566.

Основание деления	Классификация методов
	<p><i>масс-спектрометрические методы</i>; масс-спектрометрия электронного удара, масс-спектрометрия химической ионизации и др.</p> <p><i>рентгеноспектральные методы</i> (электронно-зондовый микроанализ и рентгенофлуоресцентный анализ);</p> <p><i>рентгенографические методы</i> (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ);</p> <p><i>разделительные методы</i> (хроматография, капиллярный электрофорез и др.).</p>

Все представленные классификации являются достаточно условными и допускают «пересечение» методов.

4. Специальные методы (монообъектные, частноэкспертные) — это методы, разрабатываемые или приспособляемые для исследования конкретного, единичного объекта или применяемые только в экспертизах данного рода². К специальным методам относятся методы почерковедения, метод ДНК-анализа, ольфакторный метод и др.

Наряду с основной общепринятой классификацией методов судебной экспертизы для организации судебно-экспертной деятельности имеют значения и классификации, построенные по другим основаниям (табл. 2).

Таблица 2. Классификация методов судебной экспертизы по разным основаниям

По источнику происхождения и степени приспособленности к нуждам уголовного судопроизводства	<ul style="list-style-type: none"> • заимствованные из других областей науки и техники и применяемые в не преобразованном виде (спектральные, рентгеновские, хроматографические и др.); • 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, акустического анализа звучащей речи и др.); • разработанные специально для целей расследования и раскрытия преступлений (методы дактилоскопии и почерковедения и др.).
---	--

1.3. Критерии возможности применения методов и средств экспертного исследования

По областям науки, из которых они заимствованы (по источнику происхождения)	<ul style="list-style-type: none">• физические,• химические,• биологические и т. д. Такая классификация достаточно условна, т. к. 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 морфологическим методам, имеющим очень большое значение в экспертных исследованиях.
По решаемым задачам	<ul style="list-style-type: none">• методы обнаружения следов или иных объектов, их фиксация;• методы предварительного исследования объектов с целью установления их природы и выбора направления исследования;• методы аналитического и сравнительного исследования объектов;• методы оформления результатов исследования.
По стадиям экспертного исследования, в которых реализуются методы	<ul style="list-style-type: none">• подготовительной,• аналитической,• экспериментальной,• сравнительной,• синтезирующей. Комплекс методов, определенный для каждой из этих стадий, позволяет решать специфические экспертные задачи, однако это уже будет классификация скорее методик, а не методов ¹ .

1.3. Критерии возможности применения методов и средств экспертного исследования

Возможность использования методов и средств в экспертных исследованиях определяется, прежде всего, общими для научных исследований и практической деятельности принципами: их научностью, безопасностью и эффективностью¹.

Помимо этого, методы экспертных исследований должны отвечать и требованию допустимости, т. е. законности и этичности.

¹ Основы судебной экспертизы. Ч. 1. Общая теория. С. 254.

Основные критерии возможности использования методов и средств в судебно-экспертных исследованиях: научность, безопасность, эффективность, законность и этичность.

Научность метода – его научная обоснованность и достоверность получаемых результатов, их точность и надежность (определяется базовой наукой).

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 – применение метода не должно угрожать жизни и здоровью людей.

Исключаются вредные для здоровья реактивы, излучение и др. в отношении людей как объектов исследования. В то же время для экспертов этот принцип заключается, главным образом, в строгом использовании вредных для здоровья излучений и реактивов.

Эффективность метода – это возможность получения максимального объема информации об объекте при минимальных временных, трудовых и материальных затратах.

Получаемые при этом результаты должны характеризоваться точностью, наглядностью и надежностью¹.

В правоохранительной деятельности, помимо критериев оценки метода, общих для научного исследования и практической деятельности (обоснованность, достоверность получаемых результатов, безопасность и экономичность), существует и специфический критерий – допустимость метода.

Допустимость метода при расследовании и судебном рассмотрении уголовных дел определяется его законностью и этичностью.

¹ Там же.

«Допустимость как принцип применения технических средств и тактических приемов заключается в том, что по своему характеру, содержанию и целенаправленности эти средства и приемы должны полностью соответствовать духу и букве закона, а их применение — требованиям законности»¹.

Законность и этичность метода означает их соответствие букве и духу закона. Законом регламентируются не сами методы и средства, а процессуальные формы их применения.

Данный принцип реализуется в экспертных исследованиях в тех случаях, когда объектом исследования является человек.

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 зависит от его эффективности и определяется:

- объемом выявляемой с использованием данного метода информации и ее значимостью для решения поставленной задачи;

¹ Белкин Р. С. Курс советской криминалистики. М., 1977. Т. 1. С. 219.

- 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, установление 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.

1.4. Правовые основания применения методов и средств экспертных исследований

Правовым основанием применения средств и методов экспертных исследований являются ст. 35 Федерального закона «О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации» № 73-ФЗ «Ограничения в применении методов исследований при производстве судебной экспертизы в отношении живых лиц» и УПК РФ: «При производстве следственных действий могут применяться технические средства и способы обнаружения, фиксации и изъятия следов преступления и вещественных доказательств» (п. 6 ст. 164).

Правовое регулирование судебно-экспертной деятельности основано на определении следующих положений:

- субъекты применения методов и средств экспертных исследований;
- допустимость использования в судебной экспертизе отдельных видов методов и средств;
- порядок применения методов и средств в судебной экспертизе;

- процессуальное оформление применения методов и средств в судебной экспертизе.

Субъект применения методов и средств экспертного исследования — судебный эксперт — процессуальное лицо, наделенное законом правами, обязанностями и ответственностью.

В качестве судебных экспертов могут привлекаться:

- государственные эксперты — сотрудники экспертных подразделений органов внутренних дел, Министерства юстиции, Министерства обороны, Министерства здравоохранения, ФСБ, Следственного комитета (государственные эксперты — аттестованные сотрудники государственных судебно-экспертных учреждений, выполняющие экспертизы в порядке исполнения своих должностных обязанностей);
- негосударственные эксперты — сотрудники негосударственных судебно-экспертных учреждений и частные эксперты;
- лица, обладающие необходимыми для разрешения вопроса экспертизы специальными знаниями.

Допустимость использования в судебной экспертизе отдельных видов методов и средств. Закон не дает перечня средств и методов, поскольку закрепление в законе перечня методов, допустимых при производстве экспертных исследований, неизбежно тормозило бы разработку новых экспертных методик, так как путь законодательного закрепления возможности использования нового метода был бы достаточно долгим. Именно поэтому допустимость методов экспертного исследования определяется в законе, как основной регламентирующий фактор их применения в экспертной деятельности. Критерии допустимости методов были рассмотрены выше. Очевидно, что недопустимо использование научно необоснованных методов, таких, например, как гипноз.

Поскольку любой метод реализуется с помощью средства, то *требование к средствам исследования* — это их точность и воспроизводимость результатов их применения.

Порядок применения методов и средств в судебной экспертизе обусловлен получением максимальной криминалистически значимой информации. Для этого предпочтительно использовать

методы, не разрушающие объект исследования, с тем чтобы была возможность их повторного исследования, а также и непосредственного осмотра в судебном разбирательстве в качестве вещественных доказательств, и методы, позволяющие получать комплексную информацию о свойствах исследуемых объектов.

Процессуальное оформление применения методов и средств в судебной экспертизе. В заключении эксперта должна быть представлена подробная методика исследования объектов с подробным описанием использованных методов, с указанием реактивов и инструментов исследования (их характеристик) и порядка их применения. Фиксируемая с помощью приборов информация в виде спектрограмм, хроматограмм и т. п. прилагается к заключению эксперта в виде приложения и хранится, как правило, в наблюдательном производстве. Это необходимо для оценки достоверности полученных результатов и обеспечения возможности проведения повторного исследования с целью проверки полученных результатов.

1.5. Понятие методики экспертного исследования

Методика экспертного исследования — это программа действий по применению научно обоснованных методов 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.

Встречаются и другие определения понятия экспертной методики, в которых делается акцент на различные стороны этого понятия: «Экспертная методика — это целенаправленное и системное использование совокупности приемов и методов, с наибольшей эффективностью приводящей на практике к решению вопросов определенного рода»¹; «Экспертная методика — это детально регламентированная программа изучения лицом, обладающим спе-

¹ Митричев В. С. Общие положения методики криминалистического идентификационного исследования материалов документов // Тр. ВНИИСЭ. М., 1974. Вып. 9. С. 18.

циальными познаниями, свойств определенных объектов для установления обстоятельств, имеющих доказательственное значение, содержанием которой является применение в определенной последовательности разработанной для этой цели системы методов исследования»¹.

Экспертная методика – это не простая совокупность методов, используемых для решения экспертной задачи, а, прежде всего, система указаний (программа действий), которые могут носить категорический или рекомендательный характер.

Экспертная методика ориентирована не только на исследование объектов экспертизы, но и на решение экспертной задачи, поэтому методика экспертного исследования специфична для каждого рода экспертизы, характеризующегося своими объектами и задачами.



В отличие от метода, позволяющего выявлять различные свойства объектов судебной экспертизы, методика экспертного исследования – это алгоритм решения экспертной задачи.

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

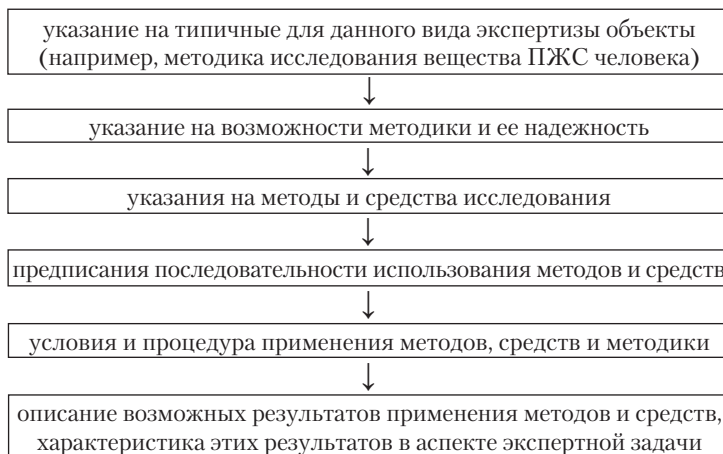
Типовая (стандартная) методика – выражение обобщенного опыта решения типовых экспертных задач, может применяться экспертом практически без какой-либо адаптации, изменения².

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

¹ Мирский Д. Я. Понятие и структура методики экспертного исследования // Пробл. теории суд. экспертизы: Сб. науч. тр. ВНИИСЭ. М., 1980. Вып. 44. С. 26.

² Практическое руководство по производству судебных экспертиз для экспертов и специалистов: Науч.-практич. пособие/Под ред. Т. В. Аверьяновой и В. Ф. Статкуса. М., 2013. С. 359.

Схема 2. Структура типовой экспертной методики¹



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, имея в виду систему стадий этого процесса и ориентировочную программу действий эксперта на каждой из них. При этом речь идет не о производстве экспертизы, а о программе экспертной деятельности в целом² (табл. 3).

Таблица 3. Общая методика (программа) деятельности эксперта при проведении исследования

Стадия	Действия эксперта
Анализ исходных данных	<ul style="list-style-type: none"> ознакомление с вопросами, поставленными на экспертизу, для определения их соответствия компетенции эксперта и однозначности формулировки. осмотр объектов исследования для установления их пригодности и достаточности для решения поставленной задачи

¹ *Зинин А.М., Майлис Н.П.* Судебная экспертиза: Учебник. М.: Право и закон, 2002. С. 47.

² Практическое руководство по производству судебных экспертиз для экспертов и специалистов... С. 359.

1.5. Понятие методики экспертного исследования

Стадия	Действия эксперта
Выдвижение версий	<ul style="list-style-type: none">• на основе анализа поставленных на экспертизу вопросов и представленных объектов выдвигается версия о возможном уровне решения поставленной задачи
Построение или выбор методики	<ul style="list-style-type: none">• для решения типовых экспертных задач выбирается типовая экспертная методика, которая адаптируется к решению конкретной задачи экспертизы, а для решения нестандартных экспертных задач методика формируется экспертом.
Исследование	<p><i>Для экспертного идентификационного исследования:</i></p> <ul style="list-style-type: none">• раздельное исследование идентификационных (индивидуализирующих) признаков объектов,• сравнительное исследование выявленных признаков объектов. <p><i>Для экспертного диагностического исследования:</i></p> <ul style="list-style-type: none">• исследование диагностических признаков, выражающих свойства и состояния объекта — аналогично стадии раздельного идентификационного исследования;• сравнительное исследование выявленных признаков с имеющейся информацией, позволяющей отнести исследуемый объект к заранее установленной группе.
Оценка результатов исследования	<ul style="list-style-type: none">• синтезируется вся полученная в исследовании информация,• дается оценка выявленных признаков с целью установления их значимости для решения экспертной задачи.
Формулирование выводов	<ul style="list-style-type: none">• формулируются выводы, которые в зависимости от результатов экспертного исследования могут быть в категорической, вероятной, альтернативной или условной форме, а также в форме НПВ (не представляется возможным), когда в результате проведенного исследования не удалось ответить на вопрос экспертизы

Актуальной задачей в области каждого рода экспертизы является систематизация (каталогизация) методик по видам и подвидам экспертных исследований в целях обеспечения научно-методического единообразия применяемых методик в разных ведомствах и подразделениях, а также в целях облегчения доступа к ним всех заинтересованных лиц.

ЛЕКЦИЯ 2

Строение вещества

Современные методы экспертных исследований направлены на исследование состава и структуры объектов. Понять принципы, на которых строится исследование с помощью данных методов, оценить их возможности в идентификационных и диагностических исследованиях невозможно без знания основных положений теории строения вещества.

2.1. Понятие вещества, молекулы, атома, химического элемента

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

Молекула — наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию, обладающая его химическими свойствами.

Атом — наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Химический элемент — вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств.

Разница элемента и простого вещества. 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.

2.2. Строение атома

Представление об атомах как о мельчайших неделимых частицах, из которых состоят все вещества, впервые возникло еще до на-

шей эры в трудах древнегреческих философов, но оно было чисто умозрительным, не основанным на опытных данных¹. Только в XVII в. учение об атомах как научная гипотеза стало разрабатываться Декартом, Ньютоном и др. учеными. Впервые М. В. Ломоносов показал, что атом обладает определенными для данного элемента химическими свойствами. В своем труде «Элементы математической химии», изданном в 1741 г.², он писал, что элемент есть часть тела, не состоящая из каких-либо других, меньших тел, и что элементы различны между собой. Термин М. В. Ломоносова «элемент» совпадает с современным понятием атома.

В результате открытия законов электролиза³ было установлено, что атомы в действительности не являются неделимыми частицами, что они содержат электроны.

Электроны – элементарные частицы, обладающие наименьшим отрицательным электрическим зарядом.

В начале XX в. было открыто явление радиоактивности⁴ – способность некоторых атомов испускать более простые частицы, а также способность 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. Резерфордом была предложена ядерная модель атома, в которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него по тем или иным орбитам электронов. Были открыты изотопы.

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

¹ См. подробнее: *Томпсон М.* Философия науки. М.: ФАИР-ПРЕСС, 2003.

² *Ломоносов М. В.* Избранные труды по химии и физике. М., 2013. С. 477.

³ *Фримантл М.* Химия в действии. В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 528 с. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1–5 / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1961–1967. URL: www.airsoft-bit.ru/pervichnyepokozateli-opasnosti/348-sovetskaya-encyclopedia-knunyanc-1-5-tom.

⁴ *Сивухин Д. В.* Общий курс физики: Учебное пособие для вузов. В 5 т. Т. V. Атомная и ядерная физика. М.: Физматлит, 2011.

Такие атомы обладают практически одинаковым строением электронной оболочки и принадлежат одному химическому элементу периодической системы. Это нашло позднее свое объяснение. Было установлено, что атомные ядра состоят из протонов и нейтронов.

Протоны – положительно заряженные частицы

Нейтроны – незаряженные частицы, по массе почти одинаковы с протоном.

Протоны и нейтроны обозначают общим термином – *нуклоны*. Изотопы содержат одинаковое количество протонов, но различаются по содержанию нейтронов.

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г., когда атом еще считался неделимой частицей. Он гласил: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов»¹.

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 составленной периодической таблице элементов Д. И. Менделеев в трех случаях отступил от принципа расположения элементов по возрастанию атомных весов: аргон (ат. вес 39,948) впереди калия (39,098); кобальт (58,9332) впереди никеля (58,71) и теллур (127,60) впереди йода (126,9045). Он отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов.

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

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 111.

Ядерная модель атома, предложенная Э. Резерфордом, была крупным шагом в познании строения атома. Однако она не могла объяснить устойчивости атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать энергию в виде световых волн, при этом терять часть своей энергии. Это, следовательно, должно было привести к нарушению между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. При этом электрон для восстановления должен перемещаться ближе к ядру, постепенно «упасть» на ядро, и атом должен прекратить свое существование. Реально этого не происходит. Объяснение этих противоречий и дальнейшее развитие теории строения атома произошло на основании открытия квантовой теории света.

Макс Планк экспериментально показал, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т.е. отдельными порциями — квантами. 14 декабря 1900 г. Планк доложил Берлинскому физическому обществу о своей гипотезе и новой формуле излучения. Введенная Планком гипотеза ознаменовала рождение квантовой теории¹.

В 1896 г. Планк установил на основе эксперимента закон теплового излучения нагретого тела. При этом он столкнулся с тем, что излучение имеет прерывный характер. Планк смог обосновать свой закон лишь с помощью предположения, что энергия колебания атомов не произвольная, а может принимать лишь ряд вполне определенных значений. Оказалось, что прерывность присуща любому излучению, что свет состоит из отдельных порций (квантов) энергии. Планк установил, что свет с частотой колебания должен испускаться и поглощаться порциями, причем энергия каждой такой порции равна частоте колебания умноженной на специальную константу, получившую название постоянной Планка. В 1906 г. вышла монография Планка «Лекции по теории теплового излучения».

На основании этой теории Нильс Бор в 1913 г. в своей статье «On the Constitution of Atoms and Molecules» сформулировал основные постулаты, объясняющие *строение электронной оболочки атомов*².

¹ URL: www.hrono.ru/biograf/bio_p/planck_max.php

² Bohr N. On the Constitution of Atoms and Molecules. Philos. Mag. 26. 1913. № 1.

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

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.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n , значение которого принято называть *энергетическим уровнем электрона*, и выражается целыми числами 1, 2, 3 и т. д. При $n=1$ электрон находится на первом энергетическом уровне и т. д. Главное квантовое число определяет *размеры электронного облака*.

Форма электронного облака определяет орбитальное квантовое число l , которое может принимать численные значения от 0 до $(n-1)$. Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть *энергетическими подуровнями*. Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно, s-электронами, p-электронами, d-электронами и f-электронами. Состояние электрона записывают как, например, 2d ($n=2, l=2$).

Ориентация электронного облака в пространстве определяется значением магнитного квантового числа m , принимающего любые целочисленные значения (как положительные, так и отрицательные) от $+l$ до $-l$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название *атомной электронной орбитали*.

Существует и еще одно квантовое число, не связанное с движением электрона вокруг ядра, а характеризует вращение электрона вокруг своей оси — спин, обозначается s и может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Таким образом, положение электрона в атоме характеризуется квантовыми числами (*табл. 4*).

Таблица 4. Квантовые числа электрона

Квантовое число	Обозначение	Численные значения	Определяет
Главное квантовое число <i>Энергетический уровень электрона</i>	n	целые числа 1, 2, 3, ...	размеры электронного облака
Орбитальное квантовое число <i>Энергетический подуровень</i>	l	численные значения от 0 до (n-1): 0 (s-электроны), 1 (p-электроны), 2 (d-электроны), 3 (f-электроны)	форму электронного облака
Магнитное квантовое число	m	любые целочисленные значения (как положительные, так и отрицательные) от + l до - l.	ориентацию электронного облака в пространстве
Квантовое число спин	s	может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$	характеризует вращение электрона вокруг своей оси

2.3. Строение молекул

М. В. Ломоносов впервые в работе «Элементы математической химии» (1741 г.) определил, что все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы), указал на различие между атомами и молекулами, рассматривая молекулы как мельчайшие частицы вещества, обладающие тем же составом, что и вещество в целом¹.

В конце XVIII — 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. Это позволило характеризовать со-

¹ Ломоносов М. В. Избранные труды по химии и физике. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 477.

став веществ их атомным составом и химическими формулами. Понятие «молекула» получило признание только в 1860 г., когда на Международном съезде химиков было принято решение различать понятия «атом» и «молекула».

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

Атомы соединяются в молекулы, образуя **химические связи**, которые образуются в большинстве случаев путем той или иной перегруппировки электронов, содержащихся во взаимодействующих атомах. Важнейшими формами таких перегруппировок являются:

- **ионная связь** → передача электронов от одного атома к другому. Один из взаимодействующих атомов передает другому (или другим) один или большее число электронов, в результате чего атомы превращаются в ионы и эти ионы, притягиваясь друг к другу за счет противоположного знака их зарядов, образуют молекулу (или кристалл);
- **ковалентная связь** → смещение электронов в направлении к одному из атомов, при этом образуются электронные пары, общие для взаимодействующих атомов и связывающие их между собой. Если эта пара принадлежит атомам в одинаковой степени, то образуется неполярная ковалентная связь, если смещена к одному из атомов – то полярная ковалентная связь. Ковалентная связь характерна для органических соединений.

Ионы – электрически заряженные частицы, возникающие при потере или приобретении электронов атомами или группами химически связанных атомов.

Положительно заряженные ионы (после отрыва электрона) называют **катионами**, отрицательно заряженные (приобретшие электрон) – **анионами**.

В 1861 г. А. М. Бутлеров создал **теорию химического строения органических соединений**, заключающуюся в следующем.

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

2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью. Валентность — понятие очень сложное. Наиболее общим можно считать следующее определение:

Валентность элементов — это способность его атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях

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 свойствами¹.

2.4. Строение вещества

Вещества бывают *простые* из элемента одного вида (например, водород H_2 , железо Fe и т. д.) и *сложные* из разных элементов (например, вода H_2O , кислоты HCl, H_2SO_4 и др.)

По агрегатному состоянию вещества делятся на твердые, жидкие и газообразные.

Агрегатное состояние вещества — состояние одного и того же вещества в определенном интервале температур и давлений, характеризующееся определенными, неизменными в пределах указанных интервалов, качественными свойствами: способностью или неспособностью сохранять объём и форму, наличием или отсутствием дальнего (твёрдое тело) и ближнего порядка (жидкость) и другими свойствами².

¹ См. подробнее: Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2008; Минкин В.И., Симкин Б.Я., Минаев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-н/Д.: Феникс, 1997; Картмелл Э, Фулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.

² URL: ru.wikipedia.org/wiki/

Существует и четвертое особое состояние вещества — плазма.

Плазма — это ионизованный газ, который образуется при электрических разрядах в газах, при нагреве газа до температуры, достаточно высокой для протекания термической ионизации. Плазма — наиболее распространенное состояние вещества в космосе: Солнце, горячие звезды и некоторые межзвездные облака состоят из плазмы¹.

В качестве материальных носителей криминалистически значимой информации, как правило, выступают объекты в твердом или жидком агрегатном состоянии.

Твердые вещества имеют кристаллическую (наиболее изученную) и (или) аморфную формы.

Кристаллическая форма характеризуется точной четкой температурой перехода вещества в жидкое состояние (температурой плавления) и определенной геометрической формой кристаллов. Частицы, образующие кристалл (ионы — разноименно заряженные 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. Между частицами в кристалле, помимо ионных и ковалентных, существуют металлическая и межмолекулярная связи.

Металлическая связь характерна для кристаллов типичных металлов. Металлы имеют слабо связанные электроны, которые переходят от одного атома к другому, не связываясь с ними, их называют электронным газом. В отличие от ковалентной связи, такая связь не обладает ни направленностью, ни насыщенностью. Эта связь очень прочная, что и определяет свойства металлов — твердость, высокие температуры плавления и др.

Межмолекулярная связь образована силами межмолекулярного притяжения молекул с ковалентными связями. Это очень слабая связь и вещества с этой связью характеризуются низкими температурами плавления (лед) и летучестью и в обычных условиях находятся в жидком или газообразном состоянии.

Аморфная форма — состояние твердого вещества, в котором в отличие от кристаллического состояния, молекулы расположены

¹ Политехнический словарь/Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 360.

беспорядочно, и вещество изотропно, то есть имеет одинаковые физические свойства по всем направлениям, кроме того, отсутствует четко выраженная температура плавления (не точка плавления, а некоторый интервал температур).

Аморфные тела бывают природные (янтарь, смола) и искусственные (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 в конденсированном агрегатном состоянии, промежуточном между твердым и газообразным.

Внутреннее строение жидкостей значительно сложнее внутреннего строения твердых тел. В жидкостях расстояние между молекулами — порядка размеров самих молекул ($\sim 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$). И силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны.

Когда молекулы жидкости обладают полярностью, то кроме взаимного притяжения между ними, свойственного и неполярным молекулам, появляется и взаимодействие между различными частями молекул, несущими электрический заряд. Положение, при котором молекулы притягиваются за счет разноименных зарядов, наиболее устойчиво и способствует образованию комплексов из двух и более молекул. Это явление называют ассоциацией (например, вода).

По природе и составу все вещества делятся на неорганические и органические.

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

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

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 синтезируемых в лаборатори-

ях. На их долю приходится подавляющая часть массы растительных и животных организмов.

Специфика органических соединений, прежде всего, в строении атома углерода и природе химических связей. Все органические соединения содержат помимо углерода водород, кроме того, могут содержать кислород, азот, серу, галогены и металлы.

Основные отличия органических и неорганических веществ представлены в *таблице 5*.

Таблица 5. Специфика органических и неорганических соединений

Органические соединения	Неорганические соединения
Молекулы всех органических соединений содержат несколько (иногда большое число) углеродных атомов, обладают изомерией	Молекулы неорганических соединений содержат углерод только в виде карбидов, угольной кислоты, карбонатов, оксидов углерода и цианидов.
Элементный состав органических соединений достаточно ограничен и представлен в основном углеродом и водородом. В них также может содержаться кислород, азот, фосфор, сера, металлы. В то же время в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом периодической системы (кроме инертных газов), тогда как ни один другой элемент не обладает такой способностью	Элементный состав неорганических соединений может включать все элементы таблицы Д. Менделеева.
Характерна ковалентная связь	Характерна ионная связь
Органические соединения обладают пространственной изомерией, поскольку могут иметь «углеродный скелет», т. е. цепочки из атомов углерода, к которым присоединены функциональные группы	
При незначительных внешних воздействиях (небольшом нагревании) многие органические вещества изменяются	Неорганические соединения в большинстве достаточно устойчивы к внешним воздействиям
Все органические соединения горят	Большинство неорганических соединений не обладают горючестью

Органические соединения по своему строению делятся на классы: алифатические, ароматические, гетероциклические; предельные и 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). Такие вещества обладают свойством пластичности. Как правило, высокомолекулярные соединения имеют органическую или элементоорганическую природу.

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

2.5. Состав и структура вещества

Главными информативными признаками веществ и материалов как объектов экспертного исследования является их состав и структура, определяемые с помощью современных аналитических методов.

Состав вещества

Молекулярный состав — качественное и количественное содержание индивидуальных химических соединений, присутствующих в исследуемом веществе или материале.

Молекулярный состав индивидуального соединения — содержание в молекуле структурных фрагментов, порядок их связывания и пространственное расположение¹.

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 599–601.

Структурно-групповой состав — наличие в молекулах, составляющих исследуемые материал или вещество, структурных фрагментов, определяющих, как правило, класс химических соединений.

Понятие используется при невозможности установления молекулярного состава индивидуального соединения.

Фазовый состав — качественное и количественное содержание фаз в исследуемом объекте.

Фаза — гомогенная (от греч. *homogenes* однородная система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков, и между частями системы нет поверхностей раздела) часть гетерогенной системы (от греч. *heterogenes* разнородный — состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела). Фаза — более общее понятие, чем индивидуальное вещество (вещество может существовать в виде различных фаз — агрегатных состояний, а фаза может содержать несколько химических соединений в растворе). Гомогенный объект представляет одну фазу (отсутствует внутренняя граница раздела), но может содержать несколько химических соединений; гетерогенный объект содержит как минимум две фазы (вода и хлороформ не смешиваются и образуют две фазы).

Во многих случаях одно вещество может существовать в виде различных фаз, например, агрегатных состояний (вода в равновесии со льдом и паром — трехфазная система), полиморфных модификаций (полиморфизм — способность некоторых твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами. Такие формы называют полиморфными модификациями. Примеры — алмаз и графит отличаются упаковкой молекул).

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

Структура вещества

Структура вещества — строение (пространственное расположение) входящих в вещество частиц (молекул, атомов)

С точки зрения системного подхода под структурой подразумевают упорядоченную связь и взаимодействие между элементами системы, благодаря которой возникают новые целостные ее свойства.

Пространственная структура расположения атомов в молекуле, особенно в органической химии, определяет свойства веществ. Например, формула C_2H_6O отвечает двум различным веществам: диметилловый эфир CH_3OCH_3 , этиловый спирт C_2H_5OH .

Кроме того, существуют пространственные изомеры (геометрические изомеры, стереоизомеры), которые при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле.

Пространственными изомерами являются оптические (зеркальные) и цис-транс-изомеры. Например, пространственными изомерами может обладать бутен-2, существующий в природе в виде цис- и транс-бутенов-2 (рис. 1)¹:

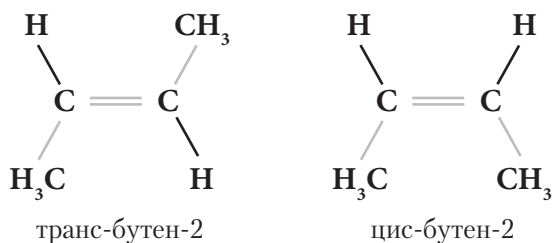
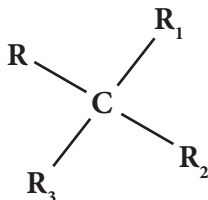


Рис. 1. Пространственные цис- и транс- изомеры бутена-2

Пространственная изомерия появляется, в частности, тогда, когда углерод имеет четыре разных заместителя (рис. 2)²:

Рис. 2. Пространственная оптическая изомерия



¹ URL: ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/org/uchpos/text/1_3_2_2.html

² Там же.

Если поменять местами любые два из них, получается другой пространственный изомер того же состава. Физико-химические свойства таких изомеров существенно различаются. Соединения такого типа отличаются способностью вращать плоскость пропускаемого через раствор таких соединений поляризованного света на определенную величину. При этом один изомер вращает плоскость поляризованного света в одном направлении, а его изомер — в противоположном. Вследствие таких оптических эффектов этот вид изомерии называют оптической изомерией.

Внутренняя структура твердого тела — строение входящих в него частиц (атомов, молекул), имеющиеся в нем структурные дефекты и микровключения.

Кристаллическая структура — расположение атомов, ионов, молекул в кристалле. Кристалл с определенной химической формулой имеет присущую ему кристаллическую структуру, обладающую трёхмерной периодичностью — кристаллической решеткой (рис. 3)¹.

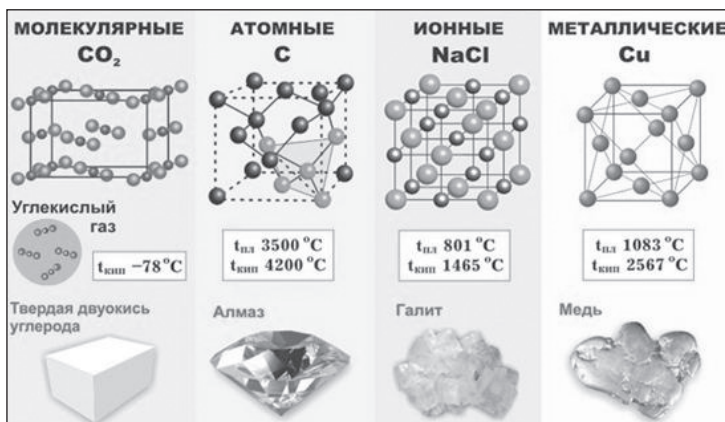


Рис. 3. Виды кристаллической структуры

¹ URL: www.google.ru/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fedu.dvgups.ru%2FMETDO%2FENF%2FHIMI%2FHIMI%2FMETHOD%2FUP%2Fframe%2F8.files%2Fimage008.jpg&imgrefurl=http%3A%2F%2Fedu.dvgups.ru%2FMETDO%2FENF%2FHIMI%2FHIMI%2FMETHOD%2FUP%2Fframe%2F8.htm&docid=qCBrQZbUbhw6qM&tbnid=JXgvPhTgOUYm4M%3A&w=548&h=314&ei=0BGUVJ-wMOX_ywOG-oGYCA&ved=0CAIQxiAA&iact=c

ЛЕКЦИЯ 3

Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования

3.1. Основные положения и понятия криминалистической метрологии

Исследование любого объекта 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. Рассмотрим некоторые общие положения этапа «измерения» и методы обработки результатов измерения.

Метрология (от греч. metron — мера и logos — слово, учение) — это наука об измерениях, методах и средствах достижения их единства и способах достижения требуемой точности¹.

Основные задачи метрологии:

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

Криминалистическая метрология — это отрасль криминалистических знаний о применении методов, средств и приемов метрологии в криминалистике².

¹ Политехнический словарь/Под ред. И. И. Артоболевского. С. 287; ГОСТ 16263–70 «Метрология. Термины и определения».

² Анчабадзе Н. А. и др. Методы и средства экспертных исследований. Волгоград, 2001. С. 12.

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

Метрология тесно связана со стандартизацией, сертификацией, паспортизацией и поверкой технических средств.

Стандартизация (от англ. standart — норма, образец, мерило) — установление в государственном масштабе единых норм и требований, предъявляемых к материалам, изделиям, методам и методикам, приборам, производственным процессам и т. д.

Частные случаи применения стандартизации — это установление: единиц величин; терминов и обозначений; требований к продукции и производственным процессам; требований, обеспечивающих безопасность людей и сохранность материальных ценностей.

Наиболее распространенным и эффективным методом стандартизации является унификация.

Унификация (лат. — unus — один, facto-делаю) — рациональное сокращение числа объектов одинакового функционального назначения.

Другим методом стандартизации является типизация.

Типизация (от греч. typos — образец, отпечаток формы) — установление типовых конструкций, методик и др. на основе общих характеристик для ряда изделий, методик и др.

Основным результатом стандартизации является установление стандарта.

Стандарт (англ. standard — норма, образец, мерило) 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.

Вопросами стандартизации в нашей стране занимается Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) при Министерстве промышленности и торговли Российской Федерации, образованное в 2004 г., в полномочия

которого входят организация, координация и управление работами по стандартизации, метрологии и сертификации в Российской Федерации и представление ее интересов за рубежом.

Контроль за техническими средствами невозможен без паспортизации их после изготовления.

Паспортизация — это обеспечение технического средства или методики паспортом, содержащим основные сведения о данном техническом средстве или методе 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 — определение метрологическими организациями погрешности средств измерений и установление их пригодности.

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

Юстировка (от нем. justiren — выверять, контролировать) — совокупность операций по доведению погрешностей средств измерений до значений, соответствующих техническим требованиям.

Актуальной задачей в области каждого рода экспертизы является систематизация (каталогизация) методик по видам и подвидам экспертных исследований в целях обеспечения научно-методического единообразия применяемых методик в разных ведомствах и подразделениях, а также в целях облегчения доступа к ним всех заинтересованных лиц. 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.

3.2. Типы ошибок измерения

Измерение какой-либо физической величины — операция, в результате которой мы узнаем, во сколько раз измеряемая величина больше или меньше соответствующей величины, принятой за единицу¹.

¹ *Зайдель А.Н.* Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. С. 4.

!!! Следует помнить, что никакое измерение не может быть выполнено абсолютно точно, поскольку измерения проводят с помощью измерительных приборов, которые тоже имеют ошибку по сравнению с эталонами.

Очевидно, что, измеряя с помощью такого инструмента некоторую величину, мы не можем сделать ошибку меньше, чем та, что определяется погрешностью измерительного устройства.

Если есть линейка, про которую известно, что ее длина определена с точностью до 0,1% (т. е. с точностью 1 мм при метровой длине), то применяя ее, нельзя пытаться измерить длину с точностью до 0,01%. Это очевидное положение иногда забывают. Итак, в результате измерений мы всегда получаем нужную величину с некоторой погрешностью (ошибкой).

Погрешности средств измерений — отклонения метрологических свойств или параметров средств измерений от номинальных, влияющие на погрешности результатов измерений (создающие так называемые инструментальные ошибки измерений).

Погрешность результата измерения — отклонение результата измерения от действительного (истинного) значения измеряемой величины.

В задачу измерений входит не только нахождение самой величины, но также и оценка допущенной при измерении погрешности.

Абсолютные и относительные ошибки измерения. Указание абсолютной ошибки измерения мало что говорит о действительной точности, если не сопоставить величину ошибки с самой измеряемой величиной и получить, таким образом, относительную ошибку измерения. Так, например, абсолютная ошибка, равная 10 см при измерении 1 м, свидетельствует о низкой точности измерения, а при измерении с этой же ошибкой расстояния между городами можно говорить даже об излишней точности измерения.

Систематические, случайные ошибки измерения и промахи.

Промахи — очень грубые ошибки, связанные, как правило, с невнимательностью исследователя. Например, вместо величины 23,83 записывают значение 28,83 и т. д. Такие ошибки сложно выявить.

Установить их возможно только при измерении другими методами или другим человеком.

Систематические ошибки:

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 0, а на 20 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 очень 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 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 вероятности¹.

3.3. Основные положения теории вероятности

Если возможно только два события, то **вероятностью благоприятного события называется** отношение возможного числа благоприятных событий к полному числу событий, которое включает в себя как число благоприятных событий (n), так и неблагоприятных (m), и записывается:

$$P(n) = n/n + m \quad (1).$$

¹ См. подробнее: *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. М., 2003; *Кремер Н.Ш.* Теория вероятностей и математическая статистика: Учебник. М., 2010.

Вероятность неблагоприятного события:

$$P(m) = m/n + m(2), \text{ из (1) и (2) получаем}$$

$$P(n) + P(m) = 1$$

Если при N испытаниях (вынимают шары из кучи белых и черных) вынимают K белых шаров, то K/N , называется **частотой появления** белого шара.

Закон больших чисел — основной закон теории вероятности — утверждает, что при достаточно большом числе испытаний N частота появления события как угодно мало отличается от вероятности этого события, если

$$P(m) = m/m + n,$$

где n и m — неизвестные, то всегда можно выбрать достаточно большое N , чтобы выполнить соотношение:

$$|P(m) - K/N| < \varepsilon,$$

где ε — как угодно малое положительное число, отличное от 0.

Это соотношение дает возможность устанавливать опытным путем с достаточно хорошим приближением вероятность неизвестного нам случайного события.

Какова должна быть вероятность события, чтобы его можно было считать достоверным? Ответ на этот вопрос носит в значительной мере субъективный характер и зависит от важности ожидаемого события. Например, известно, что 5% назначенных концертов отменяется, но мы все же идем на концерт, будучи в общем уверены, что он состоится, хотя вероятность этого всего 95%. Однако, если бы в 5% полетов терпели аварию пассажирские самолеты, то вряд ли бы мы стали пользоваться воздушным транспортом¹.

Достоверными можно назвать события, вероятность которых отличается от единицы на 10^{-6} – 10^{-7} , а **практически невозможными** — те события, вероятность которых меньше 10^{-6} – 10^{-7} (такова, например вероятность стать жертвой транспортной катастрофы на улице большого города).

При измерении физических величин, когда основную роль играют *случайные ошибки*, все оценки точности измерения можно сделать только с некоторой долей вероятности.

¹ Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. С. 30.

Чтобы выявить случайную ошибку, нужно сделать несколько повторных измерений. Если они отличаются, то мы имеем дело с ситуацией, когда случайные ошибки играют существенную роль.

3.4. Оценка величины случайной ошибки¹

Для оценки величины случайной ошибки существует несколько способов. Наиболее распространенная *оценка с помощью стандартной*

или *среднеквадратичной ошибки*:
$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}},$$

где \bar{x} — среднее значение измеряемой величины,

x_i — текущее значение измеряемой величины,

n — число измерений.

Дисперсией случайной величины называют величину $D = \delta^2$.

Относительная величина средней квадратичной ошибки в процентах носит название *коэффициент вариации*: $\omega = \delta/x \cdot 100\%$.

Реже используют среднеарифметическую ошибку:

$$\varsigma = \frac{\sum_1^n |\bar{x} - x_i|}{n}.$$

Вероятность α называют *доверительной вероятностью* или *коэффициентом надежности*.

$$P(\bar{x} - \Delta x < x < \bar{x} + \Delta x) = \alpha \quad (1),$$

где x — истинное значение измеряемой величины,

Δx — погрешность измеряемой величины,

\bar{x} — среднеарифметическое значение,

α — вероятность того, что результат измерений отличается от истинного значения на величину, не большую, чем Δx .

¹ Гнеденко Б.В., Хинчин А.Я. Элементарное введение в теорию вероятностей. М.: Наука, 1982. С. 87.

Интервал значений $x - \Delta x$ и $x + \Delta x$ называют *доверительный интервал*.

Выражение (1) означает, что с вероятностью, равной α , результат измерений не выходит за пределы доверительного интервала.

Таким образом, мы пришли к очень важному выводу: 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 $0,999$.

Удобство применения среднеквадратичной ошибки в качестве основного численного выражения погрешности наблюдения в том, что этой величине соответствует вполне определенная доверительная вероятность $\alpha=0,68$; удвоенной среднеквадратичной ошибке (2δ) — доверительная вероятность $\alpha=0,95$, а утроенной (3δ) — $\alpha=0,997$.

Для других значений ошибки доверительную вероятность определяют по таблице для доверительного интервала, выраженного в долях среднеквадратичной ошибки: $\epsilon = \Delta x / \delta_x$.

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

$$\delta = 1,25\zeta \quad \zeta = 0,8\delta.$$

При малом числе измерений среднеарифметическую ошибку правильнее вычислять по формуле:

$$\zeta = \frac{\sum_1^n |\bar{x} - x_i|}{\sqrt{n(n-1)}}.$$

Чтобы определить, насколько отклоняется от истинного значения среднеарифметическое значение x при малом числе измерений, надо вместо ϵ подсчитать коэффициент Стьюдента:

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

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

Пример. Число измерений $n = 5$, среднеарифметическое значение $\bar{x} = 31,2$, среднеквадратичная ошибка $\delta = 0,24$. Определить вероятность того, что истинное значение отличается от найденного не более, чем на $t = \frac{0,2\sqrt{5}}{0,24} = 1,86$. $31,0 < x < 31,4$.

Вычисляем $t = 1,86$,

находим по таблице $n=5 \quad t=1,5 \quad \alpha=0,8$
 $n=5 \quad t=2,1 \quad \alpha=0,9$

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

4.1. Принципы световой микроскопии

Внешнее и внутреннее строение объектов экспертизы исследуется в судебной экспертизе, как правило, методами микроскопии.

Микроскопия — это изучение объектов с помощью микроскопа.

Методы микроскопии могут быть качественными, то есть давать информацию об особенностях строения поверхности, цвете и состоянии наблюдаемого объекта, или количественными, то есть методами измерения размера микрочастиц, дефектов поверхности и др. По принципу увеличения изображения, возможностям и целям использования выделяют методы световой (оптической) микроскопии и электронной микроскопии.

Наиболее распространенными методами анализа внешнего строения 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. Сравнительно недавно были разработаны методы, позволяющие на основании взаимодействия света с веществом определять такие параметры, как коэффициент преломления, масса и химический состав мелких объектов.

Микроскоп (от греч. *micros* — малый, *skopeo* — смотрю) — оптический прибор для наблюдения изображения предметов, невидимых невооруженным глазом (рис. 4¹).

¹ URL: kurs.znate.ru/docs/index-151704.html

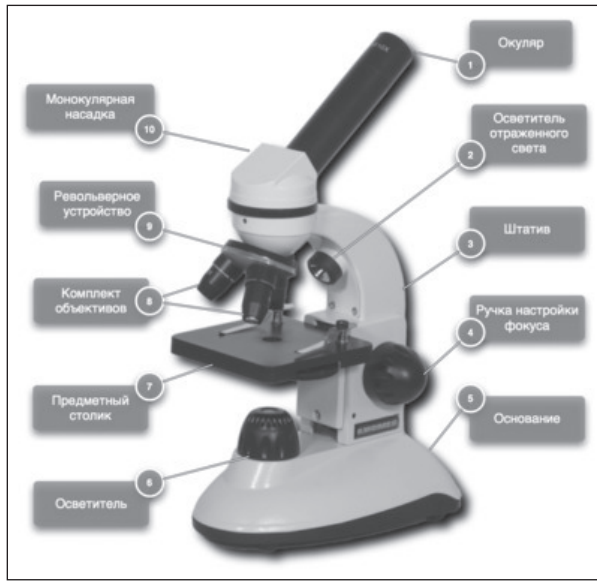


Рис. 4. Микроскоп Биомед 2

При микроскопическом исследовании объект помещают на предметный столик микроскопа, над которым располагается устройство с вмонтированными линзами объектива и тубус — трубка с окулярами. Наблюдаемый объект освещается с помощью системы, состоящей из лампы (источника света), наклонного зеркала и линзы. Объектив собирает лучи, рассеянные объектом и образует увеличенное изображение объекта, которое можно увидеть с помощью окуляра.

Основная цель микроскопии — это получение хорошего изображения, то есть достижение оптимального увеличения, разрешения и контраста.

Увеличение светового микроскопа есть двухстадийный процесс.

Во-первых, увеличенное действительное изображение препарата создается объективом. Математически увеличение есть отношение размеров изображения к размерам препарата. Это первичное увеличение, которое часто бывает выгравировано на объективе. Создаваемое объективом изображение оказывается в микроскопе внутри окуляра и является перевернутым.

Во-вторых, 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.

Следует подчеркнуть, что видимое в микроскопе изображение — это только репродукция образца, то есть мы в действительности видим увеличенное изображение образца, но не сам образец. Это увеличенное изображение образуется за счет взаимодействия с объектом видимых, ультрафиолетовых и инфракрасных лучей.

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

Все виды взаимодействия света с веществом могут быть разделены на семь категорий: преломление, отражение, поглощение, пропускание, флуоресценция, поляризация и дифракция.

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

Отношение скорости света в вакууме к его скорости в стекле называется *коэффициентом преломления* (n) стекла. Во всех системах линз микроскопов свойство преломления используется для фокусировки света и корректировки аберраций (отклонение лучей) в линзах, а также для того, чтобы передать увеличенное изображение препарата в глаз. Коэффициент 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 окажутся ближе к линзе (для них фокусное расстояние ко-

роче), чем красные (их фокусное расстояние длиннее). Расстояние между этими фокусами есть величина *хроматической аберрации* (рис. 5¹).

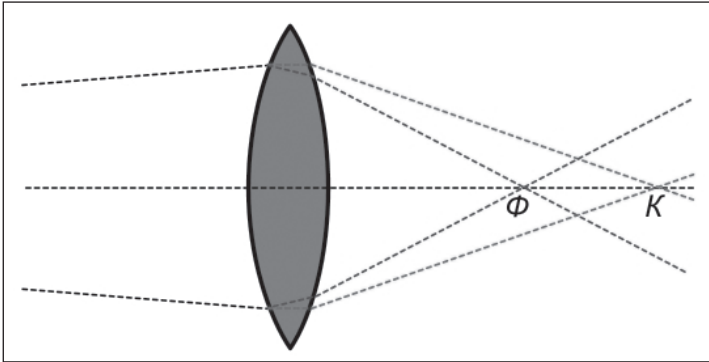


Рис. 5. Хроматическая аберрация линз

Зависимость абсолютного показателя преломления света в веществе от длины волны называется *дисперсией* и является характеристикой материала линзы (рис. 6).



Рис. 6. Дисперсия света

Стекла с различной дисперсией используются для коррекции аберраций в системах линз. Явление дисперсии можно использовать для исследования некоторых образцов, например, для выявления в препаратах волокон асбеста. Чтобы избежать влияния границы стекло — воздух используют иммерсионное масло, имеющее тот же показатель преломления, что и стекло.

¹ URL: photof.ru/wiki/aberraciya/

Отражение, поглощение и пропускание. При падении излучения на тело часть света отражается, а другая проходит внутрь среды. В среде часть излучения может поглотиться или рассеяться (при наличии в ней неоднородностей), а остальная часть пройти через неё.

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, то есть 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.

Флуоресценция (фосфоресценция). 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.

Поляризация. Световые лучи представляют собой электромагнитные волны, колебания которых происходят в направлении, перпендикулярном направлению луча. Статистически, нормальный свет имеет колебания во всех направлениях, перпендикулярных оси луча. Некоторые вещества пропускают (поглощают) свет по-разному, 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 (*рис. 7¹*).

¹ URL: www.3d-move.ru/article/read/o-polarizacii-i-2d-ochkah

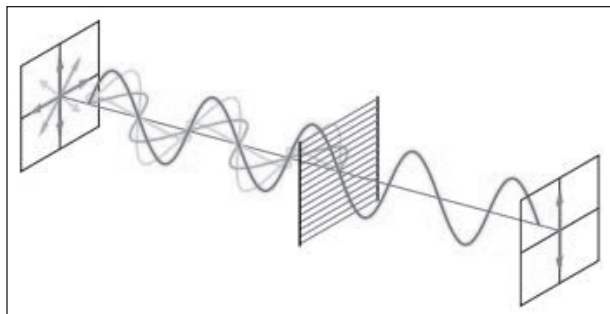


Рис. 7. Поляризация света

Вводя такое вещество в микроскоп между источником света и препаратом, исследователь получает возможность наблюдать, как влияет его препарат на плоскополяризованный свет. Вращая поляризатор или препарат, чтобы выяснить, зависит ли эффект от их расположения, можно установить, обладает ли препарат дихроизмом. Показатель преломления некоторых материалов зависит от направления поляризации света, проходящего через образец. Такие материалы на самом деле имеют два показателя преломления и называются двулучепреломляющими. Помещая образец на столик микроскопа между двумя поляридами, расположенными под прямым углом друг к другу (скрещенные поляриды), и вращая препарат, можно обнаружить двойное лучепреломление и получить информацию об очень тонких особенностях исследуемого образца.

Дифракция (от лат. diffractus — разломанный) — огибание волнами встречных препятствий, то есть отклонение от законов геометрической оптики.

Это отклонение от прямолинейного распространения света при прохождении вблизи препятствий, на резких неоднородностях среды (границы прозрачных и непрозрачных тел, малые отверстия). Дифракция происходит всегда, когда волны распространяются в неоднородной среде. (рис. 8¹).

¹ URL: www.google.ru/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAcQjRw&url=http%3A%2F%2Fkk.convdocs.org%2Fdocs%2Findex-272647.html&ei=02CUVPSvLifMyAOZxYGoDA&bvm=bv.82001339,d.bGQ&psig=AFQjCNH29Yu9Txqpyt00-s0_jRZotKNyag&ust=1419096444096949

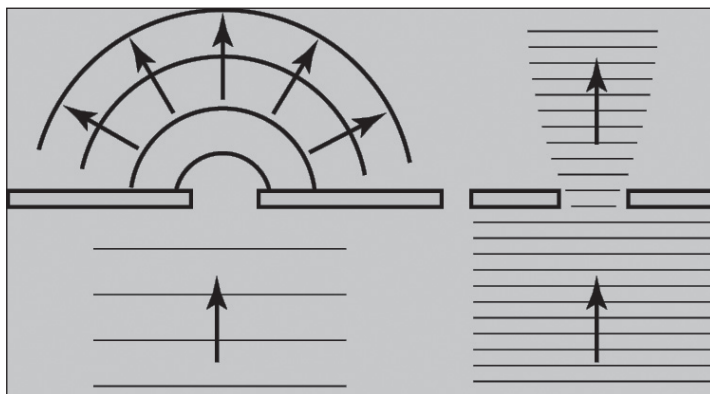


Рис. 8. Дифракция света

Дифракция явление не столь очевидное, как описанное выше взаимодействие света с веществом. Однако она имеет фундаментальное значение для микроскопии. Размытые детали на границах изображения структур препарата — это рассеянный свет. Рассеивание происходит в основном вследствие дифракции, вызываемой препаратом.

Интерференция (от лат. *inter* взаимно, между собой и *ferio* ударяю, поражаю) — сложение двух (или нескольких) волн, при котором в результате усиление или ослабление амплитуды результирующей волны и обычно наблюдается характерное пространственное распределение интенсивности света (интерференционная картина) в виде чередующихся светлых и тёмных полос (рис. 9¹).

Интерференция наблюдается, если волны имеют одинаковую частоту и постоянную во времени разность фаз, т. е. волны когерентны (рис. 9).

Интерференцией света в тонких плёнках объясняются радужная окраска пятен масла или нефти на воде, цвета побежалости на закалённых металлах и др.

¹ URL: seoproff.ucoz.es/blog/interferencija_sveta1/2013-05-31-18

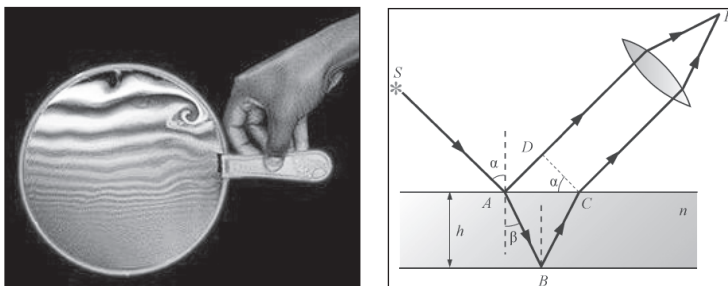


Рис. 9. Интерференция света в тонкой пленке.

4.3. Методы световой микроскопии в экспертных исследованиях

Первый этап экспертного исследования внешних особенностей объектов осуществляется с помощью световой микроскопии.

В экспертной практике световые микроскопы используются, во-первых, для предварительного исследования объектов, к которому, в частности, относится подготовка объекта к последующему исследованию (разделение многокомпонентных веществ и многослойных материалов, извлечение микрочастиц с предмета-носителя и др.), а также определение различных физических и химических свойств объектов. Во-вторых, широко распространены световые микроскопы специального назначения (т.н. криминалистические микроскопы), которые приспособлены для решения конкретных экспертных задач. Например, с помощью сравнительного микроскопа для исследования пуль и гильз решается вопрос идентификации оружия, из которого производилась стрельба.

По характеру взаимодействия света с веществом световую микроскопию разделяют на микроскопию в проходящем, отраженном и поляризованном свете, а по источнику света — люминесцентную микроскопию и микроскопию в ультрафиолетовом и инфракрасном свете.

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 используется для исследования достаточно прозрачных (не поглощающих свет) объек-

тов с включениями, которые выглядят темным пятном на светлом поле. Для исследования прозрачных объектов используют также метод *темного поля в проходящем свете*. В этом случае наблюдают светлые детали объектов на темном поле. Методы исследования объектов в проходящем свете используются в судебной экспертизе при исследовании осколков стекол, ювелирных камней, объектов биологической природы.

Метод микроскопии в отраженном свете используют при исследовании непрозрачных объектов. Это широкий круг объектов судебной экспертизы: частицы изделия из металлов и сплавов, лакокрасочных покрытий, волокон, документов и любые другие непрозрачные частицы твердых веществ и материалов.

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. Выявленные признаки позволяют в некоторых случаях по результатам микроскопического исследования решать вопрос о тождестве объектов.

Исследование волокнистых материалов микроскопическими методами проводится для определения природы, цвета, характера поверхности волокон, для выявления посторонних микроналожений волокон. Эти исследования позволяют решать задачи определения родовой принадлежности окрашенных текстильных волокон, а при исследовании тонких срезов химических и природных волокон — установление их родовой (групповой) принадлежности.

Ультрафиолетовая и инфракрасная микроскопия позволяет проводить исследование объектов за пределами видимой области свете и получать дополнительную информацию об объектах. Так, микроскопия в ультрафиолетовой области спектра (200–400 нм) применяется часто для исследования биологических объектов, инфракрасная микроскопия (750–1200 нм) дает возможность изучать внутреннюю структуру объектов, непрозрачных в видимом свете (кристаллы, минералы, некоторые стекла, залитые тексты и др.)¹.

¹ Криминалистическая техника: Учебник / Отв. ред. Н. М. Балашов. М.: Юрлитинформ, 2002. С. 24.

Люминесцентная микроскопия используется для наблюдения люминесценции некоторых веществ в видимой области спектра при ее возбуждении ультрафиолетовым излучением. Используется для обнаружения следов ГСМ и НП на предметах — носителях, доказательств 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.

Микроскопия в проходящем и отраженном поляризованном свете используется для исследования анизотропных объектов (объекты, у которых оптические свойства не одинаковы по различным направлениям), например, минералов, биологических объектов и др.

Для проведения исследований методами световой микроскопии используют **микроскопы различных систем и назначения**. Большинство микроскопов, используемых в экспертных исследованиях, являются *стереоскопическими*, в которых можно наблюдать объемное изображение объектов за счет рассматривания его через два окуляра двумя глазами. Микроскопы биологические стереоскопические (типа МБС) используют для исследования объектов как в проходящем, так и отраженном свете. Это наиболее распространенные в экспертных учреждениях микроскопы, применяются для исследования практически любых объектов судебной экспертизы как биологической природы (волосы, следы тканей и выделений и др.), так и для исследования документов, металлов, лакокрасочных покрытий, волокон, стекла и др. Широкое распространение в экспертных исследованиях находят *сравнительные микроскопы* (типа МСК — микроскоп сравнительный криминалистический, МИС, МС), имеющие спаренную оптическую систему, позволяющую одновременно проводить сравнительное исследование двух объектов. Кроме того, для ряда специальных исследований используют люминесцентные микроскопы и микроскопы для работы в инфракрасном свете, металлографические микроскопы.

Современные микроскопы снабжены насадками для вывода увеличенного изображения объекта на экран и для его фотографирования, телекамерами и персональными компьютерами, позволяющими выявлять признаки исследуемых объектов и проводить сравнительное исследование объектов по этим признакам с помощью специальных программ.

Световые микроскопы позволяют исследовать объекты при увеличениях до 2000 крат. 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. Более информативными являются электронные микроскопы, в которых изображение формируется с помощью электронных пучков, благодаря чему достигается высокое разрешение и большие увеличения¹.

4.4. Методы электронной микроскопии

Электронная микроскопия — метод изучения структуры поверхности микрообъектов с помощью потока электронов, позволяющий исследовать объекты при увеличении порядка 2×10^5 и обладающий высокой разрешающей способностью.

Движущийся электрон ведет себя как волна, причем его длина в 50 000 раз меньше длины волны света, следовательно, и объекты, которые можно наблюдать в потоке («лучах») электронов, могут быть значительно меньше.

Первый *электронный микроскоп* был построен в начале 1930-х гг. В нем вместо лучей света использовались быстрые электроны, а вместо стеклянных линз — электромагнитные катушки или электронные линзы. Исследуемый объект рассеивает, отражает и поглощает электроны.

Метод используется для исследования деталей микроструктуры объектов, невидимых (лежащей за пределами разрешающей способности) в световом микроскопе (мельче 0,1 мкм). Он позволяет выявлять внутреннюю структуру и морфологию поверхности различных объектов и проводить их сравнение при идентификационных исследованиях по таким морфологическим признакам, как размер и форма микрочастиц (на поверхности или в следе).

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 570.

В настоящее время с помощью электронных микроскопов можно добиться увеличения в 90 млн раз и добиться пространственного разрешения в 0,06 нм, что меньше размера большинства атомов.

В экспертной практике используется метод просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии и метод растровой электронной микроскопии, которые различаются по методике измерения. Они дают различную информацию об объекте и часто используются совместно.

4.5. Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия

Для исследования объектов в проходящих электронных пучках применяют просвечивающую электронную микроскопию, которая используется для исследования объектов в виде тонких срезов или суспензий. Исследования проводятся на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ), обладающих самой высокой разрешающей способностью по сравнению с другими типами электронной микроскопии (0,2–0,3 нм) и увеличивающих объект до 500 000 крат (*рис. 10¹*).

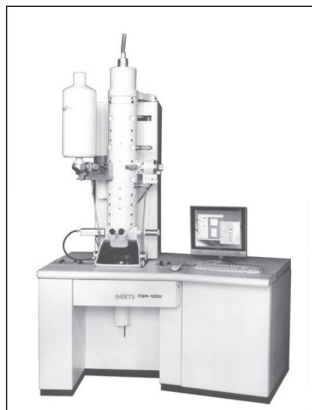


Рис. 10. ПЭМ-125К – высокоразрешающий просвечивающий электронный микроскоп

¹ Режим доступа: <http://www.pp-srv.ru/article/a-44.html>

Строение просвечивающего электронного микроскопа в сравнении с оптическим микроскопом представлено на *рис. 11*¹.

Как видно из рисунка, устройства оптического и электронного микроскопа имеют много общего. Они состоят из источника излучения, системы фокусировки излучения на изучаемом объекте и регистрирующего устройства — детектора. В электронном микроскопе в качестве источника электронов используется электронная пушка, для фокусировки пучка электронов применяют электромагнитные линзы, а в качестве детектора — люминесцентный экран.

В просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) пучок электронов проходит через очень тонкий (< 100 нм) слой вещества, давая информацию о его внутренней микроструктуре. Микроскоп представляет собой устройство, состоящее из длинной широкой трубы — электронной пушки, конденсора (электронная линза) и люминесцентного экрана, соединенного с фотокамерой или ком-

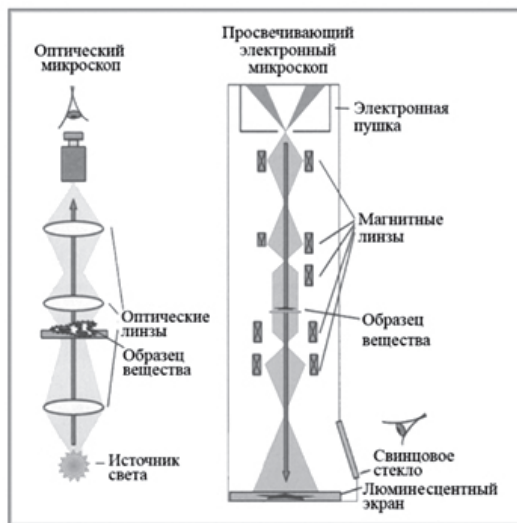


Рис. 11. Строение оптического и просвечивающего электронного микроскопа

¹ URL: him.1september.ru/view_article.php?ID=200901802

пьютером, на котором и возникает изображение. Электронная пушка содержит вольфрамовую нить, раскаляемую добела электрическим током. При такой температуре атомы вольфрама начинают испускать электроны. Весь путь электронов от пушки до объекта проходит в высоком вакууме, т.к. электроны ионизируют любой газ. В более мощных микроскопах электроны генерируют при помощи кристалла кремния, находящегося в сильном электрическом поле. Объект помещают на предметный столик не в виде куска, а в форме пленки или тонкого среза. При работе микроскопа объект просвечивают пучком электронов. Часть электронов, взаимодействуя с атомами вещества, отклоняется, попадая в системы магнитных линз, которые и формируют на люминесцентном экране изображение внутренней структуры объекта. Рассеянные электроны задерживают при помощи диафрагм, позволяющих регулировать контрастность изображения¹.

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 объектов.

Методы подготовки объектов для анализа²:

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

С помощью ПЭМ в судебной экспертизе:

- определяют марки сажи в саженаполненных материалах (резины, тонеры);

¹ URL: him.1september.ru/view_article.php?ID=200901802

² Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания... С. 570.

- определяют причины разрушения изделия из металла (по характеру излома);
- определяют типы загустителя в смазках (исследование загустителей пластичных смазок используется в целях установления их родовой принадлежности);
- определяют виды волокнистого материала;
- устанавливают общую родовую (групповую) принадлежность волокон при исследовании особенностей их поверхности и внутренней структуры, красителей неорганической природы (установление формы, размера частиц красителя и характера их распределения), наличие различных отделочных материалов, эксплуатационных признаков;
- определяют фазовый состав кристаллических веществ;
- выявляют особенности технологии изготовления (термической обработки) ряда изделий из стекла.

4.6. Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ), также как и ПЭС, 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. Электроны рассеиваются и попадают на детектор, регистрирующий сигнал и преобразующий его в изображение поверхности. Интенсивность сигнала зависит от рельефа поверхности, размера частиц и их химического состава.

Для получения информации о достаточно большом участке поверхности проводят по определенной программе сканирование зондом, то есть условно разбив эту поверхность на микроучастки и двигаясь по ней последовательно, облучают участки по размеру соответствующие размеру зонда и, таким образом, получают информацию об исследуемой поверхности.

По разрешающей способности (3–5 нм) и увеличению до 300 000 крат РЭМ уступает ПЭМ, но при этом имеет ряд существенных преимуществ:

- большая глубина резкости при различных увеличениях;
- не требует предварительной пробоподготовки объектов, часто приводящей к их разрушению;
- можно исследовать не только микро-, но и макрообъекты, благодаря большим размерам камеры для образцов. Линейный размер исследуемого объекта может варьироваться от нескольких микрон до 100 мм (расстояние, на которое может перемещаться столик образцов). Высота объекта исследования может быть до 100 мм, а вес — до 3 кг.

Необходимым оборудованием для проведения РЭМ являются сканирующие растровые электронные микроскопы. Современные растровые электронные микроскопы оснащены спектрометрами, позволяющими проводить рентгеноспектральный анализ элементного состава изучаемой микрочастицы (рис. 12¹).

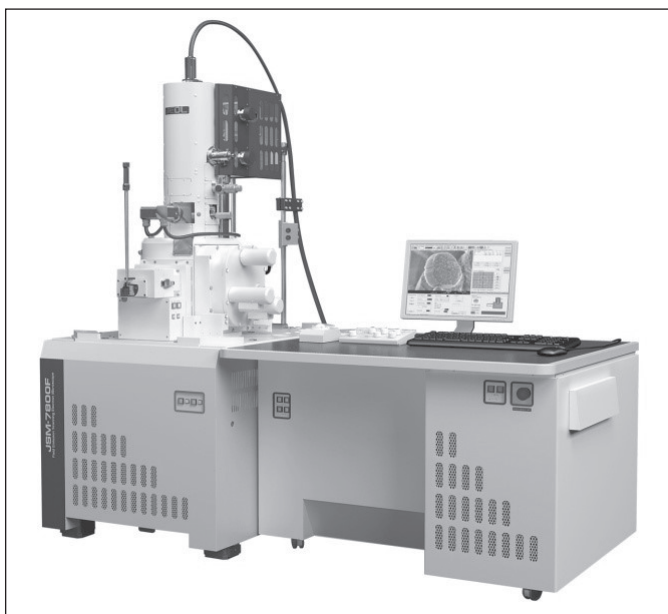


Рис. 12. JSM 7800F растровый электронный микроскоп высокого разрешения

¹ URL: www.evangard-semi.ru/jeoljsem7800f

Основные структурные элементы растрового электронного микроскопа представлены на *рис. 13*¹.

С помощью РЭМ в судебной экспертизе:

- определяют причины разрушения изделия из металла;
- определяют состояния автомобильных ламп в момент их разрушения при ДТП;
- обнаруживают и определяют продукты выстрела;
- определяют вида волокнистого материала (текстильные волокна, древесина, волосы);
- устанавливают наличие общей родовой (групповой) принадлежности волокон (по выявлению особенностей морфологии их поверхности, наличию частиц отделочных препаратов, следов механического, температурного и эксплуатационного воздействия);
- устанавливают последовательность выполнения записей (исследование пересекающихся штрихов на материалах письма);
- определяют вида лакокрасочных покрытий (число и толщина слоев, форма частиц пигмента, вид грунта);
- устанавливают общую родовую (групповую) принадлежность лакокрасочных покрытий (при изучении морфологии верхней и нижней поверхностей для выявления технологических и эксплуатационных признаков).

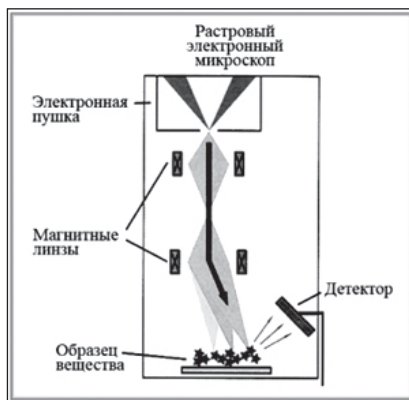


Рис. 13. Устройство растрового (сканирующего) электронного микроскопа

¹ URL: him.1september.ru/view_article.php?ID=200901802

ЛЕКЦИЯ 5

Химические методы исследования

К химическим методам, используемым в судебно-экспертных исследованиях, относят как собственно химические методы, так и физико-химические методы. В основе химических методов лежат специфические реакции и специфические свойства веществ. Химические методы используются для разделения, концентрирования, обнаружения и определения веществ.

Химические методы можно разделить на две группы: методы разделения и концентрирования; методы обнаружения и определения качественного и количественного состава соединений и их смесей.

5.1. Методы разделения и концентрирования

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, озоление и зонная плавка. Эти методы правильнее отнести к физико-химическим методам, поскольку они основаны на таких свойствах веществ, как растворимость, летучесть, плавление, кристаллизация.

Необходимость разделения и концентрирования при проведении экспертных исследований может быть обусловлена следующими факторами:

- концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;
- исследуемая проба содержит компоненты, мешающие разделению.

При разделении смеси вещества отделяются друг от друга. При концентрировании вещества, присутствующие в малом количестве, со-

бираются в меньший объем (абсолютное концентрирование), либо отделяются от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к макрокомпоненту повышается (относительное концентрирование)¹.

Например, для установления подлинности вин или соков методом тонкослойной хроматографии определяют наличие и состав органических кислот в них, предварительно отделив от сахаров, которые мешают определению. При исследовании лекарственных препаратов их активное начало предварительно выделяют из таблеток или порошков и концентрируют, т. к. их содержание в препаратах, как правило, очень мало.

Экстракция – процесс извлечения при помощи растворителя отдельных компонентов сложной смеси.

Методы экстракции – используются для выделения компонентов из смеси путем растворения их в специально подобранных растворителях, в которых анализируемый компонент должен полностью растворяться, а другие компоненты смеси не растворяться. При этом выделяют экстракцию на основе селективного растворения твердых продуктов или их компонентов и экстракцию веществ из растворов.

При работе с твердыми образцами (тонко измельченным порошком) используют различную растворимость отдельных компонентов смеси, а при экстракции из раствора – различное распределение компонентов смеси в двух несмешивающихся жидкостях².

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.

Эти методы 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, ЛКМ и ЛКП, порох, волокна,

¹ Основы аналитической химии.: Учебник для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М., 2004. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. С. 239.

² Геккелер К. Е., Эжитайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы/Пер. с нем. М., 1994. С. 48.

идентификационные метки, полимерные материалы, наркотики и лекарственные препараты, нефтепродукты и горюче-смазочные материалы, почвы и минералы (табл. 6).

Таблица 6. Цели использования метода экстракции в судебной экспертизе

Цель	Способ
Исследование материалов письма: <ul style="list-style-type: none"> • выделение красителей из материалов письма 	путем экстрагирования в емкостях специально подобранными органическими растворителями и водой или из штрихов методами копирования на поверхность, обработанную специальными растворителями (влажное копирование на отфиксированную фотобумагу, полимерную пленку или бумагу, обработанные органическими растворителями);
<ul style="list-style-type: none"> • дифференциации одноцветных материалов письма в штрихах 	по растворимости красителей в специально подобранных растворителях для подготовки проб для анализа красителей другими методами;
<ul style="list-style-type: none"> • выделение бесцветных компонентов материалов письма (связующих, загустителей, растворителей, смол, и т. п.) 	экстракцией водой и органическими растворителями для подготовки пробы к анализу другими методами в целях установления их химического состава;
<ul style="list-style-type: none"> • выделение компонентов бумаги (проклеивающих веществ, красителей, лигнина, углеводов) при подготовке пробы к анализу волокнистых компонентов бумаги органического происхождения в целях установления их химической природы; 	экстракция различными растворителями
Исследование порохов: <ul style="list-style-type: none"> • извлечение растворителей (нитроглицерин, динитротолуол) и стабилизаторов (дифениламин, производные мочевины) для решения промежуточной задачи обнаружения дымных порохов при установлении вида пороха; 	экстракция различными растворителями

Продолжение табл. на с. 72

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none"> дифференциация порохов для предварительного установления вида пороха 	по растворимости в горячей воде
<ul style="list-style-type: none"> извлечение компонентов из копоти выстрела при подготовке образцов к исследованию по установлению дистанции выстрела; 	экстракция различными растворителями
<p>Исследование лакокрасочных материалов (ЛКМ) и лакокрасочных покрытий (ЛКП):</p> <ul style="list-style-type: none"> извлечение пигментов из ЛКМ и ЛКП для предварительного установления вида пигмента и подготовки пробы для анализа элементного состава 	экстракция органическими растворителями
<ul style="list-style-type: none"> дифференциация пигментов ЛКМ и ЛКП 	по растворимости в органических и неорганических растворителях;
<ul style="list-style-type: none"> установление природы связующего ЛКМ и ЛКП при установлении общей родовой принадлежности сравниваемых объектов 	по растворимости в органических и неорганических растворителях
<p>Исследование волокнистых материалов:</p> <ul style="list-style-type: none"> выделение красителей из окрашенных волокнистых материалов для их последующего анализа 	по растворимости в органических и неорганических растворителях
<ul style="list-style-type: none"> дифференциация химических волокон для установления природы полимера и установления по этому признаку общей родовой принадлежности сравниваемых объектов 	по отношению к действию органических растворителей и кислот
<p>Исследование полимерных материалов:</p> <ul style="list-style-type: none"> определение вида полимерного материала 	по отношению к действию органических растворителей и кислот
<p>Исследование наркотиков и лекарственных препаратов:</p> <ul style="list-style-type: none"> извлечение алкалоидов 	извлечение спиртом алкалоидов в виде основания из опия, тетрагидроканнабинола из гашиша при подготовке образцов для исследования методами ТСХ и ГЖХ;

5.1. Методы разделения и концентрирования

Цель	Способ
	извлечение алкалоидов группы опия дистиллированной водой, подкисленной виннокаменной кислотой, для подготовки образцов к анализу химическими методами
<ul style="list-style-type: none"> • извлечение активных компонентов лекарственных препаратов при подготовке образцов к исследованию химическими и инструментальными методами 	экстракция спиртом
<ul style="list-style-type: none"> • разделение смесей на фракции органических кислот и оснований при анализе лекарственных средств 	экстракция растворами кислот и щелочей
<p>Исследование нефтепродуктов (НП) и горючесмазочных материалов (ГСМ):</p> <ul style="list-style-type: none"> • извлечение антидетонатора (тетраэтилсвинца или др.) и жирорастворимых красителей с различных предметов-носителей при обнаружении следов бензина определенных марок после его испарения 	экстракция органическими растворителями
<ul style="list-style-type: none"> • извлечение тормозной жидкости с различных предметов-носителей при установлении факта неисправности тормозной системы автомобиля 	экстракция органическими растворителями
<ul style="list-style-type: none"> • извлечение НП и ГСМ с поверхности различных предметов-носителей для обнаружения рода НП и ГСМ и подготовки образцов для последующего исследования 	экстракция органическими растворителями
<ul style="list-style-type: none"> • выделение загустителя из пластичной смазки (ГСМ), очистка НП от примесей не углеводородного характера 	экстракция органическими растворителями
<ul style="list-style-type: none"> • установление вида НП и ГСМ 	по растворимости в органических растворителях различной полярности

Продолжение табл. на с. 74

Цель	Способ
Исследование объектов почвенного происхождения: <ul style="list-style-type: none"> • извлечение гуминовых кислот и белковых веществ при исследовании объектов почвенного происхождения; определение засоленности почвы; извлечение и разделение гумусовых веществ 	экстракция водными растворами
<ul style="list-style-type: none"> • исследование химических свойств минералов при анализе веществ почвенного происхождения для установления классов минералов и определения природы посторонних примесей почвы при дифференциации участков местности 	экстракция водными растворами кислот и щелочей
Исследование биологических объектов: <ul style="list-style-type: none"> • извлечение веществ биологического происхождения (крови, спермы и др.) с предметов-носителей 	экстракция водными растворами
<ul style="list-style-type: none"> • выделения фракции свободных жирных кислот для анализа ольфакторным методом с помощью собак-детекторов 	экстракция хлороформом вещества потожировых следов человека для выделения липидов и последующая экстракция хлороформного экстракта водным щелочным раствором
<ul style="list-style-type: none"> • выделение биологически активных веществ (ДНК, белков) для их дальнейшего анализа 	экстракция водой и водными растворами
Исследование криминалистических идентификационных препаратов: <ul style="list-style-type: none"> • извлечение красителей с поверхности предметов-носителей при исследовании «химических ловушек», извлечение препаратов со смывов с денежных купюр и рук 	экстракция водой, водно-спиртовыми растворами и органическими растворителями

Осаждение. Методы выделения и концентрирования осаждением основаны на выделении компонентов из смеси в виде труднорастворимого соединения или соосаждением на труднорастворимом осадке неорганического, органического или смешанного соединения (табл. 7).

Таблица 7. Цели использования методов выделения и концентрирования осаждением в судебной экспертизе

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none"> • разделение красителей для их качественного и количественного анализа в идентификационных исследованиях 	выделение водорастворимых красителей в виде солей органических кислот или оснований (с тяжелыми ионами), не растворимых в воде
<ul style="list-style-type: none"> • разделение пигментов и наполнителей ЛКМ 	осаждением пигментов
<ul style="list-style-type: none"> • извлечение тяжелых металлов в пластичных смазках при определении их концентрации 	осаждение в виде комплексов
<ul style="list-style-type: none"> • определение концентрации микро- и макроэлементов в резинах, пластмассах, ЛКП, биологическом материале 	осаждением в виде солей
<ul style="list-style-type: none"> • определение ртути в ртутных фармацевтических препаратах и пестицидах 	осаждением в виде солей
<ul style="list-style-type: none"> • разделение и извлечение гуминовых веществ в целях дальнейшего исследования компонентов почвы 	осаждением гуминовых кислот минеральными кислотами

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, образуя снова жидкую или (иногда) твердую фазу.

Выделяют методы: отгонки, фракционного испарения (дистилляции), возгонки.

Отгонка или простое выпаривание — одноступенчатый процесс разделения и концентрирования веществ. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме готовых летучих соединений. Выпаривание осуществляют в закрытой системе или в открытом сосуде. Выпаривание можно проводить разными способами, например, нагревая колбу с веществом снизу (часто используется нагревание на водяной бане) или сверху (под инфракрасной лампой). Удобно для выпаривания больших объемов растворителя

использовать роторный испаритель, с помощью которого можно упаривать растворы при низкой температуре за счет пониженного давления.

Дистилляция или фракционное испарение основана на разной летучести веществ. Разделение и концентрирование компонентов смеси происходит за счет различия их 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). Для сублимации микроколичеств веществ часто используют метод «холодного пальца», при котором следовой компонент конденсируется на охлажденном стержне, расположенном внутри закрытого сосуда непосредственно над обогреваемым образцом; при необходимости система вакуумируется¹.

Таблица 8. Цели использования методов испарения в судебной экспертизе²

Цель	Способ
• выделение компонентов ЛКМ для их последующего исследования	перегонкой с водяным паром
• выделение НП и ГСМ с предметов-носителей и их очистка от примесей неуглеводородного характера	перегонкой с водяным паром
• извлечение НП и ГСМ	экстракция летучими растворителями и последующей их отгонкой
• разделение летучих компонентов и высокомолекулярных соединений в винах, наливках и настойках	путем перегонки
• концентрирование водных и неводных экстрактов отдельных компонентов материалов документов для последующего химического анализа	путем упаривания
• концентрирование спиртового фильтрата алкалоидов группы опия и каннабиноидов из конопли	путем упаривания

¹ Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М., 1987. С. 168.

² Классификация основных методов судебной экспертизы. М., 1982.

<ul style="list-style-type: none"> • получение сухого остатка фармацевтических препаратов для их последующего исследования методами микроскопии, спектрального анализа и др. 	выпаривание растворов на водяной бане
<ul style="list-style-type: none"> • отделение горючего топлива от нефтемасла для определения количественного содержания масла в бензине 	путем перегонки
<ul style="list-style-type: none"> • концентрирование компонентов смеси, различающихся по температуре испарения, — используется для выделения, концентрирования и очистки отдельных компонентов для их последующего анализа 	путем возгонки при атмосферном давлении или в вакууме
<ul style="list-style-type: none"> • сбор пахучих веществ со следов пота и крови для их анализа с помощью собак-детекторов 	путем упаривания экстрактов

Методы озоления — это методы концентрирования, заключающиеся в минерализации объектов анализа — органических и металлоорганических соединений, животных и растительных материалов, почв для последующего элементного анализа.

Используются для подготовки объектов судебно-технической экспертизы документов, судебно-биологической экспертизы, экспертизы веществ, материалов и изделий из них, для элементного анализа химическими и спектральными методами. Возможна дифференциация бумаги одного вида по цвету зольного остатка и ориентировочное определение вида наполнителя. Минерализация фармацевтических препаратов используется для ориентировочного определения лекарственного вещества по виду зольного остатка.

Зонная плавка — это метод очистки твердых термостойких веществ, основанный на перераспределении компонентов смеси в расплаве (между соприкасающимися жидкой расплавленной и твердой фазами).

Условием применения метода зонной плавки является термостабильность вещества при температуре плавления и его способность к кристаллизации. Отсутствие в процессе очистки раствори-

телей практически исключает потери вещества, возможные из-за его неполного выделения из раствора.

5.2. Методы определения качественного и количественного состава соединений и их смесей

Методы основаны на изучении зависимости между составом вещества и его химическими свойствами. Это классические аналитические методы, основанные на кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойствах веществ и комплексообразовании.

Выделяют следующие методы: качественных аналитических реакций, гравиметрического анализа, титриметрического анализа.

Классические методы постепенно уступают место инструментальному анализу. Однако они имеют и ряд преимуществ. Так, метод качественных химических реакций позволяет проводить экспресс-обнаружение ряда веществ, а методы гравиметрии и титриметрии остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2%, а погрешность большинства инструментальных методов 2–5%¹.

Метод качественных аналитических реакций основан на превращениях анализируемого вещества в новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, запахом и т. п.

Метод качественных химических реакций позволяет проводить экспресс-обнаружение ряда веществ.

Подгруппы метода качественных аналитических реакций²:

- метод качественных реакций;
- микрокристаллоскопический метод (основан на обнаружении неорганических ионов при помощи реакций, в результате которых образуются соединения, обладающие характерной формой кристаллов);

¹ Основы аналитической химии: Учебник для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. М., 1996. Кн. 2. Общие вопросы. Методы разделения. С. 4.

² Классификация основных методов судебной экспертизы. М.: ВНИИСЭ, 1982.

- метод анализа на основе нагревания и сплавления анализируемых веществ (пирохимический анализ, образование и окрашивание продуктов сгорания, окрашивание бесцветного пламени).

Эти методы используются 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, НП и ГСМ, ССЖ.

Таблица 9. Цели использования методов качественных аналитических реакций в судебной экспертизе

Цель	Способ
<i>1. Исследование материалов документов</i>	
• определение вида неорганического компонента (наполнителей, пигментов) в материалах документах	качественные реакции на ионы металлов, входящих в их состав (Mg^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} и т. п.);
• дифференциация материалов документов одного назначения	по обнаружению с помощью цветных реакций ионов металлов с переменной валентностью (меди в эмульсионном слое фотобумаги, титана в составе наполнителей бумаги и цветных карандашей);
• определение способа травления	обнаружение ионов травящих веществ;
• определение вида чернил черного цвета	обнаружение ионов металлов в органических пигментах материалов письма (кампешевых — по наличию ионов хрома, железогалловых — по наличию ионов железа);
• установление класса красителя материалов письма;	обнаружение функциональных групп в красителях
• дифференциация одноцветных материалов письма в штрихах для установления последовательности выполнения штрихов	путем окуривания их парами летучих реагентов;

Продолжение табл. на с. 80

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none"> установление типа смол, растворителей и связующих в материалах письма, а также проклеивающих веществ в бумаге; 	обнаружение функциональных групп в бесцветных органических компонентах материалов письма и бумаги
<ul style="list-style-type: none"> установление вида клея 	обнаружение функциональных групп в клеящих веществах;
<ul style="list-style-type: none"> исследование волокнистого состава бумаги 	определение групп волокон, способов отбели и варки
<i>2. Обнаружение порохов и установление вида их компонентов</i>	качественные реакции
<i>3. Установление дистанции и факта выстрела</i>	исследование копоти
<i>4. Обнаружение следов продуктов выстрела</i>	качественные реакции на содержание меди, сурьмы, свинца, бария по окраске, образующейся под действием раствора комплексообразователя
<i>5. Установление контакта с телом или одеждой человека оружия или транспортного средства</i>	качественные реакции для выявления следов металлов (метод цветных отпечатков)
<i>6. Установление вида пигмента лакокрасочных материалов и покрытий</i>	по характерным реакциям на катионы неорганических соединений и элементы металлоорганических соединений
<i>7. Дифференциация окрашенных химических и природных волокон</i>	тест на закрашиваемость
<i>8. Диагностирование фармацевтических препаратов</i>	качественные реакции на конкретные функциональные группы и микрокристаллоскопический метод
<i>9. Установление вида наркотического средства из конопли</i>	определение фенольной и кислотной групп, микрокристаллоскопический метод
<i>10. Установление вида бензина</i>	обнаружение тетраэтилсвинца

Гравиметрический анализ. Методы гравиметрического анализа относятся к группе методов количественного химического анализа и основаны на точном измерении массы определяемого вещества либо его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

Гравиметрический анализ заключается в осаждении вещества и отделении его от раствора с последующим взвешиванием осадка. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения.

Методы гравиметрического анализа разделяют на методы осаждения и методы отгонки.

Методы осаждения основаны на количественном осаждении химическими способами определяемого компонента в виде малорастворимого химического соединения строго постоянного состава.

Методы отгонки — заключаются в определении конкретного компонента в виде количественно отогнанного летучего соединения.

При исследовании *методом прямой отгонки* определяемый летучий компонент поглощается специфическим поглотителем, и по увеличению его массы вычисляют количество искомого компонента. Иногда концентрацию компонента вычисляют по количеству отогнанной жидкости (метод ГОСТа по определению содержания спирта в водках и других спиртных напитках)

При исследовании *методом косвенной отгонки* определяют массу остатка вещества после полного удаления анализируемого компонента, и его количество вычисляют по разности массы до и после отгонки. Этим методом часто определяют содержание воды.

Методы гравиметрического анализа используются при экспертном исследовании объектов почвенного происхождения, спиртосодержащих жидкостей, нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов.

**Таблица 10. Цели использования методов
гравиметрического анализа в судебной экспертизе**

Цель	Способ
• определение типа почвы	путем количественного определения кальция и магния осаждением оксалатами
• определение гигроскопичности объектов (почв)	по потерям воды в процессе прокаливании
• установление вида бумаги и дифференциации бумаги одного вида, но разных источников происхождения по месту изготовления	определения зольности бумаги

Продолжение табл. на с. 82

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none"> установление групповой принадлежности сравниваемых образцов НП и ГСМ; 	определения серы и азота в нефтепродуктах
<ul style="list-style-type: none"> дифференциация участков местности 	по определению углеводорода, водорода и азота веществ почвенного происхождения

Титриметрический анализ. Методы титриметрического анализа — это методы химического анализа, основанные на измерении объема или массы раствора с точно известной концентрацией реактива, требующегося для реакции с данным количеством определяемого вещества. К этим методам относятся методы нейтрализации, методы окисления-восстановления, методы осаждения и комплексообразования.

Методы нейтрализации основаны на применении реакций нейтрализации, в процессе которых образуются слабо диссоциированные молекулы воды. Применяются для количественного определения кислот, оснований, солей слабых кислот (карбонатов) и оснований (аммония).

Методы окисления — восстановления (оксидометрии) основаны на использовании реакций окисления-восстановления. В основе их классификации лежит вид стандартного окислителя (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) или восстановителя (FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 и др.).

Методы осаждения и комплексообразования основаны на применении реакций осаждения и комплексообразования, в результате которых определяемый ион образует со стандартным реактивом малорастворимое или прочное комплексное соединение.

Таблица 11. Цели использования методов титриметрического анализа в судебной экспертизе

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none"> установление источника происхождения кислоты, использованной в агрессивных целях 	определение концентрации кислоты
<ul style="list-style-type: none"> определение типа почвы и установление родовой принадлежности веществ почвенного происхождения 	определение кислотности и карбонатности почв

5.2. Методы определения качественного
и количественного состава соединений и их смесей

Цель	Способ
<ul style="list-style-type: none">установление вида бензина	определение непредельных углеводородов в нефтепродуктах йодометрическим титрованием
<ul style="list-style-type: none">определение тетраэтилсвинца в бензинах, тканях и других материалах для установления марки бензина и количества бензина, испарившегося с предмета-носителя	карбоматометрическое титрование
<ul style="list-style-type: none">определение трехвалентного железа и суммарного содержания двухвалентного и металлического железа в веществах почвенного происхождения	карбоматометрическое титрование
<ul style="list-style-type: none">исследование веществ почвенного происхождения	определение кальция и магния титрованием трилона Б

ЛЕКЦИЯ 6

Физико-технические методы исследования

Физико-технические методы имеют ограниченное применение в экспертных исследованиях. Их скорее можно отнести к специальным частным экспертным методам, используемым при исследовании достаточно узкого круга объектов для решения конкретных задач.

Класс физико-технических методов делится на следующие роды:

- методы определения массы и плотности;
- методы определения механических свойств;
- методы определения тепловых свойств;
- методы определения электрических свойств;
- методы определения магнитных свойств.

6.1. Методы определения массы и плотности

Измерение массы объекта или его плотности, то есть массы в единице объема, часто является обязательным этапом экспертного исследования. Например, определение массы наркотического вещества имеет определяющее значение для квалификации преступления.

Определение массы (см. рис. 14)¹.

Масса — одна из основных физических характеристик материи, являющаяся мерой ее инерционных и гравитационных свойств.

Измерение массы проводят с использованием *весов* — прибора для определения массы тел по действующей на них силе тяжести.

¹ URL: www.tehmaks.ru/vesy-analiticheskie/ViBRA-AF-225DRCE/



Рис. 14. Современные аналитические весы VIBRA AF 225DRCE

По принципу действия весы подразделяются на рычажные, электротензометрические (на основе преобразования деформации твердых тел в электрический сигнал), гидростатические, гидравлические, пружинные¹. По назначению весы подразделяются на: общего назначения, образцовые (для поверки гирь) и лабораторные (аналитические, микроаналитические, пробирные и др.).

Определение 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.

Для измерения плотности жидкостей и газов используют плотномеры. Различают весовые плотномеры, основанные на непосредст-

¹ Политехнический словарь/Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 74.

венном взвешивании тел (например, пикнометр), статические плотномеры, в которых плотность среды определяется по архимедовой силе, вытесняющей поплавков, помещенный в некоторую среду (например, ареометры, в которых плотность определяется по глубине погружения поплавка — трубка с делениями и грузом внизу) (рис. 15) и динамические (эффузиометры), основанные на законе истечения (плотности газов обратно пропорциональны квадратам скоростей истечения газов из узких отверстий в тонкой стенке).

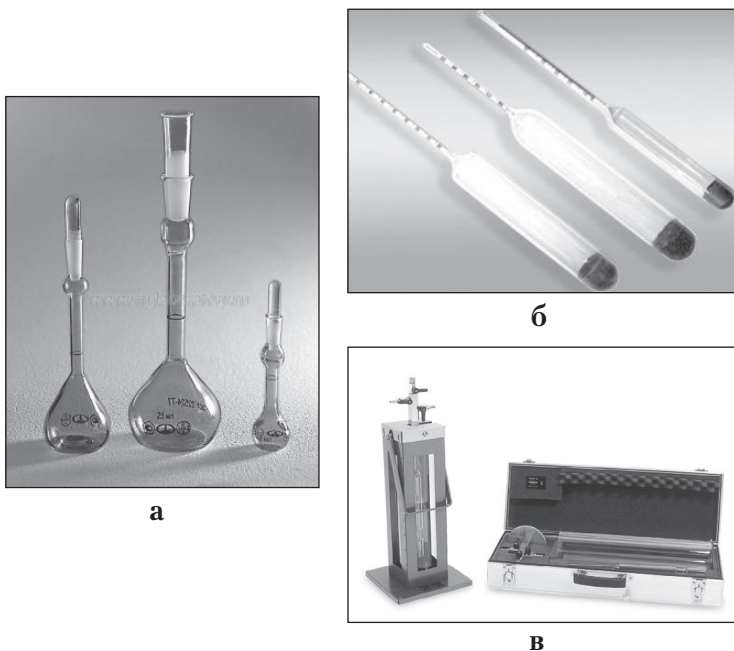


Рис. 15. Пикнометры (а), ареометры (б), эффузиометр Шиллинга (в)

6.2. Методы определения механических свойств¹

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

¹ Классификация основных методов судебной экспертизы. М., 1982.

Испытание на растяжение. При испытании на растяжение определяется сопротивление материала пластической деформации, которое характеризуется определенной степенью пластичности материала (относительными удлинением и сужением).

Испытание на растяжение проводится при исследовании металлов, волокон и бумаги. При этом устанавливают соответствие технологии изготовления указанных материалов ГОСТам, ТУ и их эксплуатационные характеристики.

Испытание на изгиб. При испытании на изгиб определяют предел прочности и условный предел текучести исследуемого объекта.

Испытания на изгиб используются при исследовании бумаги в целях установления эксплуатационных характеристик образцов бумаги и соответствия технологии их изготовления.

Твердость – 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 диагностических и идентификационных задач.

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 идентификационных признаков при установлении принадлежности части целому.

6.3. Методы определения тепловых свойств

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

6.4. Методы определения электрических свойств

К электрическим свойствам объектов, изучаемых с помощью физико-технических методов, относится удельное сопротивление, которое определяют методом моста.

Удельное сопротивление проводящих материалов зависит от их физической природы и может меняться с изменением состава и структуры материала. Определение этой характеристики основано на измерении сопротивления методом моста. Метод пригоден для сравнительного исследования различных проводящих материалов, при условии, что сравниваемые объекты имеют определенные размеры и формы.

В экспертных исследованиях растворов веществ находят применение *потенциометрические методы анализа*, основанные на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между

его величиной и концентрацией потенциопределяющего компонента в растворе.

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущей силы — ЭДС, создаваемой электрохимическим элементом. Простейший электрохимический элемент состоит из двух соединенных проводником металлических электродов, погруженных в разные растворы. Цепь между растворами замыкается с помощью агарового мостика (агар, приготовленный на растворе хлористого калия). Растворы содержат легко окисляемые или восстанавливаемые соединения. Электроны переходят с металла на такое легко восстанавливаемое вещество, металл заряжается положительно, и это приводит к возникновению между металлом и раствором разности потенциалов. Металлический электрод является составной частью электрической цепи, поэтому при наличии второго электрода, погруженного в раствор, содержащий менее легко восстанавливаемое или окисляемое соединение, в цепи возникает ток. Потенциал одного из металлических электродов вместе с раствором (полуэлемент) принимают за начало отсчета. В качестве такого стандарта используют электроды сравнения. Электроды с избирательной проницаемостью для различных ионов называют ион-селективными (рис. 16¹).



Рис. 16. Микропроцессорный ионмер И-160 предназначен для определения в водных растворах активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), активности и концентрации ионов: Н⁺, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ag⁺, X⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Mg⁺⁺, (Ca+Mg)⁺⁺, Pb⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺, X⁺⁺, CO₃⁻, S⁻ и др.

¹ URL: nevorf.ds78.ru/goods/1217942/

Область потенциометрического анализа, основанного на применении ионоселективных мембранных электродов, функционирующих по ионообменному механизму, называется ионометрией. Этот метод используется при экспертном исследовании спиртосодержащих жидкостей, для определения кислотности вин, содержания вредных компонентов (хлора, фтора, нитратов и др.) в водах в экологической экспертизе, при исследовании продуктов питания.

6.5. Методы определения магнитных свойств

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

Магнитная проницаемость – физическая величина, коэффициент (зависящий от свойств среды), характеризующий связь между магнитной индукцией B и напряжённостью магнитного поля H в веществе. Для разных сред этот коэффициент различен, поэтому говорят о магнитной проницаемости конкретной среды (подразумевая ее состав, состояние, температуру и т. д.)¹.

Магнитная проницаемость зависит от химического состава и структуры вещества. Метод позволяет изучать фазовое состояние металлов и сплавов и изменения, происходящие в них под влиянием внешних воздействий (температуры, давления и т. д.). Для исследования необходимо приготовление специальных образцов (тороидов, стержней).

Магнитная восприимчивость – безразмерная величина, характеризующая способность вещества намагничиваться в магнитном поле¹.

Магнитная восприимчивость вещества обуславливается его химическим составом, структурой и агрегатным состоянием. Она определяется в пара-, диа- и ферромагнетиков, что позволяет исследовать фазовое состояние этих веществ, его изменение под воздействием тепла, давления и т. д. Преимущество этого метода в воз-

¹ URL: ru.wikipedia.org/wiki/%D0%F0%EE%ED%E8%F6%E0%E5%EC%EE%F1%F2%FC

возможности исследования твердых, порошкообразных и жидких веществ. В основном применяется при исследовании металлов и сплавов.

Магнитное насыщение — состояние вещества, при котором его намагниченность достигает предельного значения¹.

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 физико-технических методов, они могут быть использованы в судебной экспертизе, главным образом, при исследовании свойств металлов и сплавов. Кроме того, физико-технические методы имеют большое значение при экспертном исследовании стекла.

6.6. Применение физических методов при исследовании стекла²

Специальными методами исследования стекол, имеющими большое значение для их обнаружения, дифференциации и решения идентификационных задач, являются методы исследования физических свойств.

Плотность стекла характеризует количественное содержание вещества (массу) в единице объема, является функцией его состава и зависит от структуры стекла. Низкие значения плотности характерны для кварцевых, боратных и боросиликатных стекол. Плотность повышается с введением в состав стекла окислов тяжелых элементов — свинца, бария, лантана.

Плотность определяется методами гидростатического взвешивания (точность $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г/см), пикнометра и свободного осаждения (точность при сравнительном исследовании до $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г/см). Мето-

¹ Политехнический словарь/Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 268.

² *Гурикова Л. М., Комкова Е. А.* Криминалистическая экспертиза стекла и изделий из него: Учебно-методическое пособие для экспертов. М., 1983.

ды осаждения и пикнометрический позволяют исследовать микроколичества стекла. Принцип определения методом осаждения заключается в том, что осколок стекла опускают в смесь тяжелых жидкостей и подогревают на водяной бане, пока плотность жидкости и стекла не сравняются.

Поверхностные свойства стекла определяют измерением его твердости и хрупкости, химической устойчивости.

Твердость стекла зависит от его состава и теплового прошлого. Наибольшей твердостью обладает кварцевое стекло, бесщелочные боросиликатные стекла, высокоглиноземистые стекла. Наиболее мягкие — многощелочные стекла и стекла с высоким содержанием свинца (хрусталь).

В зависимости от способа определения различают склерометрическую (твердость при царапании), абразивную (твердость при шлифовывании) и микротвердость (твердость при вдавливании). Определение твердости дает возможность различать отдельные виды и группы стекол.

Хрупкость — свойство твердых тел, характеризующее способность материала разрушаться без пластической деформации. Неорганические стекла являются типичными хрупкими телами. Хрупкость стекла зависит от его состава, теплового прошлого, состояния поверхности. Мерой хрупкости стекла служит: сопротивление удару; величина нагрузки на индентор (стержень цилиндрической формы с конусовидным концом) (рис.17¹), при которой появляется трещина; длина трещин, образующихся вокруг отпечатка индентора (или коэффициент хрупкости).



Рис. 17. Индентор

¹ URL: technoslovo.ru/entsiklopedicheskiy_slovar_nanotehnologiy/page/indenter.134

Две последние характеристики определяются одновременно с измерением микротвердости.

Прочность стекла — способность материала выдерживать без разрушения воздействие различных видов нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб, удар и т. п.). Пределом прочности называется величина напряжения σ , при которой происходит разрушение образца.

Стекло имеет низкие значения прочности на изгиб и растяжение $\sim 3\text{--}10 \text{ кг/мм}^2$, что объясняется наличием дефектов на поверхности стекла. Его теоретическая прочность, определяемая разрушением межатомных связей, оценивается как $1000\text{--}1500 \text{ кг/мм}^2$.

Предел прочности σ кварцевого стекла выше остальных. Для повышения прочности стекла используют такие способы, как закалка, ионный обмен, травление, нанесение покрытий.

Хрупкое разрушение стекла под воздействием внешних сил начинается с поверхности в результате образования и развития поверхностных дефектов (трещины Гриффитса), которые обусловлены:

- разрывом связей Si-O-Si вследствие абразивного действия твердых частиц;
- разрушением поверхности в результате химического взаимодействия с влагой и газами воздуха.

Трещины Гриффитса имеют малые размеры, их не удастся наблюдать даже с помощью современных электронных микроскопов.

Трещины действуют как концентраторы напряжений. Это означает, что даже при небольшом напряжении, приложенном к стеклу, напряжение в трещине приближается к теоретической прочности стекла или превышает ее.

Механизм разрушения стекла:

- рост одной наиболее опасной трещины под воздействием приложенного напряжения;
- возникновение и рост вторичных трещин, образующих при встрече с первой трещиной и друг с другом многочисленные линии сколов.

Визуально в изломе образца можно наблюдать две зоны, соответствующие двум этапам разрушения:

- в первой зоне зеркальная поверхность обусловлена ростом одной трещины;
- во второй зоне шероховато-раковистая поверхность обусловлена ростом большого числа трещин.

Деформационные свойства стекла.

Деформация — изменение положения точек тела под действием нагрузки, приводящее к изменению взаимного расстояния между ними. Виды деформации зависят от характера действующих нагрузок (деформации растяжения, сжатия, изгиба, кручения и т. п.).

Стекла в твердом состоянии подвержены только упругим деформациям (исчезают после удаления вызвавшей их нагрузки).

ЛЕКЦИЯ 7

Методы определения элементного состава

Для определения элементного состава объектов судебной экспертизы используют методы атомной спектроскопии, рентгенофлуоресцентный анализ и электронно-зондовый микроанализ. Выбор метода зависит от задач, поставленных перед экспертом. Эти методы не являются взаимозаменяемыми, т. к. они отличаются по чувствительности на отдельные элементы, по воздействию на объект, по скорости проведения анализа. В связи с этим не исключена возможность одновременного использования данных методов при исследовании одного объекта экспертизы¹.

7.1. Основные теоретические положения спектроскопии

Современные спектроскопические методы являются основными при установлении строения вещества.

Методы спектроскопии используют для установления элементного и молекулярного состава и структуры вещества. Преимуществом спектральных методов является возможность проведения анализа за относительно короткий промежуток времени на небольшом количестве вещества.

Спектроскопические методы основаны на взаимодействии света (электромагнитного излучения) с веществом, приводящим к различным энергетическим переходам — электронным колебательным, вращательным, а также переходам, связанным с изменением направления магнитного момента (спина) электронов или ядер².

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 572.

² Основы аналитической химии: Учебник для вузов. Кн. 2. Методы химического анализа. С. 199.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии и включает видимый свет, тепловое, рентгеновское, ультрафиолетовое и радиоизлучение (рис. 18).

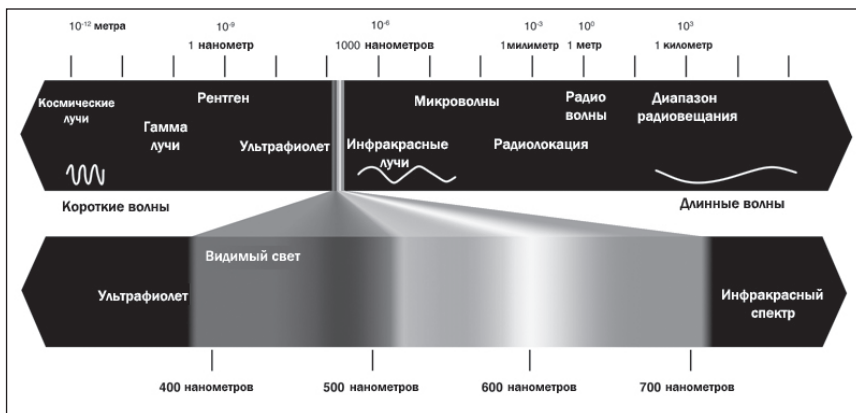


Рис. 18. Электромагнитное излучение

Распространение электромагнитного излучения представляют как волновой процесс, характеризующийся скоростью распространения, частотой ν , длиной волны и амплитудой волны.

Основные характеристики электромагнитного излучения:

- длина волны λ — это расстояние, пробегаемое волной за один полный период;
- волновое число (величина обратно пропорциональная длине волны) — число полных волн данной длины, укладывающихся на одном сантиметре;
- частота колебаний — это отношение скорости света к длине волны.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом характеризуется спектром.

Спектр — зависимость количества поглощенной или излученной системой энергией от длины волны или другого параметра (электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн, частотам переходов или по энергиям).

Согласно квантовой механике, свет представляет собой поток частиц, называемых квантами или фотонами. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения. В основном энергетическом состоянии электроны в атоме занимают самые нижние энергетические уровни, располагаясь на них в соответствии с законами квантовой механики. При поглощении кванта энергии электрон переходит из основного состояния в более высокое, возбужденное, при этом энергия кванта должна точно соответствовать разности соответствующих энергетических уровней. 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 в спектре определенной частотой ν или длиной волны λ перехода. Число спектральных линий в спектре 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, и это приводит к возникновению около электронных уровней молекулы колебательных и вращательных подуровней.

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 — другими словами, переходит в возбужденное состояние.

Поскольку в молекулах каждое основное и возбужденное состояние разбивается на ряд энергетических подуровней, спектры молекул являются, как правило, полосатыми, а спектры атомов из-за отсутствия колебательных подуровней довольно простые, линейчатые.

Воздействие электромагнитного излучения различной спектральной области (длины волны) с веществом характеризует различные внутриатомные и внутримолекулярные переходы.

*Электронные спектры (рис. 19)*¹ обусловлены переходом электронов наружных оболочек атомов с одного энергетического уров-

¹ URL: [www.intuit.ru/studies/courses/590/446/lecture/9940? page=3](http://www.intuit.ru/studies/courses/590/446/lecture/9940?%20page=3)

ня на другой. Эти спектры занимают видимую и УФ-области. При переходе электронов в основное состояние происходит испускание света — флуоресценция.

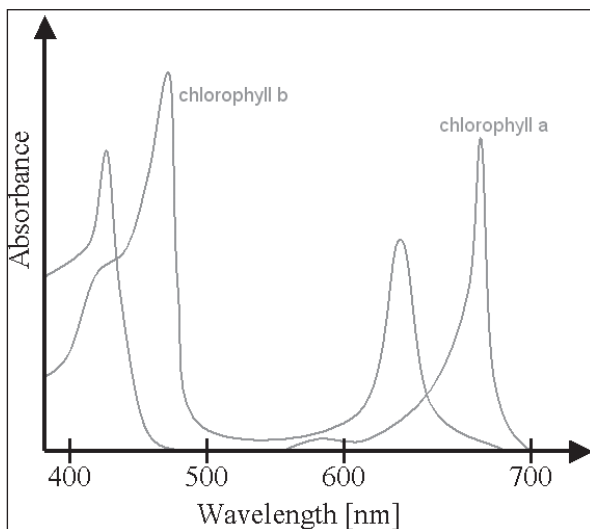


Рис. 19. Спектр поглощения хлорофилла (зависимость поглощения хлорофиллов а и b от длины волны в видимой области света)

Колесательно-вращательные спектры (рис. 20) обусловлены изменениями энергии колебательных подуровней. Такие переходы, как правило, происходят в ближней инфракрасной области и сопровождаются изменениями вращательных энергетических подуровней. Вращательные спектры располагаются в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

Романовские спектры (спектры комбинационного рассеивания) обусловлены изменением колебательных и вращательных подуровней одновременно. Такие переходы происходят в ближней ИК-области. Романовская спектроскопия дополняет информацию, полученную с помощью вращательных и колебательно-вращательных спектров (рис. 20)¹.

¹ URL: femto.com.ua/articles/part_1/1410.html

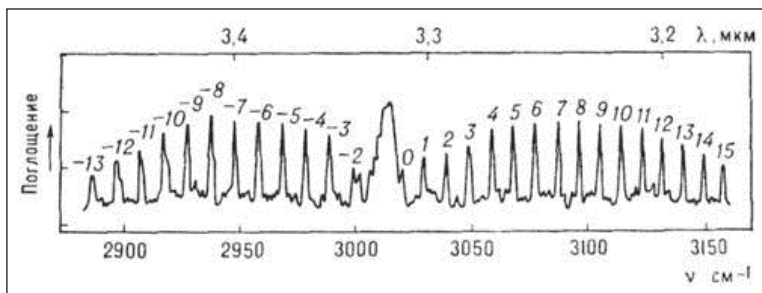


Рис. 20. Спектр поглощения газообразного метана (CH_4) (вращательно-колебательная полоса в области $\lambda=3,3$ мкм)

Спектры парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса (рис. 21)¹ обусловлены изменением направления спинов соответственно электронов и ядер в магнитном поле.

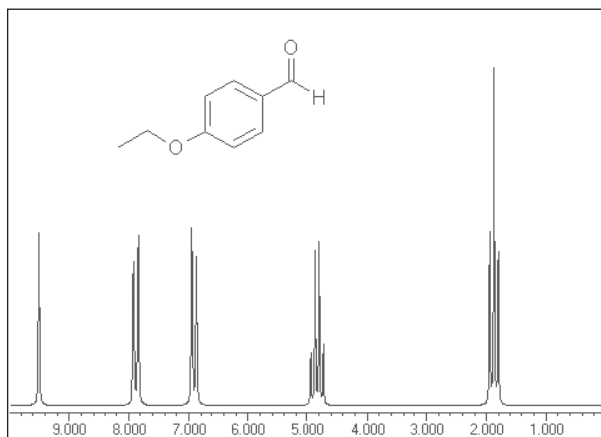


Рис. 21. Спектр ЯМР ^1H 4-этоксibenзальдегида.

Для измерения в каждом спектральном диапазоне используется специальное оборудование. Одни типы спектров получить довольно легко, другие требуют довольно сложного оборудования.

¹ URL: kak.znate.ru/docs/index-20413.html?page=3.

Спектроскопию, как и спектры, можно классифицировать по ряду оснований (табл. 12)¹.

Таблица 12. Классификация видов спектроскопии

Основание деления	Классификация
<ul style="list-style-type: none"> По областям электромагнитного излучения 	ультрафиолетовая, видимая, инфракрасная, рентгеновская и др.
<ul style="list-style-type: none"> По характеру взаимодействия с веществом 	спектроскопия поглощения (абсорбционная), испускания (эмиссионная), рассеяния (комбинационного рассеивания) и отражения (спектроскопия отражения)
<ul style="list-style-type: none"> По изучаемым объектам 	атомная и молекулярная
<ul style="list-style-type: none"> По фазовому состоянию анализируемого вещества 	рентгенофазовый, рентгеноструктурный

7.2. Методы атомной спектроскопии

Методы атомной спектроскопии применяют в экспертных исследованиях для определения качественного элементного состава по индивидуальным атомным спектрам и количественного содержания элементов по интенсивности отдельных спектральных линий. Методы основаны на переходах валентных и внутренних переходах из одного энергетического состояния в другое. Поскольку переходы, которые могут совершать электроны в атоме, зависят от расположения занятых и свободных энергетических уровней, атомные спектры для разных элементов строго индивидуальны. Спектры атомов некоторых элементов, например, натрия, состоят всего лишь из нескольких спектральных линий, а в спектрах других элементов, например, железа, насчитываются тысячи отчетливо воспроизводимых спектральных линий. Теоретически для простых атомов по расположению линий в спектре можно установить их электронную структуру и таким образом провести качественный анализ элементного состава объекта. На эмпирической зависимости между ин-

¹ Основы аналитической химии: Учебник для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. Кн. 2. Методы химического анализа. С. 204.

тенсивностью отдельных спектральных линий, называемых аналитическими, основан количественный анализ элементного состава.

Атомная спектроскопия основана на атомной эмиссии (от лат. *emissio* — выпуск, испускание) и атомной абсорбции (от лат. *absorbeo* — поглощаю).

По этим основаниям выделяют два больших класса методов атомной спектроскопии:

- эмиссионные методы, основанные на измерении излученной возбужденными атомами энергии;
- абсорбционные методы, в которых регистрируется поглощенная атомами энергия.

Исследуемые пробы вещества переводят в состояние атомов (атомизируют). Методы различаются по способу атомизации и возбуждения исследуемой пробы вещества.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) — метод элементного анализа по спектрам испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150–800 нм.

Атомизация вещества и возбуждение атомов происходит под действием высокой температуры. Роль атомизаторов и одновременно источников возбуждения, используемых в АЭС и различающихся по температуре, выполняют: электрическая дуга, искра, индуктивно-связанная плазма (ИСП). При высокой температуре в источнике возбуждения происходит плавление и испарение вещества, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновении с электронами переходят в возбужденное состояние, а затем (через 10^{-7} – 10^{-9} сек.) самопроизвольно возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией, испуская квант энергии. Регистрируется оптический спектр испускания возбужденных атомов¹. Если спектр регистрируется визуально, прибор называется спектроскоп, если на фотопластинке — спектрограф, если с помощью фотоэлемента — спектрометр.

В атомной спектрометрии в отличие от молекулярной спектрометрии имеет место так называемый линейный спектр. Эти ли-

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. С. 574.

нии представлены посредством узко ограниченной области. В качестве примера приведены атомно-эмиссионные спектры Hg и Fe УФ-области (рис. 22¹).



Рис. 22. Эмиссионные спектры Hg и Fe

Эти спектры, посредством положения (длины волны) и силы свечения (интенсивности) эмиссионных линий, предоставляют информацию, во-первых, о типе атома и, во-вторых, о количестве соответствующего типа атома. Другими словами, мы получаем информацию о качественном и количественном содержании².

Метод позволяет одновременно определять около 70 химических элементов с высокой селективностью.

Количественный анализ основан на измерении интенсивности спектральных линий и на зависимости между концентрацией элемента и интенсивностью его спектральных линий, которая определяется формулой Ломакина:

$$I = a c^b ,$$

где I — интенсивность спектральной линии определяемого элемента;

c — концентрация;

a и b — константы.

Предел обнаружения 10–3–10–4%, точность (1–5%).

Недостатки метода — необходимость строгого соблюдения условий возбуждения для обеспечения хорошей воспроизводимости. Однако даже при тщательном выполнении условий воспроизводимости требуется новая калибровка прибора при каждом включении пламени: либо каждый раз снимается калибровочный график по стандартным растворам, либо используется метод добавок.

¹ URL: www.spectrometer.by/page/documentation/section/5/id/48

² URL: www.nalkho.com/information/oes/

Эмиссионно-спектральные методы наиболее эффективны для быстрого анализа большого числа сходных образцов и для определения следовых концентраций элементов¹.

В зависимости от источника возбуждения (дуга постоянного и переменного тока, искра, индуктивно-связанная плазма) выделяют следующие **методы АЭС, используемые в экспертной практике**:

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

Эмиссионная фотометрия пламени. В данном методе в качестве источника возбуждения используют пламя (рис. 23)². Наиболее часто используют пламя смесей воздух-ацетилен (Т.2100–2400 К) и оксид азота-ацетилен (Т.3000–3200 К), реже смесей воздух-пропан (Т.2000-2200 К) и оксид азота-пропан (Т.3000 К).

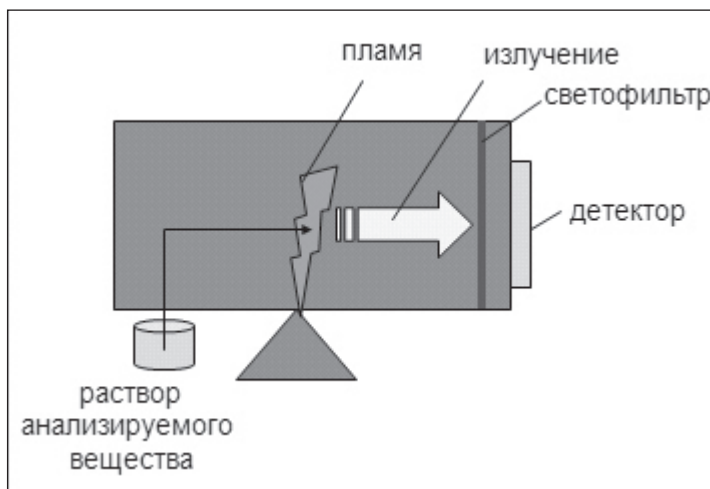


Рис. 23. Схема пламенно-эмиссионного анализа

¹ URL: www.chemistrynews.ru/analchem/instrumentalnie_metodi/optika/emissija.aspx

² URL: www.chemistrynews.ru/analchem/instrumentalnie_metodi/optika/emissija.aspx

Исследуемое вещество обычно вводят в пламя в виде растворов (распыляют). В пламени протекает ряд процессов: испарение растворителя с образованием твердых частиц вещества, испарение твердых частиц с образованием атомного пара, диссоциация молекул на атомы, частичная ионизация, возбуждение атомов, возвращение атомов в исходное состояние с выделением кванта света. Интенсивность излучения атомами пропорциональна их концентрации в пламени¹.

Метод используется главным образом для определения микроколичеств щелочных и щелочно-земельных металлов. Предел их обнаружения находится в диапазоне 0,001–1 мкг/мл. Высокая стабильность свечения пламени обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов и позволяет при определенных условиях установить линейную связь между содержанием элемента и показаниями регистрирующего устройства. Основное ограничение метода — необходимость переведения анализируемых проб в раствор и, как правило, одноэлементность анализа.

Эмиссионный спектральный анализ в дуге постоянного или переменного тока (ЭСА). Электрическая дуга постоянного тока — более высокотемпературный источник, чем пламя. Анализируемый образец в измельченном виде помещают в углубление в нижнем электроде, который, как правило, включают анодом в цепь дуги. Под действием дуги торец анода разогревается примерно до 3500 К (для угольных электродов), благодаря чему обеспечивается испарение твердых проб, помещенных в кратер анода.

В угольной дуге постоянного тока возбуждаются спектры почти всех элементов, за исключением некоторых газов и неметаллов. По сравнению с измерениями эмиссии в пламени, дуговой разряд обеспечивает снижение предела обнаружения элементов примерно на порядок величины. Однако дуговой разряд отличается неустойчивостью, что влияет на воспроизводимость результатов и соответственно точность измерения.

Для атомизации и возбуждения используют и дугу переменного тока. Для поддержания ее горения необходимы специальные поджигающие устройства. Температура разряда дуги переменного

¹ Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа: Учебник для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Академия, 2012. С. 257.

тока несколько больше, чем в дуге постоянного тока, а измерения интенсивностей спектральных линий характеризуются лучшей воспроизводимостью

Преимущество методов ЭСА в возможности определения одновременно до 20–40 основных и примесных элементов исследуемого объекта. При идентификационных исследованиях содержание примесных элементов является групповым признаком объектов, сравниваемых по технологии изготовления либо по условиям существования.

Методы ЭСА применяются в судебной экспертизе для установления по одинаковому качественному элементному составу и количественному содержанию элементов компонентного состава следующего:

- вида (черный, цветной, драгоценный) и рода (соответствие марке черного, цветного металла и сплава) металла;
- природы объектов неорганического происхождения, минеральной составляющей объектов СЭМВИ (стекла, керамики, ЛКМ и ЛКП, ГСМ и НФ, строительных материалов);
- родовой (например, отнесение осколков стекла к фарному или оконному), а в ряде случаев и общей групповой принадлежности сравниваемых объектов (сплавов для изготовления боеприпасов, различных типов стекла, включая стекловолокно; лакокрасочных покрытий и материалов; бумаги, включая денежные купюры и ценные бумаги; наркотических веществ растительного происхождения; горюче-смазочных материалов и др.), либо источника происхождения (например, конопля по месту произрастания);
- факта контактного взаимодействия объектов судебной экспертизы с драгоценными металлами.

Лазерный микроспектральный анализ (ЛМСА). Это метод качественного и количественного анализа элементного состава вещества, в котором источником возбуждения является сфокусированное лазерное излучение.

Метод ЛМСА имеет ряд преимуществ, определяющих его использование в судебной экспертизе:

- при его использовании объект практически не повреждается;
- не требуется подготовка проб (растворение твердых веществ, необходимое для ЭСА);
- для анализа необходимы предельно малые размеры (до 20 мкм) и количества (до 1 мкг) объекта.

Метод используется для анализа состава микровключений в различного рода объектах, а также для послойного анализа (без разделения слоев) многослойных ЛКП. Метод ЛМСА позволяет практически без повреждения объекта устанавливать содержание драгоценных металлов в сплаве и его соответствие пробе ювелирного изделия.

Относительный предел обнаружения — от 0,001% (зависит от материала). Минимальный размер пятна воздействия — 10 мкм.

Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) — наиболее перспективный метод эмиссионного спектрального анализа.

Плазма — газ, в котором атомы находятся в ионизированном состоянии.

Для ИСП используется аргоновая плазма, в которую вводится распыленная жидкая проба. В плазме проба ионизируется, и эти ионы испускают свет с различной длиной волны, которая затем измеряется.

Таблица 13. Преимущества и ограничения ИСП

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • возможность определения большого числа элементов периодической системы (70–80 элементов); • определение основных компонентов и следовых количеств элементов по единым градуировочным графикам; • автоматизация, компьютерное управление процессом анализа. 	<ul style="list-style-type: none"> • возможность проведения анализа только веществ, находящихся в растворах.

Однако ограничение метода можно рассматривать и как преимущество в отношении веществ органической природы (в частности, бензинов, керосинов) и солевых растворов, которые другими методами ЭСА исследовать затруднительно.

Преимущества метода ИСП позволяют использовать его для решения идентификационных задач в отношении широкого круга объектов (жидких и твердых, неорганической и органической природы), для установления как групповой принадлежности объектов (по технологии изготовления или условиям существования), так и индивидуально-конкретного тождества.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) — чувствительный и селективный метод определения качественного и количественного элементного состава объектов, основанный на измерении поглощения электромагнитного излучения атомным паром вещества.

Схема проведения анализа представлена на *рис.24*¹

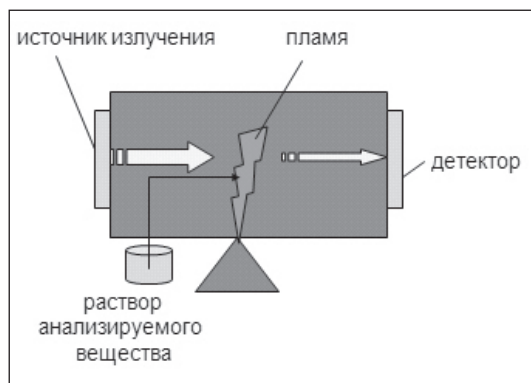


Рис. 24. Схема атомно-абсорбционного анализа

Перевод исследуемого вещества в атомный пар (атомизацию) осуществляют, распыляя его раствор в высокотемпературное пламя, которое получают при горении ацетилена в воздухе (T пламени 19000°C) или в кислороде (T пламени 31000°C) (пламенный вариант), или испаряя сухой остаток раствора в печи при температурах до 3000°C (электротермический вариант). Через получаемый атомный пар пропусают линейчатое видимое или УФ излучение, соответствующее атомному спектру определяемого элемента. Регистрируемый аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения в результате поглощения энергии атомами) связан с числом возбужденных атомов и служит мерой концентрации элемента².

¹ URL: www.chemistrynews.ru/analchem/instrumentalnie_metodi/optika/AAS.aspx

² Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. С. 573.

Интенсивность поглощенного света, согласно закону Ламберта-Бера, пропорциональна концентрации химического элемента:

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon C d \quad ,$$

где D — измеряемый сигнал (оптическая плотность),
 ε — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества,

d — толщина поглощающего слоя,

c — концентрация вводимого в пламя раствора анализируемого вещества.

При каждом включении пламени строят калибровочный график (рис. 25) — зависимость D от концентрации, используя набор стандартных растворов анализируемого вещества.

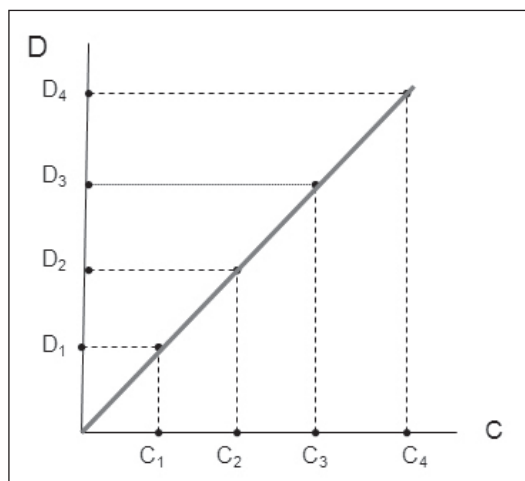


Рис. 25. Калибровочный график

Желательно, чтобы состав этих растворов соответствовал составу анализируемого раствора, так как другие компоненты пробы тоже вносят свой вклад в поглощение света. Когда состав анализируемого раствора неизвестен, лучше использовать метод добавок¹.

¹URL: www.chemistrynews.ru/analchem/instrumentalnie_metodi/optika/AAS.asp

Таблица 14. Преимущества и ограничения ААС

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • высокая чувствительность: абсолютные значения пределов обнаружения для многих элементов составляют 10^{-11}–10^{-14} грамм (в пламенном варианте содержание элементов в пробе не менее 10^{-2}–1 мкг/мл; в электротермическом — $5 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл). • хорошая воспроизводимость: погрешность результатов не превышает 1–4%. 	<ul style="list-style-type: none"> • трудоемкость осуществления многоэлементного анализа. ААС целесообразно использовать, когда стоит задача определения содержания менее 5–7 элементов в пробе. • метод в основном пригоден для анализа растворов, в связи с чем, например, для таких объектов, как металлы требуется их предварительное растворение.

В судебно-экспертных исследованиях метод ААС используется:

- для определения в смывах с рук и на одежде стрелявшего элементов, входящих в состав продуктов выстрела — сурьмы, свинца и бария (элементов капсюльного состава боеприпасов);
- для определения содержания меди в области огнестрельного повреждения при установлении дистанции выстрела из некоторых видов оружия;
- для дифференциации установления источника происхождения и факта фальсификации жидких объектов (ГСМ и НП, вода, соки, спиртосодержащие жидкости) по их микроэлементному составу;
- для установления вида (цветной, черный, драгоценный), рода (соответствие марке черного, цветного металла и сплава) металла (после растворения);
- для установления общей групповой принадлежности, источника происхождения и факта контактного взаимодействия (например, драгоценных металлов с чашками весов) твердых объектов (после растворения);
- для установления общей групповой принадлежности сравниваемых волокон прямым анализом наличия хрома, меди, никеля и кобальта в содержащих металл красителях;
- для определения содержания тяжелых металлов в питьевой воде, пищевых продуктах, почве, растениях, биоматериалах (кровь, моча), спиртосодержащих жидкостях, а также для установления количества драгоценных металлов (золота и серебра) в сплавах.

7.3. Рентгеноспектральный анализ

Метод рентгеноспектрального анализа (РСА) является очень чувствительным (10^{-12} – 10^{-14} г) и точным методом элементного анализа и осуществляется в двух разновидностях:

- по первичному спектру – электронно-зондовый (локальный рентгеноспектральный) микроанализ;
- по вторичному рентгеновскому излучению – рентгенофлуоресцентный анализ.

Метод РСА позволяет одновременно определять все элементы от натрия до урана. РСА используется при экспертном исследовании ЛКП и ЛКМ, металлов, сплавов, криминалистических идентификаторов, лекарственных средств и др.

Электронно-зондовый микроанализ – метод локального анализа, основанный на взаимодействии электронного пучка (зонда) с образцом, при котором возникает характеристическое рентгеновское излучение.

Схема электронно-зондового микроанализатора показана на рис. 26¹.

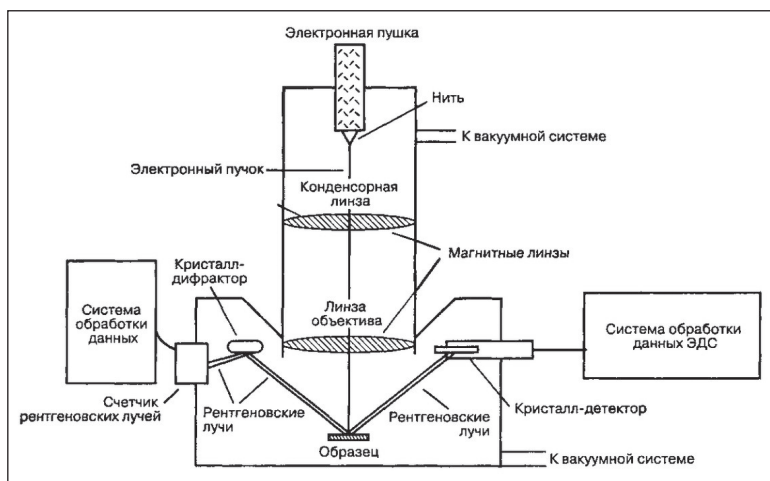


Рис. 26. Схема электронно-зондового микроанализатора

¹ URL: injzashita.com/elektronno-zondoviiie-mikroanaliz-pma.html

Спектр рентгеновского излучения дает информацию об элементном составе образца в месте взаимодействия. Малый диаметр зонда (около 1 мкм) позволяет определять элементный состав вещества в объеме нескольких кубических микрон, то есть состав практически пылевидных частиц.

В его основе лежит сопоставление рентгеновского излучения исследуемого образца с набором стандартов, т. е. испускаемые образцами рентгеновские лучи сравниваются с теми, которые получены в тех же экспериментальных условиях от стандартов известного состава.

Электронно-зондовый микроанализатор (*рис. 27*)¹ обязательно снабжен микроскопом для точного выделения анализируемого участка образца. Обычно образец берется в виде полированного петрографического шлифа или какого-либо полированного фрагмента и после анализа его можно использовать для детальных оптических исследований.



Рис. 27. Электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230

¹ URL: www.evangard-semi.ru/jeolepma

**Таблица 15. Преимущества и ограничения
электронно-зондового микроанализа**

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • исследование элементного состава происходит одновременно с его наблюдением; • можно делать последовательный анализ совокупности точек или, сошлифовывая слой за слоем, анализировать образец по глубине; • возможность определять элементы от натрия до урана с минимальным содержанием элемента в объекте 0.1%, при этом минимальный объем вещества составляет несколько кубических микрон. 	<ul style="list-style-type: none"> • химический анализ с помощью электронного зонда не является полным, при котором неизвестное вещество определяется в форме составляющих его компонентов.

В судебной экспертизе электронно-зондовый микроанализ используется в следующих целях:

- исследование неизвестных вещества для предварительной оценки их природы и выбора дальнейшей схемы исследования;
- исследование твердых объектов, имеющих неорганическую природу: продукты выстрела, металлы и сплавы, минералы, ювелирные изделия (для оценки состава сплава и природы камней) и др.,
- исследование органических веществ (клеи, резины, объекты биологической природы и др.) для установления состава содержащихся в них минеральных компонентов.

Современные электронно-зондовые микроанализаторы сочетают в себе возможности двух приборов: рентгеновского микроанализатора с электронным зондом и сканирующего электронного микроскопа.

Метод позволяет определять содержание элементов от бора до урана в диапазоне концентраций от 0.005 до 100% в микроучастках размером около 1 микрона с высоким пространственным разрешением (до 0.02мкм) и одновременно получать высококачественные изображения поверхности во вторичных, отраженных и поглощенных электронах в диапазоне увеличений от 40 до 25000х для изучения тонких особенностей морфологии и структуры вещества¹.

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 573.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (рис. 28¹). Метод основан на получении вторичного рентгеновского излучения (флуоресценции) элементов, входящих в состав пробы, при облучении ее полихроматичным рентгеновским излучением. Источником первичного возбуждающего рентгеновского излучения обычно служат рентгеновские трубки специальной конструкции. В отдельных случаях в качестве источника возбуждения используют мощное синхротронное излучение (излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с очень большими скоростями в магнитном поле — магнитотормозное).

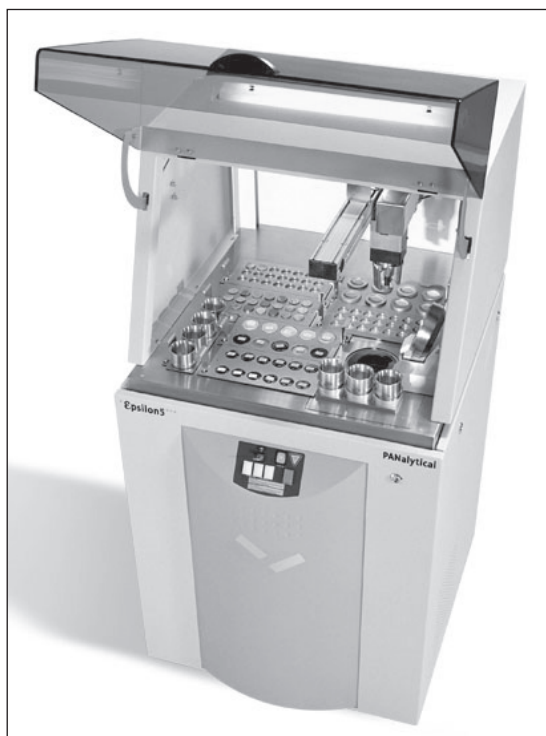


Рис. 28. Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр PANalytical Epsilon 5

¹ URL: www.ik-pan.krakow.pl/cezas/eng/img/ap_8.jpg

**Таблица 16. Преимущества и ограничения
рентгенофлуоресцентного метода**

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • возможность обнаружения и количественного определения относительно тяжелых элементов в любых сложных соединениях; • возможность быстрого многоэлементного (от натрия до урана) количественного и полуколичественного анализа твердых, жидких и порошкообразных образцов (при качественном анализе проб получение рентгеновского спектра и диагностика всех элементов, присутствующих в пробе, занимает не более 1 мин.); • диапазон определяемых концентраций — от 0,0001% до 100%; • для качественного элементного анализа не предъявляется никаких требований к подготовке пробы — ее форма и агрегатное состояние могут быть любыми, а размер определяется используемым прибором (при проведении количественного определения точность анализа зависит от формы и размеров пробы, характера поверхности, как и в любом рентгеноспектральном методе); • относительная простота получаемых спектров и удобство их расшифровки; • возможен одновременный анализ более 30 элементов; • процесс анализа с помощью современных приборов полностью автоматизирован. 	<ul style="list-style-type: none"> • сравнительно высокие пределы обнаружения, трудность определения легких элементов.

В исследовании объектов судебной экспертизы рентгенофлуоресцентный метод используется, так же как и электронно-зондовый, при анализе металлов и сплавов, минералов, строительных материалов, а также при предварительном исследовании объектов неустановленной природы.

Существуют три основных типа спектральной рентгеновской аппаратуры: сканирующие рентгеновские спектрометры; многоканальные рентгеновские спектрометры; энергодисперсионные спектрометры.

Приборы первого типа обычно имеют один спектрометрический канал, последовательно перестраиваемый в ходе анализа на различные спектральные аналитические линии. Приборы второго типа имеют несколько спектральных каналов, каждый из которых настроен на определенную аналитическую линию. Приборы третьего типа, основанные на использовании полупроводниковых детекторов высокого разрешения, позволяют одновременно регистрировать рентгеновский спектр в широком диапазоне длин волн — от 0,01 до 1 нм, который включает спектральные линии от натрия до урана. Большие аналитические возможности приобретают энергодисперсионные спектрометры при использовании в качестве источника возбуждения синхротронного излучения, которое в 10^4 – 10^5 раз превосходит по интенсивности излучение рентгеновской трубки. Энергодисперсионные спектрометры часто используются в сочетании с другими аналитическими приборами, например, с электронным микроскопом или с рентгеновским дифрактометром (прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновского излучения дифрагированного на кристаллическом объекте), что позволяет одновременно определять химический и фазовый состав исследуемого вещества¹.

¹ См. подробнее: *Афонин В. П.* Современное состояние рентгенофлуоресцентного анализа // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. Том XXXVIII: Проблемы аналитической химии. 1994. № 1. С. 53–58; *Ревенко А. Г.* Прогресс рентгеновских методов анализа. Иркутск, 2006. URL: www.pp-srv.ru/article/a-44.html

ЛЕКЦИЯ 8

Методы определения молекулярного состава и структуры

Методы, традиционно используемые для определения состава и структуры молекул, делятся по природе явлений, лежащих в их основе, на следующие классы:

- методы молекулярной спектроскопии;
- масс-спектрометрические методы;
- рентгенографические методы;
- хроматографические методы.

Эти методы используются в экспертных исследованиях для обнаружения веществ, определения их молекулярного состава и структуры, т. е. это методы установления строения вещества.

При производстве экспертиз, как правило, используется совокупность методов, относящихся к одному или разным классам.

8.1. Методы молекулярной спектроскопии

Методы молекулярного спектрального анализа основаны на эффектах, вызванных разнообразными энергетическими переходами в результате взаимодействия молекул с излучением. Спектры молекул содержат более детальную информацию о веществе, в которой заложены данные не только об элементном составе вещества, но и характере соединения атомов между собой в молекуле.

Энергетическое строение молекулы отличается от строения атома. При образовании молекул электроны атомов занимают новые положения, появляются новые энергетические уровни. Атомы в молекуле могут колебаться и вращаться вокруг связей, и это приводит к возникновению около электронных уровней молекулы колебательных и вращательных подуровней. Поскольку в молекулах каждое основное или возбужденное электронное состояние разбивается на ряд энергетических подуровней, спектры молекул явля-

ются, как правило, полосатыми, в отличие от довольно простых линейчатых спектров атомов.

Методы молекулярного спектрального анализа основаны на эффектах, вызванных разнообразными энергетическими переходами в результате взаимодействия молекул с излучением.

В зависимости от природы переходов различают следующие **традиционные методы молекулярной спектроскопии**¹:

- молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях;
- люминесцентный анализ;
- инфракрасная спектроскопия;
- спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия);
- радиоспектроскопические методы анализа.

Перечисленные методы, в основном, не являются взаимозаменяемыми и при решении некоторых экспертных задач могут использоваться в совокупности. Например, при анализе криминалистических порошков, используемых для метки денежных купюр при расследовании взяток, для установления природы красителя (хромофорной группы) используют абсорбционную спектроскопию в видимой и УФ-области и люминесцентный анализ.

Преимущество молекулярной спектроскопии перед атомной в том, что в процессе получения спектров вещество не изменяется.

8.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра

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

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. С. 577.

поглощенного света соответствует определенному переходу, поэтому пики на спектрах поглощения вещества обусловлены присутствием в нем характерных структур.

Группа в молекуле, которая дает вклад в спектр поглощения, называется *хромофором*. Такой группой может быть, например, карбонильная группа $>C=O$ или ароматическое бензольное кольцо.

Для регистрации спектров поглощения используют *спектрофотометры* (рис. 29)¹.



Рис. 29. Современный двулучевой спектрофотометр

В этих приборах индикатором служит фотоэлемент (преобразователь световой энергии в электрическую), ток в котором пропорционален интенсивности падающего на него света. В монохроматоре выделяется свет определенной длины волны, который проходит сквозь кювету с раствором исследуемого образца, который частично поглощается и затем попадает на фотоэлемент (рис. 30).²

¹ URL: anchemy.susu.ac.ru/forschool/labs/

² URL: 5fan.ru/wievjob.php?id=3914

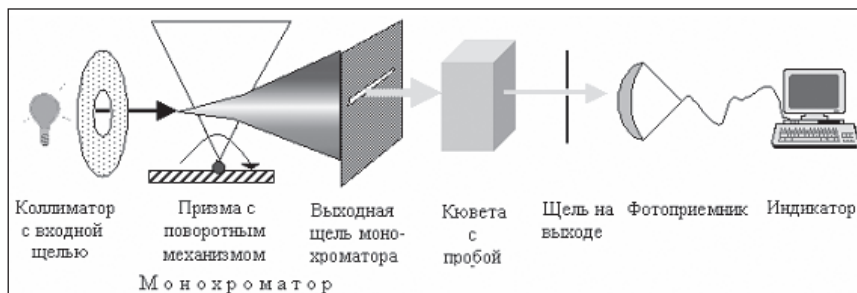


Рис. 30. Основные элементы спектрофотометра

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).

Определение концентрации вещества в растворе проводится в соответствии с основным законом поглощения света — законом Ламберта-Бэра:

Поглощение A или экстинкция E пропорционально концентрации поглощающего вещества и толщине образца:

$$E = \epsilon c d ,$$

где ϵ — коэффициент молярной экстинкции поглощающего вещества при длине волны λ (заменяют поглощением света образцом толщиной в 1 см, содержащим 1% раствор исследуемого вещества),

c — молярная концентрация раствора,

d — оптический путь или толщина образца 1 см.

Неразрушающий характер, экспрессность и высокая чувствительность метода позволяют использовать его на первом этапе исследования малых количеств объектов судебной экспертизы, главным образом веществ и материалов.

В экспертной практике метод молекулярной спектроскопии в видимой и УФ-области используется для решения следующих задач:

- для сравнительного исследования объектов с целью установления их родовой, групповой принадлежности: окрашенных стекол,

красителей волокон, вин, химических ловушек и идентификационных меток, губных помад, наркотиков кустарного производства, табака (экстракты алкалоидов) и др.;

- для дифференциации по УФ-спектрам ГСМ и НП смазочные масла, моторное топливо (установление вида марки топлива);
- для определения концентрации веществ (наркотически активные компоненты, активное начало и органические наполнители лекарственных средств, добавки в различных полимерных материалах, гумусовые кислоты в почвах и др.);
- установление марки красителей, входящих в состав различных материалов, например, текстильных волокон, паст шариковых ручек;
- для решения задачи о давности производства выстрела из охотничьих ружей (с помощью специального индикатора, за концентрацией которого наблюдают по его электронным спектрам поглощения, определяют содержание оксида азота (газообразного продукта, образующегося в результате выстрела) в канале ствола в различное время после выстрела);¹
- для определения некоторых активных компонентов лекарственных препаратов и наркотических средств (например, сильнодействующего вещества клофелина и наркотического средства промедол, спектры которых представляют собой индивидуальную совокупность полос поглощения, позволяющую с использованием информационно-поисковой системы установить искомое вещество).

Таблица 17. Преимущества и ограничения метода молекулярной спектроскопии в видимой и УФ-области

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • достаточно микроколичеств пробы: единичное микроволокно, частица ЛКП размером 0.1–0.5 мм, единичный штрих, концентрация определяемого компонента до 10^{-5}–10^{-6} %¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • 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.

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. С. 578.

При установлении состава вещества данный метод используется в совокупности с методами инфракрасной спектроскопии, ЯМР и др.

8.3. Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ — это совокупность методов, основанных на явлении люминесценции — свечении вещества, возникающем в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное.

По характеру возбуждения различают следующие виды люминесценции:

- фотолюминесценции (источник энергии возбуждения — свет);
- хемилюминесценции (химические реакции);
- радиолюминесценции (радиоактивное излучение);
- рентгенолюминесценции (рентгеновское излучение).

В экспертной практике наибольшее распространение получил анализ, основанный на фотолюминесценции исследуемого вещества, возбуждаемой УФ-излучением — спектрофлуориметрия.

Обнаружение многих объектов судебной экспертизы основано на их люминесценции (свечении) при облучении УФ-светом, которую наблюдают визуально. Для измерения люминесценции используют спектрофлуориметры, с помощью которых изучаются спектры испускания вещества.

Спектр флуоресценции сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн. Это явление получило название «Стоксов сдвиг». Его причиной являются безызлучательные релаксационные процессы. В результате часть энергии поглощенного фотона теряется, а испускаемый фотон имеет меньшую энергию, и, соответственно, большую длину волны (*рис. 31*)¹.

Так же, как и электронные спектры поглощения, спектры люминесценции не специфичны, поэтому в экспертной практике для установления природы неизвестных веществ метод используется в совокупности с другими методами. Исключения составляют случаи качественного и количественного определения почти всех элементов по люминесцентным реакциям, когда специфический

¹ URL: commons.wikimedia.org/wiki/File:Stokes_shift_rus.png?uselang=ru

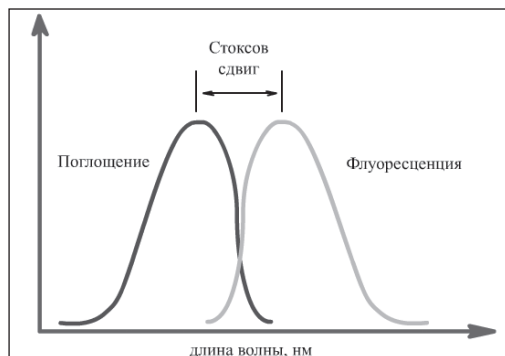


Рис. 31. Соотношение спектров поглощения и флуоресценции

органический реагент добавляется к раствору неорганических веществ и вызывает яркую люминесценцию¹.

Таблица 18. Преимущество и ограничения метода спектрофлуориметрии

Преимущество	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> высокая чувствительность (на один-два порядка выше, чем спектрофотометрия), что делает его более применимым для определения микропримесей. 	<ul style="list-style-type: none"> спектры флуоресценции не специфичны, что не позволяет устанавливать природу неизвестных веществ

В экспертной практике спектрофлуориметрия используется для решения следующих задач.

1. Для обнаружения люминесцирующих веществ и выявления невидимых следов на предметах-носителях или веществ, не обладающих собственной люминесценцией, после обработки их люминесцирующими реагентами:

- выявление следов пальцев рук человека (потожировых следов);
- для обнаружения и установления природы криминалистических идентификационных препаратов, используемых в качестве химических ловушек или меток (например, денежных купюр);
- для установления наличия следов крови по люминесценции гематопорфирина;

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. С. 579.

- для определения природы некоторых наркотических веществ, антидепрессантов и транквилизаторов (предел обнаружения 10 нг/мл);
- для установления последовательности выполнения пересекающихся штрихов;
- для установления первоначального содержания записей документов, содержащих вытравленный текст.

2. Для сравнения веществ по их люминесцентным характеристикам в идентификационном исследовании:

- установления родовой и групповой принадлежности ГСМ;
- определения групповой принадлежности пигментов ЛКП;
- определения групповой принадлежности волокон и их красителей.

8.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – метод анализа химических соединений, при котором поглощается энергия инфракрасной области электромагнитного излучения.

Поглощаемая энергия обуславливает переходы между колебательными и вращательными уровнями молекул. Совокупность полос спектра достаточно полно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Инфракрасные спектры абсолютно специфичны, поэтому их можно считать своеобразными «отпечатками пальцев» молекул (рис. 32)¹.

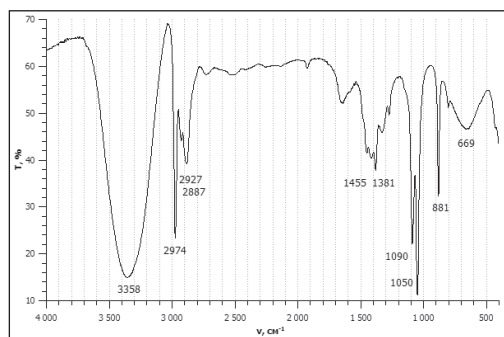


Рис. 32. ИК-спектр этанола

¹ URL: ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82%D1%8B

Таблица 19. Преимущество и ограничения ИК-спектроскопии

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • спектры поглощения и отражения вещества в ИК области в отличие от электронных спектров поглощения характеризуются большей индивидуальностью и отображают скелетные колебания и колебания характеристических групп в молекуле, что и определяет ценность метода при изучении структурно-группового состава веществ и материалов¹; • ИК-спектроскопия позволяет исследовать объекты в любом агрегатном состоянии; • в процессе анализа объекты не разрушаются. 	<ul style="list-style-type: none"> • не исследуются вещества, не имеющие специфического поглощения в ИК области (в основном неорганические галогениды и оксиды металлов); • при исследовании многокомпонентных систем, как правило, определяется состав двух- или трехкомпонентных смесей при содержании одного компонента не менее 5–10%; в остальных случаях требуется дополнительное разделение компонентов или их концентрирование.

ИК-спектроскопию применяют для определения практически любой функциональной группы, строения молекул и для идентификации соединений¹.

Метод ИК-спектроскопии используется в судебной экспертизе для решения следующих задач:

- установление вида лакокрасочных материалов по типу связующего;
- дифференциация ЛКП по типу связующего и по относительному количественному содержанию компонентов: связующего, пигмента, наполнителя;
 - установление марки клея;
 - установление вида изделий из полимерных материалов (полимерных рассеивателей транспортных средств, пленок, изолянт, изоляции проводов, фурнитуры и т. д.);
 - установление принадлежности к определенной классификационной категории фармпрепаратов, сильнодействующих и психотропных веществ, наркотических средств (по составу наполнителей и активных компонентов);

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. С. 580.

- дифференциация образцов героина по количественному содержанию диацетилморфина;
- установление вида пластичных смазок (по составу загустителей);
- установление вида паст для шариковых ручек (по составу смолы);
- определение вида химических волокон;
- определение примесей и типа присадок для дифференциации НП и ГСМ;
- определение вида растительных масел;
- установление структуры веществ, используемых в качестве химических ловушек и идентификационных меток;
- определение классификационной категории объектов неустановленной природы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния или КР-спектроскопия — это метод исследования структуры молекул, основанный на изменении колебательного и вращательного движения молекул, сопровождающегося изменением поляризуемости молекул в поле электромагнитного излучения¹.

Колебательные и вращательные переходы молекул наблюдаются в двух типах спектров: КР- и ИК-спектрах. Появление полос поглощения в КР-спектрах связано с рассеиванием излучения, в ИК-спектрах — с поглощением.

Когда видимый монохроматический свет проходит через прозрачную среду, часть его выходит, не поглотившись, часть поглощается, а ничтожная часть (10^{-6}) падающего света рассеивается под прямым углом к падающему пучку. Менее 1% рассеянного света имеет другую длину волны — явление, названное *эффектом Рамана*². Оно обусловлено тем, что возбужденные светом молекулы, потеряв избыточную энергию, не всегда возвращаются на исходный колебательный подуровень, поэтому свет, испускаемый ими, может иметь как меньшую, так и большую длину волны.

В отличие от ИК-спектров, в которых проявляются колебательные переходы, связанные с изменением дипольных моментов молекул, в КР-спектрах проявляются лишь те линии, которые со-

¹ Геккелер К., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы. М.: Химия, 1994. С. 303.

² См. подробнее: dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/5838/ЭФФЕКТ.

ответствуют колебаниям, сопровождающимся изменением поляризуемости молекулы (мера изменения электронного состояния молекулы). Поэтому КР-спектры (романовские спектры) дополняют информацию, полученную с помощью инфракрасной спектроскопии, а также используются для изучения структуры молекул, позволяя получить полную информацию о структурно-групповом составе вещества (рис. 33)¹.

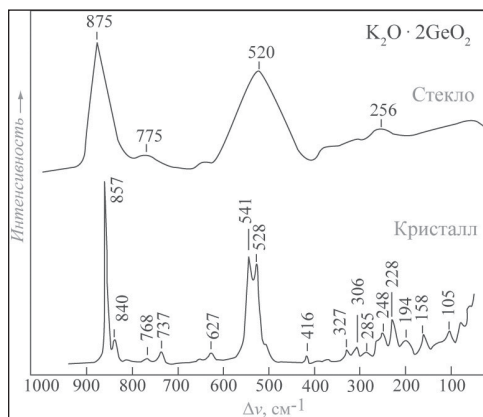


Рис. 33. КР- спектры стекла и кристалла одинакового состава

Таблица 20. Преимущества и ограничения КР-спектроскопии

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • возможность изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях, включая водные растворы; • проводить анализ без разрушения объекта; 	<ul style="list-style-type: none"> • невозможность анализа соединений, обладающих сильной флуоресценцией в видимой области спектра.

Этот метод позволяет решать следующие экспертные задачи¹:

- устанавливать состав многокомпонентных веществ (вещества неуставленной природы, лекарственные средства, полимерные материалы, материалы письма) при совместном использовании ИК- и КР-спектроскопии;

¹ URL: thesaurus.rusnano.com/wiki/article2041. С. 132.

- определять вид ЛКМ (по составу минеральных компонентов и связующих);
- устанавливать вид полимерной пленки в многослойных стеклах (триплекс) без предварительного разрушения;
- устанавливать природу драгоценных камней.

8.5. Радиоспектроскопические методы

К радиоспектроскопическим методам анализа, изучающим взаимодействие вещества с излучением в радиочастотном диапазоне, относятся спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методы основаны на энергетических переходах, связанных с изменением магнитных моментов ядер или электронов.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) — основан на явлении резонансного поглощения радиочастотной электромагнитной энергии веществом с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящимся во внешнем постоянном магнитном поле. Исследуемый образец помещается в магнитное поле и облучается радиоволнами. Положительно заряженное ядро вращается (явление резонанса), и его движущийся заряд создает магнитный момент. Таким образом, ядра атомов можно рассматривать как вращающиеся постоянные магниты. В отсутствие магнитного поля эти магниты направлены случайным образом, но в однородном магнитном поле магнитные моменты все выстроятся по полю. Когда радиоволны попадают на вращающееся ядро и магнитный момент наклонен в сторону от приложенного магнитного поля, то можно обнаружить некоторый магнитный момент в направлении, перпендикулярном (90°) приложенному магнитному полю. Различные ядра резонируют на различных частотах.

Этим методом регистрируют атомы, ядра которых обладают магнитным моментом. К ним относятся, как правило, атомы, имеющие нечетный заряд ядер, т. е. содержащие в ядре нечетное число протонов.

Это эффективный метод определения пространственной структуры и идентификации вещества.

ЯМР-спектроскопия используется при установлении структуры органических соединений и является единственным методом анализа последовательности и стереорегулярности биополимеров.

Таблица 21. Преимущества и ограничения ЯМР-спектроскопии

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • возможность определения без предварительного разделения компонентов качественного и количественного состава сложных смесей (по одному спектру без предварительной градуировки); • не происходит изменения или разрушения образца при анализе. 	<ul style="list-style-type: none"> • низкая чувствительность (по сравнению, например, с хроматомасс-спектрометрией), поэтому трудно определять малые количества примесей, если они не дают хорошо разрешенных сигналов; • 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 установления¹:

- классификационной категории веществ и материалов (по составу и структуре содержащихся соединений);
- количественное содержание компонентов.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяется для исследования соединений, магнитный момент которых обусловлен неспаренными электронами. К ним относятся органические и неорганические свободные радикалы, ионы переходных металлов и их комплексы, атомы и молекулы с нечетным числом электронов, например, атомы азота, водорода, молекулы NO и др., соединения в возбужденном состоянии.

Метод ЭПР используется для исследования твердых, жидких, и реже газообразных образцов.

В судебной экспертизе метод ЭПР нашел применение при решении следующих задач²:

- установление групповой принадлежности изделий из стекла по производственному источнику (по содержанию трехвалентного железа в стекле);
- установление групповой принадлежности тяжелых нефтепродуктов (мазут, битум, гудрон) и нефти по сырьевому источнику (по содержанию в них ванадилпорфиринов);

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. С. 582.

² Там же. С. 583.

- определение давности выстрела из охотничьих ружей (по содержанию оксида азота в канале ствола, определяемому с помощью специального парамагнитного индикатора).

В связи с дороговизной приборов и необходимостью их обслуживания высококвалифицированными специалистами (сложная интерпретация получаемых результатов) методы ЯМР и ЭПР используют только некоторые ведущие лаборатории.

8.6. Масс-спектрометрические методы

Масс-спектрометрия — успешно развивающийся метод анализа как органических, так и неорганических веществ.

Масс-спектрометрические методы основаны на получении ионов 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 фрагментов называется масс-спектром¹. Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала от отношения массы образующихся при ионизации частиц к их заряду (m/e) (рис. 34)².

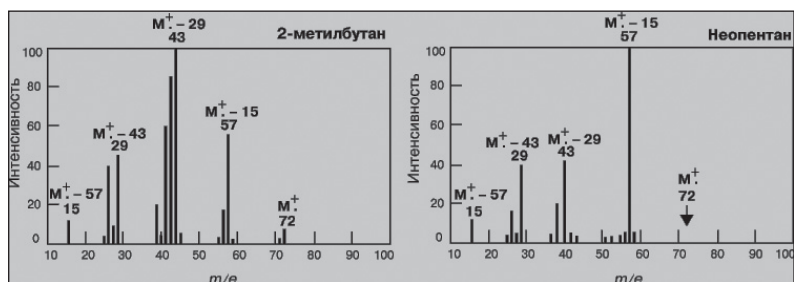


Рис. 34. Масс-спектры 2-метилбутана и неопентана

¹ Геккелер К., Эжитайн Х. Указ. соч. С. 347.

² URL: www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/himiya_analiticheskaya.html?page=0,7

Анализ основан на измерении массы ионов, результатом которого является определение молекулярной массы и структуры органических соединений.

Таблица 22. Преимущества и ограничения масс-спектрометрии

Преимущества	Ограничения
<ul style="list-style-type: none"> • 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; • масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно и составлены специальные атласы: современные библиотеки содержат порядка 200 000 масс-спектров. 	<ul style="list-style-type: none"> • 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).

Методы масс-спектрометрии позволяют при исследовании органических соединений определить точную молекулярную массу и рассчитать элементный состав исследуемого вещества, установить химическое и пространственное строение, определить изотопный состав, провести качественный и количественный анализ сложных смесей органических соединений.

В экспертной практике масс-спектрометрия может быть как основным, так и вспомогательным методом исследования. Используется для решения следующих экспертных задач:

- идентификация индивидуальных веществ в смесях;
- количественный анализ простых смесей;
- исследование примесей веществ в металлах и сплавах;

- обнаружение следов наркотических, сильнодействующих, ядовитых веществ и лекарственных средств и др.;
- обнаружение и определение общей родовой (групповой) принадлежности наркотических веществ кустарного изготовления из растения конопли (по содержанию основных органических компонентов — каннабиноидов) и из растений снотворного мака (по содержанию основных алкалоидов опия); наркотических лекарственных средств;
- обнаружение, установление природы и общей родовой (групповой) принадлежности синтетического наркотического вещества — героина (по определению диацетилморфина в смесях с другими веществами);
- обнаружение и определение природы микроколичеств лекарственных средств снотворного действия;
- определение марки красителя и установление общей групповой принадлежности окрашенных волокон.

Для анализа состава и молекулярной структуры сложных смесей особенно эффективными оказались сочетания методов (тандемные методы), среди которых наиболее распространенным в экспертных учреждениях является хроматомасс-спектрометрия, в которой сочетаются процессы разделения и анализа в одном приборе — хроматомасс-спектрометре. Благодаря сочетанию высокоэффективных разделительных систем (газовая и жидкостная хроматография) с чувствительными, селективными и специфическими детекторами, с одной стороны, и универсальными детекторами такими, как масс-спектрометры, удается надежно устанавливать отдельные вещества в смесях сложного состава¹.

8.7. Рентгенографические методы

Рентгенографические методы используются для исследования кристаллических структур, фазового состава и его изменения, состояния деформированных или подвергнутых другим воздействиям материалов.

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. М.: Норма, 2002. С. 577.

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 анализ и рентгеноструктурный анализ.

Рентгенофазовый анализ используется для установления качественного и количественного фазового состава всех объектов, имеющих кристаллическую структуру.

Фазовый состав — качественное или количественное содержание определенных фаз в данном объекте.

Фаза — это гомогенная часть гетерогенной системы. При этом в данной химической системе фазы могут иметь одинаковый (α -железо и γ -железо в охотничьем ноже) и разный (закись и окись меди в медном проводе) химический состав¹.

Рентгеноструктурный анализ позволяет определять ориентацию и размеры кристаллов, их атомное и ионное строение, изучать изменения, происшедшие в материалах под влиянием давления, температуры, влажности.

Рентгенографические методы относятся к неразрушающим и 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 следующих задач.

1. Установление 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);

¹Криминалистическая техника: Учебник. М.: Юрлитинформ, 2002. С. 30.

- бумаги (определяется фазовый состав содержащихся в ней минеральных веществ: каолинит, тальк, слюда и др.);
 - металлов и сплавов;
 - ювелирных камней;
 - почвы (определяется минералогический состав);
 - строительных материалов;
 - парфюмерно-косметических изделий.
2. Установление источника происхождения.
 3. Установление способа изготовления.
 4. Установление причины пожара, взрыва, автотранспортного происшествия по разрушениям материалов.

ЛЕКЦИЯ 9

Хроматографические методы исследования

9.1. Основные принципы хроматографии

Хроматография — это экспрессный и чувствительный аналитический метод исследования газообразных, жидких и твердых веществ с относительной молекулярной массой от 1 до 106. Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, полимеры, белки, жиры, нефть и др. С помощью хроматографии можно получить информацию о строении и свойствах многих классов органических соединений, проводить разделение и определение качественного и количественного состава сложных смесей¹.

Хроматографические методы анализа сложных смесей основаны на разделения веществ между двумя фазами — неподвижной и подвижной.

Неподвижная (стационарная) фаза — твердое вещество (его часто называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

Подвижная фаза — жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль неподвижной (стационарной) фазы, которую обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей степенью взаимодействия с сорбентом, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой.

¹ Основы аналитической химии: Учебник для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. Кн. 2. Методы химического анализа С. 298.

Хроматографическое разделение проводят в трубках, заполненных сорбентом, в капиллярах длиной в несколько десятков метров, на пластинках, покрытых тонким слоем и на бумаге.

Классификация хроматографических методов основана на следующих признаках: агрегатное состояние фаз, механизм взаимодействия сорбента с веществом, форма слоя сорбента, цель хроматографирования¹ (табл. 23).

Таблица 23. Классификация хроматографических методов по разным основаниям

Основание	Классификация хроматографических методов
по агрегатному состоянию подвижной фазы	газовая и жидкостная хроматография
по механизму взаимодействия сорбента с веществом	<ul style="list-style-type: none"> • адсорбционная хроматография, основанная на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; • распределительная хроматография, основанная на различии в растворимости разделяемых веществ; • эксклюзивная хроматография, основанная на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; • ионообменная хроматография, основанная на разной способности веществ ионному обмену; • афинная хроматография, основанная на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. <p>Разделение по механизму весьма условно, т. к. часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.</p>
по технике выполнения	<ul style="list-style-type: none"> • — колоночная хроматография — разделение проводят в специальных колонках; • — капиллярная хроматография — разделение проводят в капиллярах длиной несколько десятков метров; • — тонкослойная хроматография — разделение проводят на пластинках в тонком слое сорбента; • — бумажная хроматография — разделение проводят на специальной бумаге.

¹ Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. С. 302.

Основание	Классификация хроматографических методов
по цели хроматографирования	<ul style="list-style-type: none"> • аналитическая хроматография — качественный и количественный анализ; • препаративная хроматография — для получения веществ в чистом виде, концентрирования и выделения микропримесей; • промышленная хроматография — для разделения веществ в производстве.

9.2. Газовая хроматография

В газовой хроматографии (ГХ) в качестве подвижной фазы используется газ.

Если неподвижной фазой является твердый сорбент, то хроматография называется *газо-адсорбционной (ГАХ)*, а если жидкость, нанесенная на неподвижный носитель, — то *газожидкостной (ГЖХ)*. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной.

ГАХ и ГЖХ по механизму взаимодействия с сорбентом относят к адсорбционной хроматографии.

Адсорбционная хроматография впервые была использована русским ученым-ботаником М. С. Цветом для разделения окрашенных веществ. В общепринятом смысле *адсорбент* — это твердое вещество, способное удерживать на своей поверхности молекулы; эта способность особенно ярко выражена в тех случаях, когда поверхность сорбента содержит большое количество мелких пор.

В основе разделения методом адсорбционной хроматографии лежат различия в степени адсорбции данных веществ адсорбентом и их взаимодействием с соответствующей подвижной фазой. Эти свойства определяются в основном молекулярной структурой соединения.

Основным критерием использования определенного вида ГХ является молекулярная масса исследуемых соединений: в случае газо-адсорбционной хроматографии — это круг соединений от постоянных газов до спиртосодержащих жидкостей, т. е. легкие летучие вещества; в случае ГЖХ — более тяжелые летучие соединения с молекулярной массой примерно до 300.

Хроматографию проводят на приборах — хроматографах, содержащих два основных блока — хроматографическую колонку с неподвижной фазой и детектор разделяемых веществ (рис. 35)¹.

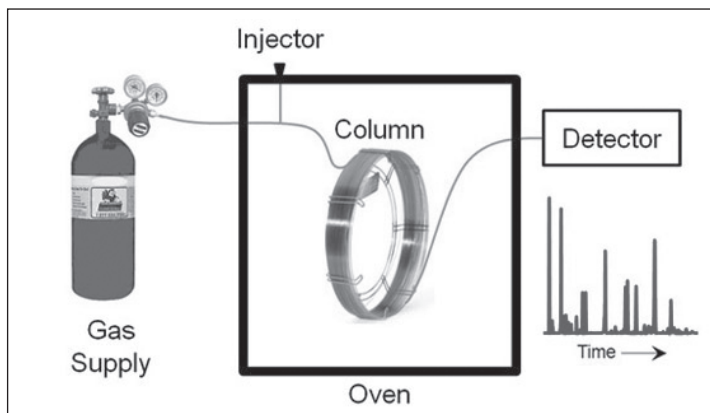


Рис. 35. Схема газовой хроматографии

Неподвижной фазой является твердый носитель: силикагель, уголь, пористое стекло, оксид алюминия, карбонат кальция и др.

Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

В газовых хроматографах газ-носитель подается из баллона под определенным давлением. Скорость потока составляет в зависимости от размера колонки, как правило, 20–50 мл/мин. Жидкие пробы вводят специальными шприцами (0,5–20 мкл) в поток газа-носителя (в испаритель). Проба должна испариться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме будут расширяться, и снизится точность анализа.

Разделение проводят на насадочных (набивных) или капиллярных колонках, изготовленных из нержавеющей стали, меди, дедерона, стекла. Насадочные колонки имеют диаметр 2–6 мм и длину

¹ URL: www.agilent.com.mx/labs/features/2011_101_bio.html

0,5–20 м. В колонки помещают неподвижную фазу: в ГАХ это адсорбент, а в ГЖХ — носитель с тонким слоем жидкой фазы.

Капиллярные колонки внутри покрыты тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы (0,01–1 мкм). Диаметр капилляров составляет 0,2–0,5 мм, длина до 100 м¹. Преимущество капиллярных колонок в более быстром и эффективном разделении веществ.

Для качественного и количественного определения состава объектов судебной экспертизы в хроматографах чаще всего используют следующие **детекторы**:

- катарометр — детектор по теплопроводности. Температура спирали, через которую проходит постоянный ток, в чистом газе-носителе (гелий или водород) постоянна, а если газ-носитель содержит примеси, его теплопроводность меняется и соответственно меняется температура спирали;

- пламенно-ионизационный детектор (ПИД) — выходящий из колонки газ смешивается с водородом и поступает в форсунку горелки детектора. Образующиеся в пламени ионизированные частицы заполняют межэлектродное пространство, в результате чего сопротивление снижается, а ток резко усиливается. ПИД реагирует практически на все соединения, кроме водорода, инертных газов, кислорода, азота, оксидов азота, серы, углерода и воды. Широко используется для анализа следовых количеств веществ².

Кроме того, в качестве детектора используют ИК-спектрофотометр и масс-спектрометр.

Количество компонентов в анализируемом объекте определяется по числу пиков на регистрируемой аналитической кривой — хроматограмме, а их содержание (в процентах) — по измерению площади под пиком.

В экспертной практике методы ГХ применяются при решении следующих экспертных задач¹:

- определение вида наркотических средств и содержания наркотически активных компонентов;
- определение классификационной категории лекарственных препаратов и установление содержания активных компонентов;

¹ Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. С. 335.

² Там же. С. 337.

- установление соответствия ГОСТу спиртосодержащих жидкостей (по содержанию спирта и микропримесей);
- установление вида и марки нефтепродуктов;
- установление классификационной категории растворителей и технических жидкостей;
- определение содержания в воздухе органических микропримесей веществ, вредных для здоровья человека;
- установление времени исполнения записи по содержанию летучих компонентов материалов письма (паст шариковых ручек);
- установление вида полимеров и композиционных материалов на их основе (например, резин) и соответствия их состава утвержденной рецептуре (используется вариант реакционной хроматографии — пиролитическая газовая хроматография).

9.3. Жидкостная хроматография

В жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы используется жидкость. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают жидкостно-жидкостную (распределительную), жидкостно-твердофазную (жидкостно-адсорбционную) хроматографию.

По технике выполнения различают планарную (в т.ч. тонкослойную) и колоночную (в т.ч. высокоэффективную) ЖХ.

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют элюентом, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, — элюатом (*рис. 36*).

Жидкостная адсорбционная хроматография применима для разделения более широкого круга веществ, чем метод ГХ, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них не устойчивы при высоких температурах и разлагаются при переведении в газообразное состояние. Особенности всех видов ЖХ обусловлены наличием жидкой подвижной фазы.

В зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз жидкостную адсорбционную хроматографию разделяют на нормально-фазовую (НФХ — полярный сорбент и неполярная подвижная фаза) и обращенно-фазовую (ОФХ — неполярный адсорбент и полярная подвижная фаза). В обоих случаях выбор подвижной фазы часто важнее, чем выбор неподвижной. Неподвижная фаза

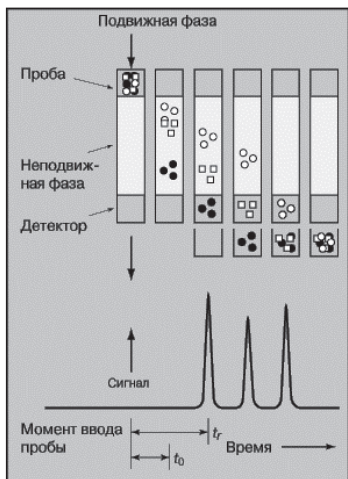


Рис. 36. Схема жидкостной хроматографии

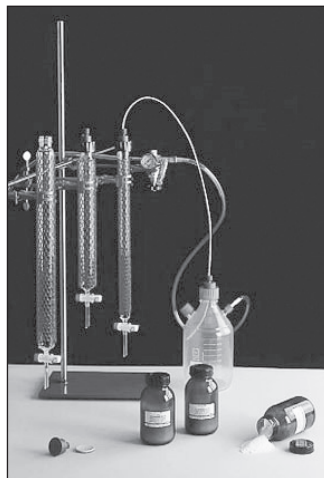


Рис. 37. Жидкостная хроматография на колонке

должна удерживать разделяемые вещества. Подвижная фаза, т.е. растворитель, должна обеспечить эффективное разделение за приемлемое время.

В классическом варианте ЖХ в стеклянную колонку длиной 1–2 м, заполненную сорбентом (размер частиц ≥ 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна (рис. 37).

Современный вариант — **ВЭЖХ** (высокоэффективная жидкостная хроматография) основан на использовании сорбентов с размером зерен 10–30 мкм, поверхностно- и объемно-пористых сорбентов с размером частиц 5–10 мкм, нагнетательных насосов и чувствительных детекторов.

Образец, растворенный в жидкой фазе, вводится в поток жидкости с помощью специального устройства — инжектора. Процесс разделения основан на различии в физико-химических свойствах разделяемых компонентов. Перемещение подвижной фазы в ВЭЖХ обеспечивают насосы высокого давления (рис. 38¹).

¹ URL: donaulab.ru/keywords/preparativnaya-hromatografiya/



Рис. 38. Хроматограф для препаративной ВЭЖХ

Для определения выходящих из колонки разделенных компонентов используют различного типа детекторы. Очень часто детектирование осуществляют в проточной ячейке путем непрерывного контроля оптических (поглощение, флуоресценция, показатель преломления) или электрохимических (электропроводность и т.п.) свойств элюата (рис. 39¹).

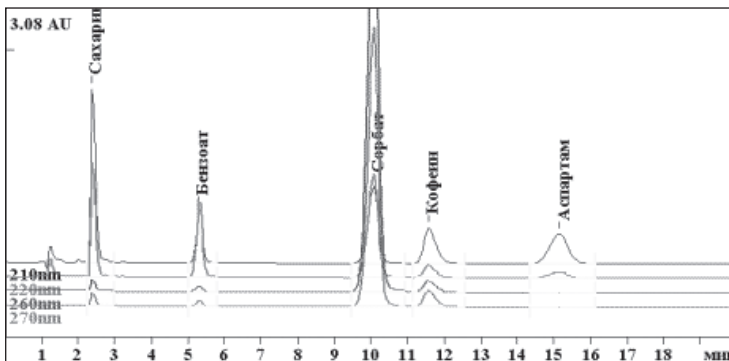


Рис. 39. Хроматограмма разделенной смеси веществ

¹ URL: k323108.narod.ru/hplc.htm

Содержание анализируемых веществ в исследуемых объектах может быть определено по измерению площади под пиком регистрируемой аналитической кривой для каждого элюируемого вещества.

Преимущества ВЭЖХ по сравнению с ГХ:

- возможность исследования практически любых объектов без ограничений их по таким показателям, как температура кипения и молекулярная масса;
- почти все исследования можно проводить при температурах, близких к комнатной, что дает возможность исследования лабильных соединений;
- гибкость в выборе условий разделения (вариации подвижной фазы) приводит к более селективному разделению компонентов, чем в ГХ;
- можно препаративно выделить из сложной смеси в мягких условиях чистые вещества, которые далее можно исследовать другими методами;
- чувствительность, достигаемая в ВЭЖХ, в ряде случаев превосходит чувствительность в ГХ;
- высокоселективные детекторы позволяют определять микроколичества веществ в сложных смесях.

ВЭЖХ используется в судебной экспертизе, для выделения и анализа для широкого круга объектов: это наркотические средства, лекарственные препараты, взрывчатые вещества, нефтепродукты и др.

9.4. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Тонкослойная хроматография (ТСХ) — это разновидность жидкостной адсорбционной хроматографии, в которой подвижная фаза перемещается по слою неподвижной фазы, нанесенной тонким слоем на пластинку, за счет капиллярных сил.

Благодаря простоте использования и информативности ТСХ широко используется для определения наркотиков, лекарственных средств, взрывчатых веществ, красителей, пищевых продуктов, ССЖ и др., а также для сравнения структурно-группового состава объектов при идентификационных исследованиях.

При ТСХ слой адсорбента наносят на стеклянные (пластиковые или из металлической фольги) пластинки. В отличие от колоночной хроматографии применяемые в ТСХ адсорбенты содержат связывающие агенты, например, сернокислый кальций, способствующие фиксации слоя на поверхности пластинки.

Пластинки, содержащие слой адсорбента 0,25 мм, используются для качественного анализа исследуемых проб, а для препаративного разделения смесей веществ используют пластинки с слоем адсорбента до 5 мм.

Пробу в виде пятна (для качественного анализа) или полоски (для препаративного анализа) наносят на пластинку при помощи микропипетки, капилляра или шприца на расстоянии приблизительно 2,5 см от нижнего края и таком же расстоянии от одной из боковых сторон. На одну пластинку можно при сравнительном исследовании 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). Разделение проводят в стеклянной камере. На дно наливают растворитель (подвижную фазу) слоем толщиной 1,5 см, затем закрывают стеклянной крышкой и оставляют на 1 ч. для насыщения камеры парами растворителя. Помещают в камеру вертикально пластинку, чтобы место нанесения проб было несколько выше уровня растворителя, и накрывают камеру крышкой. Растворитель поднимается вверх по пластинке, и таким образом происходит разделение (рис. 40)¹.



Рис. 40. Тонкослойная хроматография на пластинке с силикагелем

¹ URL: hapoelta-fc.co.il/wp-content/gallery/r20/picture-of-chromatography

Эффективность разделения можно повысить с помощью **двухмерной хроматографии**. В этом случае пробу наносят в виде отдельного пятна в нижний угол пластинки и проводят разделение в одном направлении. Затем пластинку вынимают из камеры, высушивают, после чего хроматографируют в другой системе растворителей в направлении, перпендикулярном первому.

Многие фирмы выпускают пластинки для ТСХ, адсорбент которых содержит флуоресцирующее вещество. После разделения пластинки просматривают в УФ-свете, и отдельные компоненты выявляются в виде темных пятен (синих, зеленых).

Если адсорбенты не содержат красителей, то положение соединений на пластинке определяют другими методами: опрыскивают пластинку 50%-ным спиртовым раствором серной кислоты и при последующем нагревании большинство соединений обугливаются, образуя коричневые пятна (универсальный метод), или опрыскивают специфическими соединениями, взаимодействующими с определяемыми реагентами с образованием окрашенных соединений (нингидрин, йод и др.). Люминесцирующие вещества обнаруживают на пластинке при просмотре в УФ-свете.

! Основная характеристика метода ТСХ – это относительная хроматографическая подвижность зоны (пятна) (R_f), которая определяется как отношение расстояния, пройденного пятном от старта, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя.

Распределительная хроматография основана на распределении соединений между двумя несмешивающимися жидкостями. Распределительная хроматография представлена следующими вариантами: распределительной хроматографией на колонке, хроматографией на бумаге, методом противоточного разделения (не используется в экспертных исследованиях).

Распределительная хроматография на колонке. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент. Обычно полярный растворитель фиксирован на твердом носителе (вода, спирт) – силикагеле, целлюлозе, окиси алюминия, а подвижной фазой являются неполярные растворители – бензол, хлороформ и др. Такие системы используются в нормально-фазовой распределительной хроматографии. Если неполярный раствори-

тель зафиксирован на носителе, а в качестве подвижной фазы используется полярный растворитель, то такой вариант называется обращенно-фазовой распределительной хроматографией.

При пропускании жидкой подвижной фазы через сорбент смесь веществ разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе и в основном по тем же механизмам, что и в ГЖХ. Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, время удерживания компонента значительно возрастает, если растворимость выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близким ко времени удерживания несорбируемого компонента. Следует иметь в виду, что при распределительной хроматографии на колонке может играть роль и адсорбция.

Распределительная хроматография на бумаге основана на распределении соединений между двумя жидкими фазами, одной из которых является вода, поглощенная бумагой. Хроматографическая бумага обладает свойством поглощать воду из атмосферы и задерживать ее между своими целлюлозными волокнами. Эту воду можно рассматривать как жидкую неподвижную фазу. Когда по бумаге вследствие капиллярных сил движется неводный растворитель (подвижная фаза), молекулы вещества, нанесенного на бумагу, распределяются между двумя фазами в соответствии с их растворимостью в данных фазах.

Хроматомасс-спектрометрия — соединение хроматографического и масс-спектрометрического анализа. Прямое соединение масс-спектрометра с газовым хроматографом дает возможность анализировать сложные смеси летучих веществ, а соединение с жидкостным хроматографом с помощью термораспылительного устройства — смеси труднолетучих веществ.

9.5. Эксклюзивная хроматография

Эксклюзивная хроматография (гель-хроматография) — метод, основанный на различной способности молекул разного размера проникать в поры нейтрального геля, который служит неподвижной фазой.

В процессе разделения небольшие молекулы проникают внутрь частиц сорбента. Вначале элюируются самые большие молекулы

(не попадающие в полимерную сетку частиц сорбента), затем средние, затем небольшие.

Эксклюзивную хроматографию разделяют на:

- гель-проникающую хроматографию → разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях;
- гель-фильтрацию → полимеры набухают в воде.

Способность молекул анализируемого соединения проникать в растворитель, поглощенный частицами набухшего геля, зависит от степени пористости частиц геля и размера молекул соединения.

Эксклюзивную хроматографию используют в экспертных исследованиях для исследования следующих объектов:

- полимеров для определения их молекулярных масс, состава добавок (антиоксидантов, наполнителей, красителей и др.);
- веществ биологической природы — крови, белков и др.

9.6. Ионообменная хроматография

Метод основан на замещении ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами поступающего в колонку элюента. Основная цель этого процесса — разделение органических или неорганических ионов с зарядом одного и того же знака.

Разделение веществ проводят на колонках, заполненных специальной ионообменной смолой. Существует два типа смол — катионообменники и анионообменники.

Катионообменные смолы содержат отрицательно заряженные группы, которые притягивают положительно заряженные молекулы.

Анионообменные смолы содержат положительно заряженные группы, притягивающие отрицательно заряженные молекулы.

Исследуемая проба наносится на колонку со смолой, как правило, в водном растворе, в котором молекула диссоциирует на ионы, и ионы связываются со смолой в разной степени. При последующем пропускании через колонку элюента его ионы могут замещать ионы разделяемых веществ в разной степени и, таким образом, вещества по разному удерживаются колонкой и происходит их разделение. Элюат, содержащий разделенные компоненты смеси, на выходе из колонки проходит через детектор, что позволяет определить качественный и количественный состав исследуемого образца.

Ионообменная хроматография обладает высокой чувствительностью, экспрессностью, селективностью определения, широким диапазоном определяемых концентраций, простотой аппаратного исполнения, возможностью автоматизации процесса анализа¹.

9.7. Аффинная хроматография

Аффинная хроматография – метод разделения и очистки высокомолекулярных биологических соединений, основанный на уникальном свойстве макромолекул – их биологической специфичности.

Именно благодаря этой особенности данным методом можно теоретически получить абсолютно чистые вещества в отличие от других хроматографических методов разделения, основанных на физико-химических свойствах макромолекул, которые у отдельных молекул могут быть практически одинаковы.

Механизм разделения в аффинной хроматографии можно представить следующим образом. С нерастворимым носителем (матрицей) ковалентно связано соединение (лиганд), взаимодействие с которым разделяемых веществ основано на биологической функции последних. В качестве матрицы используют гели агарозы или полиакриламида. Выделяемое вещество связывается лигандом, образуя комплекс, и вследствие этого выделяется из раствора. На стадии элюирования комплекс разрушается, и вещество вновь переходит в раствор. Таким образом, взаимодействие вещество-лиганд должно быть специфическим и обратимым.

Аффинную хроматографию проводят в водных буферных растворах, подбирая оптимальные условия для каждого конкретного случая.

Применяется для очистки клеток, белков, антигенов и антител, витаминов, гормонов, и др. Благодаря высокой специфичности метод позволяет концентрировать вещества из больших объемов растворов.

¹ Шпигун О.А., Обрезков О.Н. Современная ионная хроматография // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Т. XXXVIII: Проблемы аналитической химии. 1994. № 1. С. 16–20.

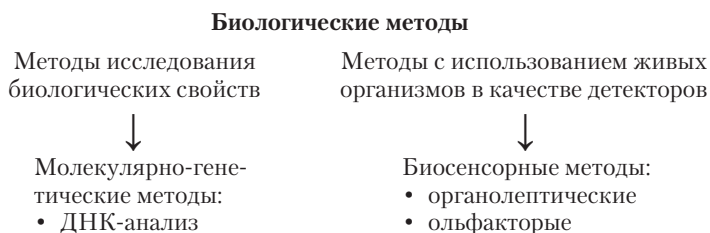
ЛЕКЦИЯ 10

Биологические методы исследования

10.1. Понятие биологических методов в судебной экспертизе

Биологические методы условно можно разделить на две группы: методы исследования биологических свойств объектов и собственно биологические методы, основанные на использовании биологических систем в качестве детекторов (см. схему 3).

Схема 3. Биологические методы



Биологические свойства присущи только объектам биологической природы и их исследование возможно только с помощью биологических систем. Например, запах анализируется с помощью обонятельных рецепторов, вкус — с помощью вкусовых и т. д.

В то же время биологические системы в качестве детекторов можно использовать для анализа веществ разной природы: определяющих индивидуальный запах человека, наркотиков, нефти и других. С помощью биологических методов удается определить некоторые вещества в чрезвычайно малых концентрациях, часто с поразительно высокой селективностью.

Принцип биологических методов анализа сводится к контролю реакции биологической системы (клеток, бактерий, растений и животных) на определяемый следовый компонент¹.

¹ *Байерман К.* Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. С. 358.

Органолептические методы предварительного исследования объектов судебной экспертизы относятся к биологическим методам, в которых в качестве детекторов используются обонятельные, вкусовые, зрительные и тактильные рецепторы человека.

Очень чувствительным детектором пахучих веществ является нос человека. Наряду с определением цвета, запах является одним из дифференцирующих признаков многих объектов судебной экспертизы (например, нефтепродуктов и горюче-смазочных веществ).

Органолептическое определение вкуса объектов судебной экспертизы, хотя и имеет большое значение для их дифференциации (например, спиртных напитков), не применяют при исследовании во избежание возможного случайного отравления.

Данные, полученные с помощью органолептического исследования, достаточно субъективны и используются только для предварительной оценки или обнаружения объектов экспертизы.

В настоящее время в разных областях науки и техники сенсорные способности животных используются для исследования молекулярных количеств веществ.

В экспертных исследованиях используются специально разработанные методики, позволяющие с помощью биологических методов решать идентификационные и диагностические экспертные задачи.

Собственно биологическими методами, основанными на изучении биологических свойств объектов с помощью биологических систем, являются иммунологические методы, методы молекулярно-генетического или ДНК-анализа и биологические биосенсорные методы, которые все более широко используются в науке и судебной экспертизе.

Методы ДНК-анализа и биосенсорный ольфакторный метод в настоящее время являются единственными, позволяющими идентифицировать человека по его следам биологической природы: ДНК-анализ клеточных структур, ольфакторный метод исследования следов крови и пота.

10.2. Основы и возможности ДНК-анализа

Методы генетического анализа используются в экспертных исследованиях для определения наследственных свойств человека, определяющих его индивидуальность. Изучение основных струк-

турных единиц молекулы ДНК лежит в основе молекулярно-генетических методов.

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) является носителем наследственной информации и генетически обусловленных признаков человека.

Молекула ДНК – биополимер – высокомолекулярное соединение, состоящее из нуклеотидов, последовательность расположения которых в молекуле уникальна для каждого индивидуума (рис. 41¹).

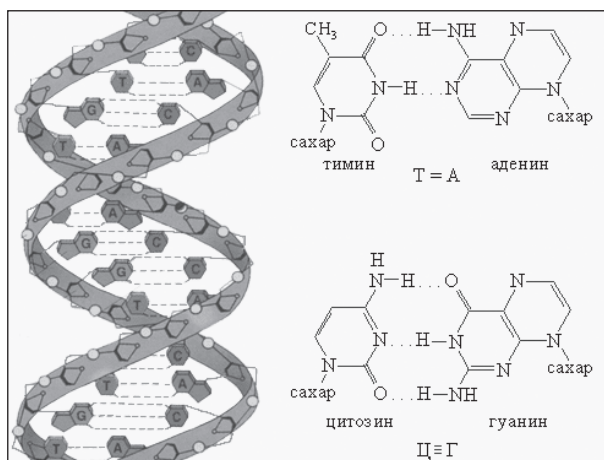


Рис. 41. Строение ДНК

Большая часть ДНК сосредоточена в ядре клеток и называется ядерной. В ядрах клеток живых организмов содержатся хромосомы, представляющие расположенные в линейной последовательности гены (единица наследственной информации). 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.

¹ URL: edu.znate.ru/docs/92/index-3736754.html?page=2

В ядрах соматических (диплоидных) клеток, из которых построен весь организм, содержится 23 пары хромосом, а в гаплоидных (половых) клетках вдвое меньше.

Геном – вся совокупность наследственного материала, заключенного в гаплоидном наборе хромосом.

Развитие человека происходит из одной диплоидной клетки-зиготы, которая образуется при слиянии двух гаплоидных клеток (сперматозоид и яйцеклетка). При делении (митозе) зиготы образуются две новые клетки, в каждую из которых передается ДНК, идентичная по своей структуре первичной клетке, и при дальнейшем многократном процессе деления клеток создается единый организм. Таким образом, ДНК всех органов и тканей человека абсолютно идентичны.

Кроме ядерного генома в клетках млекопитающих содержится и ДНК митохондрий (менее 1% всей клеточной ДНК). Митохондриальным генам свойствен внехромосомный (цитоплазматический) тип наследования, поэтому митохондриальный геном передается в поколении только по материнской линии¹. 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 областей. Некоторые из них имеют строение, одинаковое у всех людей, другие 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.

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. С. 523.

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.

Методы ДНК-анализа. Наибольшее распространение в экспертной практике в настоящее время имеет метод полимеразной цепной реакции (ПЦР).

Метод ПЦР — 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 геле, образующие 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.

Альтернативным методом ДНК-анализа, используемым ранее в экспертных исследованиях, является метод *полиморфизма длин рестрикционных фрагментов (ПДРФ)*. Принцип метода заключается в «разрезании» выделенной ДНК на фрагменты с помощью специальных ферментов — рестриктаз, разделении полученных фрагментов электрофорезом в геле и последующем выявлении из всего набора фрагментированной ДНК полиморфных с помощью метода гибридизации. В результате получают набор линий, соответствующих числу и виду гипервариабельных фрагментов, расположение которых у разных людей варьирует, а их «общий узор», подобно отпечатку пальца, индивидуален¹. В настоящее время

¹ *Пименов М.Г.* Криминалистический ДНК-анализ в расследовании преступлений: Материалы Международной научной конференции (к 80-летию со дня рождения Р. С. Белкина). М., 2002. С. 328.

данный метод практически не применяется в экспертной практике в виду существенных ограничений в отношении объектов судебной экспертизы.

Преимущества 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 происшествия. 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 исследования¹;
- 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:

- установление генетического (индивидуально-конкретного) тождества;
- установление генетического родства;
- установление видовой принадлежности объектов;
- установление половой принадлежности объектов.

В перспективе по прогнозам ученых станет возможным по результатам ДНК-анализа устанавливать цвет волос, глаз, величину ушной мочки и, возможно, полный портрет человека.

В настоящее время методы ДНК-анализа применяются в судебно-генетической экспертизе тканей и выделений человека. В качестве объектов исследуются следы крови, спермы, слюны, мочи, а также фрагменты волос, костной ткани, зубов, ногтей, перхоти, гистологических препаратов. В то же время, возможности методов ДНК-анализа значительно шире.

¹ Эксперт. Руководство для экспертов внутренних дел/Под ред. Т. В. Аверьяновой и В. Ф. Статкуса. М.: КноРус: Право и закон, 2003. С. 366.

Возможно использование ДНК-анализа для установления вида и конкретного животного при расследовании дел о браконьерстве. Идентификационные исследования волос и крови домашних животных могут быть источником ценной информации при расследовании дел об убийствах, грабежах и других видах преступлений¹.

Ограничением широкого использования методов ДНК-анализа в судебно-экспертных исследованиях является, главным образом, их значительная стоимость.

10.3. Ольфакторный метод исследования пахучих веществ в судебной экспертизе

Ольфакторный метод – это биологический биосенсорный метод исследования пахучих веществ с помощью обонятельных рецепторов живых организмов.

Теоретически можно использовать обоняние любых млекопитающих. Человек обладает недостаточно развитым обонянием и его оценка запаха субъективна. В качестве детекторов при исследовании ольфакторным методом можно использовать и крыс, и свиней и других обладающих развитым обонянием животных. В целях экспертных исследований используют обонятельные рецепторы собак, потому что собаки лучше всего контактируют с человеком.

Использование ольфакторного метода в судебной экспертизе связано с исследованием индивидуального запаха человека в целях идентификации по его запаховым следам.

Запах – это свойство испаряющихся на воздухе веществ вызывать у живых организмов специфическое раздражение нервных окончаний органов обоняния².

¹ Вещественные доказательства: Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В.Я. Колдина. С. 531.

² Белкин Р. С. Криминалистическая энциклопедия. М., 2000. С. 73.

Вещества могут не только испаряться, но и переноситься с пылью. Это парфюмерные, лекарственные вещества, нефтепродукты и многие другие. В криминалистике специально обученных собак используют для поиска и обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ, а также в качестве детекторов при идентификации человека по его пахучим следам.

Очевидно, что биологическое свойство — запах — можно исследовать только с помощью биологической системы. Однако непосредственным объектом экспертного исследования является материальный носитель информации — вещество (свободные жирные кислоты) в следах пота и крови человека.

В конце 60-х гг. прошлого века появилась возможность собирать и анализировать пахучие следы, оставленные человеком. Реально это были следы пота и крови. Это явилось началом развития экспертных исследований запаховых следов человека с использованием собак-детекторов.

В настоящее время можно уверенно говорить о новом методе экспертных исследований — биосенсорном ольфакторном (т.е. обонятельном) методе анализа вещества потожировых (кровяных) следов человека.

Этот метод имеет свои особенности, связанные с определенной областью применения, — исследование летучих веществ биосенсорами, с очень высокой чувствительностью по сравнению с современными инструментальными методами и высокой избирательностью — возможностью идентифицировать микроколичества вещества в смеси с сотнями и даже тысячами других веществ. Биосенсорный метод при этом, как правило, не требует специальной подготовки объектов исследования и очень нагляден. Именно благодаря этому в настоящее время он имеет ряд существенных преимуществ перед инструментальными физико-химическими методами исследования и, несомненно, должен находиться в ряду аналитических методов, используемых в криминалистике¹.

Методологические принципы ольфакторного метода исследования пахучих следов. Инструментами данного метода являются собака-детектор и сравнительный ряд.

¹ Моисеева Т.Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека. М.: Городец-издат, 2000. С. 62.

Собака-детектор — специально подготовленная собака, используемая как инструмент (средство, индикатор запахов) при выявлении в лабораторном ольфакторном анализе индивидуализирующего и групповых признаков пахучих следов, например, человека.

Сравнительный (селективный) ряд пахучих объектов — множество составленных по окружности единообразных по внешнему виду специально подготовленных пахучих объектов, включающее исследуемые и вспомогательные ольфакторные пробы.

В сравнительном ряду с собаками-детекторами проводят сопоставление объектов с анализируемой исследователями характеристикой пахучих следов.

Тактические приемы применения собак-детекторов. В экспертизе пахучих следов человека собак-детекторов применяют в двух вырабатываемых у них стереотипах рабочего поведения. В первом случае каждой собаке-детектору перед применением предъявляется объект с подлежащим поиску запахом. Собака нюхает, запоминают образец, а затем ищет заданный запах, обнюхивая множество составляющих сравнительный ряд объектов. Этот рабочий стереотип применяется при установлении наличия или отсутствия в собранной пахучей пробе личных (индивидуальных) пахучих следов проверяемого субъекта. Во втором рабочем стереотипе информация о подлежащем узнаванию запахе (например, запаха человека как биологического вида) заблаговременно закладывается в долгосрочную память собак-детекторов узконаправленной дрессировкой. Выявление групповых ольфакторных характеристик в следах человека (вид, пол, примерный возраст и т.д.) осуществляется с применением именно этого рабочего стереотипа.

Оптимальные условия применения собак-детекторов определяются следующим: проведением исследования пахучих следов человека в привычных 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.

Идентификация по пахучим следам человека — один из видов криминалистической идентификации; установление индивида как источника происхождения пахучих следов (субъекта по его пахучим следам) с помощью собак-детекторов и специально подготовленных пахучих проб в лабораторных условиях.

При идентификационных исследованиях используется *выбор объекта из множества по образцу* — известный в экспериментальной биологии зоопсихологический метод применения животных в биосенсорном сопоставлении однотипных объектов на основе того или иного анализируемого признака. Он предполагает сопоставление оставленных преступником пахучих следов со сравнительными пахучими образцами, характеризующимися индивидуальными запахами проверяемых лиц.

Собаки, идущие по следу человека, могут ориентироваться на любое вещество, оставленное в его следах: на парфюмерию, лекарства, производственные и бытовые запахи. Отличие собак-детекторов от других служебных собак, идущих по следу человека — это их обученность на выявление именно генетически обусловленной составляющей следов пота и крови человека¹.

Разработанный в экспертно-криминалистическом центре МВД РФ метод кинологической идентификации человека и решения некоторых диагностических задач достаточно универсален и может быть использован для идентификации любых летучих веществ.

Ольфакторный метод в экспертизе пахучих следов человека. В настоящее время сформированы научные основы экспертизы пахучих следов человека. Особенностью таких исследований является использование в исследовании в качестве детектора индивидуального или видового запаха человека специально обученных собак-детекторов.

Объектом экспертного исследования пахучих следов являются следы пота или крови человека, а именно свободные жирные кислоты липидной фракции плазмы крови, которые выделяются с пото-

¹ См. подробнее: *Старовойтов В. И., Сулимов К. Т., Гриценко В. В.* Запаховые следы участников происшествия: обнаружение, сбор, организация исследования. Метод. рекомендации. М., 1993.

вым секретом и обладают определенной летучестью и индивидуальностью для каждого человека¹.

Использование биодефектора — специально подготовленных собак — единственно возможный способ анализа таких веществ до тех пор, пока не будет установлен их качественный и количественный состав, определяющий индивидуальность каждого человека.

Организация исследования пахучих следов человека предполагает своевременное и методически правильное выполнение трех взаимосвязанных задач: 1) сбор и консервация пахучих проб с предметов и следов, имеющих отношение к происшествию; 2) отбор образцов для сравнения у лиц, проверяемых на причастность к происшествию; 3) обеспечение 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 (образцы 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, в основе которой также лежит метод выбора искомого объекта из множества по заданному образцу, от экспертизы пахучих следов человека с применением специализированных собак.

В экспертизе исследуются пахучие пробы с изъятых предметов, в «выборке» — непосредственно люди и принадлежащие им вещи.

Субъект экспертизы пахучих следов — комиссия судебных экспертов, вооруженных необходимыми познаниями 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.

¹ *Моисеева Т.Ф., Старовойтов В.И., Сулимов К.Т.* Исследование индивидуализирующих веществ в запаховых следах человека // Актуальные проблемы криминалистических исследований и использование их результатов в практике борьбы с преступностью: Тез. докл. на международном симпозиуме. М., 1994. С. 38, 39.

В экспертном исследовании пахучих следов решаются задачи следствия, «выборка» используется в оперативных целях. Результат «кинологической выборки» определяется, в основном, качеством выучки применяемой собаки, а в экспертизе — полнотой исследования особенностей пахучих следов.

Методика идентификационного исследования пахучих следов человека основана на применении собак-детекторов в рабочем стереотипе «выбор по подобию». Собакам непосредственно предъявляют пахучий образец 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, а затем ищут заданный запах среди множества пахучих объектов, расставленных в сравнительном (селективном) ряду. Объектами исследования являются запаховые пробы на фланелевых салфетках, полученные с объектов-носителей запаха методом термо-вакуумной десорбции и помещенные в стеклянные 0,5 л банки, герметично закрытые до начала исследования (рис. 42)¹.



Рис. 42. Получение запаховых проб

¹ URL: www.law.msu.ru/node/24025

Методика идентификационного исследования человека по пахучим веществам его ПЖС и следов крови была разработана в ЭКЦ МВД и успешно применяется на практике¹. Вопрос о наличии или отсутствии запаха конкретного человека в ПЖС (следах крови) решается на основе применения специально подготовленных собак-детекторов методом сравнения в стационарных условиях изъятия проб с пахучими образцами (потожировые выделения, кровь) проверяемых лиц. На уровне достоверности, соотносимой с дактилоскопией, методика позволяет устанавливать лиц, причастных к преступлению.

! Собака-детектор индивидуального запаха человека и выборочный ряд запахов являются средствами или инструментами методики кинологической идентификации.

Собаки-детекторы, используемые для лабораторного анализа индивидуализирующих компонентов вещества следов пота или крови человека, уподобляются техническому средству, переводящему под контролем специалистов запаховую информацию с языка химических сигналов в зрительные, доступные восприятию людей. В основе экспертного исследования пахучих следов, изымаемых на месте происшествий, лежит процедура формирования у собак стереотипа рабочего поведения, включающего обучение выбору по соответствию с запоминаемым запахом. Принципиально новое в методике — это учет всех уровней сигнального поведения собаки: врожденного, приобретенного и «элементарно рассудочного», осуществляемый при контроле адекватности конечных сигналов узнавания запахов, задаваемых к поиску (*рис. 43*)².

Другой инструмент исследования в руках эксперта — это подготавливаемый им сравнительный ряд: множество однообразных по внешнему виду исследуемых и вспомогательных объектов. В процессе исследования сравнительный ряд является своеобразным зондом, с помощью которого осуществляется тестирование сопо-

¹ Исследование запаховых следов человека: Учебное пособие/Под ред. Т. Ф. Моисеевой, В. Г. Савенко. М., 2008. С. 74–99.

² *Старовойтов В. И.* Криминалистическое исследование запаховых следов человека (методические и процессуальные аспекты). С. 6–17.



Рис. 43. Собака-детектор знакомится с запахом исследуемого объекта

ставимости размещаемых в ряду вспомогательных и исследуемых объектов, контролируются неучтенные (при подготовке объектов) пахучие помехи и оценивается функциональное состояние, готовность к целевому применению собак-детекторов¹ (рис. 44).



Рис. 44. Собаку-детектора проводят вдоль сравнительного ряда объектов

¹ Сулимов К. Т., Старовойтов В.И. Использование запаховой информации с мест происшествий в раскрытии и расследовании преступлений: Методические рекомендации. М.: ВНИИ МВД СССР, 1989. С. 130.

В силу специфики биодетекции пахучих веществ следов пота или крови человека кинологовическая выборка, лежащая в основе методики, производится всегда двумя специалистами. Один из них, применяющий собаку, обеспечивает ее подготовку к работе и выполнение приемов, предусмотренных стереотипом рабочего поведения. Второй специалист размещает исследуемые и вспомогательные объекты в выборочном ряду, определяет начальную точку и направление пуска собаки, протоколирует ее работу. Специалисты при равной компетенции могут меняться ролями. Специалист, применяющий собаку, не должен быть осведомлен о местоположении искомого объекта в сравнительном ряду, что исключит его неконтролируемое влияние на сигнальное поведение собаки.

В процессе исследования должны использоваться несколько собак-детекторов и достаточное количество вспомогательных объектов и их перестановок в выборочном ряду, что обеспечивает воспроизводимость полученных результатов и их статистическую достоверность.

Методика диагностического исследования пахучих следов человека.

Диагностическое исследование — установление биологического вида, пола, возраста, заболевания индивида, наличия пахучей помехи, одинарного или смешанного пахучего следа, давности образования и т. д. основано на применении собак-детекторов в рамках рабочего стереотипа «выбора по различию».

Информация о подлежащем поиску запахе закладывается в долгосрочную память собак-детекторов узконаправленной дрессировкой.

Установление видовой принадлежности ПЖС с помощью собак-детекторов.

Разработанная в ЭКЦ МВД РФ методика установления наличия запаха человека на различных предметах¹ основана на выработке у собак-детекторов рабочего стереотипа, позволяющего находить запах человека в одном из объектов специально составленного сравнительного ряда.

¹ См. подробнее: *Стегнова Т.В. и др.* Установление некоторых диагностических признаков человека по запаховым следам. Метод. рекомендации ЭКЦ МВД РФ. М., 1996.

В качестве вспомогательных объектов в таком ряду обычно используют пищевые, производственные, бытовые пахучие отдушки, типичные для реальных жизненных ситуаций, запахи домашних животных, а также запахи различных материалов, из которых изготовлены предметы-носители. В случайно выбранном месте сравнительного ряда помещают пробу со следа, похожего на потожировой след человека, проверяемую на наличие видового запаха человека, а через несколько объектов за ней (по направлению движения собаки) располагают контрольный (эталонный) образец, содержащий запах человека. Специально подготовленных собак, в долгосрочной памяти которых зафиксирован запаховый образ человека, проводят вдоль объектов сравнительного ряда. Принятие сигнальной позы собак-детекторов у исследуемого и эталонного объектов свидетельствует о наличии видового запаха человека в исследуемом объекте и, следовательно, о том, что жировые следы являются ПЖС человека.

Принятие собакой-детектором сигнальной позы только у эталонного объекта указывает на нормальное функциональное состояние биодетектора и на отсутствие или недостаточность в исследуемой пробе видоспецифичных пахучих веществ человека. Следовательно, при ольфакторном исследовании вывод о том, что исследуемые следы не являются следами пота или крови человека, всегда носит вероятностный характер.

*Определение пола человека по составу вещества его потожировых или кровяных следов ольфакторным методом*¹. В исследовании используют собак-детекторов, специально обученных распознавать женский запах среди мужских или мужской среди женских.

Анализируемый объект, как и при идентификационном исследовании, прежде всего, проверяют на наличие пахучих помех. Убедившись в их отсутствии, объект исследуют в двух сравнительных выборочных рядах. Каждый ряд составляют из 10 образцов пахучих проб: восемь вспомогательных, с запахами людей одного пола, одного исследуемого и одного контрольного, обладающего запахом человека противоположного пола.

Наличие или отсутствие в исследуемом объекте женского запаха определяют в ряду, образованном пробами мужского запаха

¹ См. подробнее: *Стегнова Т. В. и др. Указ. соч.*

и контрольным женским запахом, а наличие или отсутствие мужского запаха — в ряду, образованном женскими запахами и контрольным мужским.

Сначала в исследуемом образце определяют женский запах, для чего его помещают в ряд, образованный мужскими запахами и контрольным женским (последовательность обнаружения мужского и женского запахов может меняться и определяется обстоятельствами конкретного дела). Выделение собаками-детекторами сигнальным поведением как контрольного, так и исследуемого образцов свидетельствует о наличии в исследуемом объекте женского запаха. Если же собака-детектор выделяет только контрольный образец женского запаха, то это считается показателем или отсутствия женского запаха в исследуемом объекте, или отсутствия запаха человека вообще, а также говорит о нормальном функциональном состоянии применявшейся собаки-детектора.

При получении отрицательного результата объект проверяют на наличие или отсутствие в исследуемом объекте мужского запаха. В этом случае образец запаха исследуемого объекта помещают в сравнительный ряд, образованный образцами женского запаха и одним контрольным мужским. Если собака-детектор выделяет, наряду с контрольным образцом мужского запаха, исследуемый образец и этот результат воспроизводим, то можно делать вывод о наличии в исследуемом объекте мужского запаха. Если собака-детектор не выделяет исследуемый образец (при отрицательном результате на наличие женского запаха), то это, скорее всего, свидетельствует об отсутствии видового запаха человека в исследуемом объекте. Определение наличия или отсутствия видового запаха человека с помощью биодетектора приведено выше.

Определение возраста человека по составу вещества его потожировых или кровяных следов с помощью биодетектора¹.

Выявление возрастной характеристики человека по следам его пота или крови с помощью собак-детекторов основано на том, что вспомогательные пробы в сравнительном ряду получают от людей, возраст которых на 10–20 лет отличается от предполагаемого возраста субъекта, чей возраст устанавливается по следам пота или крови.

¹ См. подробнее: *Стегнова Т. В. и др. Указ. соч.*

Пахучие следы ребенка определяют, помещая исследуемый образец в сравнительный ряд, составленный из вспомогательных проб, полученных от взрослых людей одного пола и примерно одного возраста (например, от лиц 30–40 лет). В роли эталона, которым тестируется функциональная готовность собаки-детектора, используют объект с потожировыми или кровяными следами ребенка того же пола.

Установление принадлежности пахучих следов человеку старческого возраста проводят в сравнительном ряду, составленном из вспомогательных образцов, которые получены от лиц одного пола и примерно одного возраста: либо юношеского, либо среднего. В качестве эталона помещают образец, полученный от человека того же пола преклонных лет.

Установление принадлежности пахучих следов человеку среднего возраста. Схема проведения исследования соответствует предыдущим, но в сравнительном ряду в качестве вспомогательных проб используют образцы, полученные от лиц либо детского, либо старческого возраста одного пола, а эталонная проба получена от человека среднего возраста того же пола.

При выявлении биодетекторами стабильно и воспроизводимо эталонной и исследуемой пробы делается вывод о наличии запаха человека проверяемой возрастной группы в исследуемых следах пота или крови. Если выделяется только эталонная проба, то это характеризует нормальное функциональное состояние собаки-детектора и отсутствие 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 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. Вероятностный вывод о времени образования следа основывается в этом случае на среднестатистических данных сохранения запаха человека на различных объектах в разных условиях образования и хранения.

Обеспечение достоверности исследования. Для контроля и проверки получаемых данных в экспертизе пахучих следов человека используется **комплекс специальных приемов контроля.**

1. Проверка наличия пахучих помех (устанавливается специальной проверкой — этап проводимого исследования) — заключается в проверке исходной индифферентности собак к исследуемым пахучим объектам, нацеленности на поиск заданного запаха. Осуществляется посредством контрольного тестирования: во время применения пригодная к работе собака-детектор находит эталонный объект, характеризующийся заданным к поиску запахом, прочие вспомогательные объекты сравнительного ряда собака не должна выделять своими сигналами. Тестирование эталонными запахами снимает вопрос об отвлечении собак-детекторов на сопутствующий пахучий фон. При этом также контролируется рабочая пригодность собак на момент применения, уяснение собаками решаемой задачи, достаточность пробы для запоминания и узнавания запаха.

2. Обеспечение чистоты сравнительных образцов достигается тем, что используются пахучие пробы из крови проверяемых лиц или фракция свободных жирных кислот, выделенная из пота или крови и являющаяся источником индивидуального запаха человека.

3. Равноценное положение сопоставляемых пахучих проб, размещаемых в сравнительном ряду.

4. Исключение неумышленных подсказок собакам — устранение неумышленного негативного влияния применяющего собаку специалиста. Для этого исследование проводится с участием двух специалистов (комиссионный принцип исследования). Причем

применяющего собак 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 руководящими действиями собаки, а специалистом, расставляющим в ряду пахучие объекты. Этим исключаются неумышленные подсказки собакам произвольным поведением применяющего их специалиста (затаил дыхание, напряженное ожидание сигнала и т. д., все то, что известно как феномен «умного Ганса»).

Одновременно контроль осуществляется посредством двукратного выбора узнавания искомого пахучего признака с одной, а затем и с дублирующими собаками-детекторами при изменении расположения исследуемой пробы среди объектов сравнительного ряда.

Заключение

Изучение курса «Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований» обеспечивает реализацию требований Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза» путем изучения методологических основ судебно-экспертной деятельности, основных методов собирания и исследования вещественных доказательств при производстве судебных экспертиз; современных экспертных технологий, основных принципов, на которых основаны современные методы исследования объектов судебной экспертизы, их возможности и значение в экспертных исследованиях и приобретения практических навыков по использованию наиболее распространенных средств экспертного исследования объектов, планированию и постановке экспериментов.

В результате освоения программы настоящей дисциплины студенты должны

знать:

- основные понятия и задачи курса;
- задачи и области применения общенаучных методов в экспертных исследованиях;
- сущность, области применения и технологические особенности общеэкспертных и частноэкспертных методов;
- основные требования к приборам и оборудованию, используемому в судебно-экспертной деятельности, и основные правила их эксплуатации и обслуживания (в том числе правила техники безопасности);
- принципы организации и устройства судебно-экспертных лабораторий;

уметь:

- применять полученные знания и навыки при освоении и разработке методик экспертных исследований объектов;

- использовать технические средства и методики экспериментальных исследований в экспертной практике;

владеть:

- навыками работы с учебно-методической литературой, специальной научной периодикой;
- написания реферативных обзоров по изучаемым разделам курса с элементами анализа, систематизации и обобщения.

В совокупности с другими дисциплинами ООП дисциплина «Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований» обеспечивает формирование следующих общекультурных (ОК) и профессиональных (ПК) компетенций:

- способность добросовестно исполнять профессиональные обязанности, соблюдать принципы этики юриста (ОК-2);
- способность к логическому мышлению, анализу, систематизации, обобщению, критическому осмыслению информации, постановке исследовательских задач и выбору путей их решения (ОК-9);
- способность применять естественно-научные и математические методы при решении профессиональных задач, использовать средства измерения (ОК-15);
- способность использовать знания теоретических, методических, процессуальных и организационных основ судебной экспертизы, криминалистики при производстве судебных экспертиз и исследований (ПК-1);
- способностью применять методики судебных экспертных исследований в профессиональной деятельности (ПК-2);
- способность консультирования субъектов правоприменительной деятельности по вопросам назначения и производства судебных экспертиз, а также возможностям применения криминалистических методов и средств в установлении фактических обстоятельств расследуемых правонарушений (ПК-18);
- способность анализировать судебно-экспертную практику, научную информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования (ПК-19);
- способность обобщать и формулировать выводы по теме исследования, готовить отчеты (ПК-21).

Рабочая программа по дисциплине «Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований»

Извлечение

4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Таблица 2

Вид учебной работы	Трудоемкость			
	зач. ед.	час.	по семестрам	
			3	4
Общая трудоемкость дисциплины по учебному плану	4	144	2	2
Аудиторные занятия	3	108		
Лекции	1	36	18	18
Семинары или Практические занятия	2	72	36	36
Самостоятельная работа (СРС)	1	36	18	18
Форма промежуточной аттестации				
Контрольные задания			2	1
Экзамен				4

5. Содержание дисциплины

5.1. Текст рабочей программы

Тема 1. Понятие, система и правовые основания применение методов и средств экспертных исследований.

Определение приёма, метода, методики и способа и соотношение между ними. Классификация методик экспертного исследования (стандартная и эвристическая, общая и частная). Классификация технико-криминалистических средств и методов по источнику происхождения и степени приспособления к нуждам уголовного судопроизводства: разработанные специально для судебного исследования и раскрытия преступлений, заимствованные их других областей науки и техники непосредственно и заимствованные из других областей знаний в преобразованном виде. Основные цели использования технико-криминалистических средств и методов: обнаружение, фиксация и изъятие объектов,

предварительное и экспертное исследование Субъекты применения криминалистической техники в процессе раскрытия и расследования преступлений: оперативные сотрудники (при проведении оперативно-следственных мероприятий), следователи, прокуроры (прокуроры-криминалисты (при проведении следственных действий), специалисты (при производстве оперативно-розыскных, следственных действий и предварительного исследования), эксперты (при производстве экспертиз).

Классификация методов судебной экспертизы по степени общности и субординации (всеобщий, общие, частные и специальные). Классификация частных аналитических методов по решаемым задачам (методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов, элементного состава и молекулярного состава объектов). Классификация частных аналитических методов экспертного исследования (микроскопические, фотографические, химические, спектральные, хроматографические, рентгеновские, физико-технические, математические).

Критерии эффективности метода экспертного исследования (соответствие природе объекта и задаче исследования, объем выявляемой информации и ее значимость для решения поставленной задачи, чувствительность метода, надежность (достоверность и воспроизводимость результатов), возможность сохранения объекта для дальнейшего исследования, экспрессность).

Нормы УПК РФ, определяющие общие принципы допустимости использования в целях раскрытия и расследования преступлений технико-криминалистических средств (ч. 6 ст. 164). Основные критерии возможности использования технико-криминалистических методов: научность, безопасность, законность и этичность, эффективность метода.

Тема 2. Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования.

Определение метрологии и криминалистической метрологии. Требования к методам и средствам применяемые в экспертно-криминалистической деятельности.

Понятия стандарта, стандартизации и сертификации, паспортизации и поверки технических средств, используемых в экспертной деятельности. Международная система единиц измерений.

Математические методы в судебной экспертизе: метод математической логики и теория ошибок. Понятие измерения.

Типы ошибок измерения величин: систематические, случайные ошибки и промахи. Абсолютные и относительные ошибки. Природа систематических ошибок. Случайные ошибки. Основные положения теории вероятности: вероятность события, закон больших чисел.

Оценка величины случайной ошибки. Среднее арифметическое значение измеряемой величины, средняя арифметическая ошибка. Средняя квадратичная ошибка измерения. Доверительный интервал и доверительная вероятность.

Коэффициент Стьюдента. Использование таблиц для определения доверительных интервалов и доверительной вероятности.

Тема 3. Методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов.

Микроскопические методы (световая и электронная микроскопия) — методы исследования и внутренней структуры объектов.

Световая микроскопия. Виды взаимодействия света с веществом — пропускание, поглощение, отражение, преломление, дифракция, флуоресценция, поляризация, дифракция. Основные элементы микроскопа. Формирование изображения объекта в микроскопе. Общее увеличение микроскопа. Виды световой микроскопии: в проходящем свете, отраженном и поляризованном свете, люминесцентная микроскопия. Использование оптической (световой) микроскопии при исследовании объектов судебной экспертизы.

Электронная микроскопия основана на взаимодействии электронного пучка с веществом. Преимущество электронной микроскопии по сравнению со световой и цели ее применения. Методы электронной микроскопии — просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия (ПЭМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ); достоинства и ограничения методов. Подготовка объектов для исследования методами ПЭМ и РЭМ: получение реплик, получение тонких слоев материала, извлечение компонента, получение ультратонких срезов. Экспертные задачи, решаемые с помощью этих методов. Использование электронной микроскопии при исследовании объектов судебной экспертизы.

Тема 4. Строение вещества. Понятие вещества, молекулы, атома, химического элемента. Разница элемента и простого вещества. Строение атома.

Периодический закон Д. И. Менделеева. Понятие электронов. Ядерная модель атома, предложенная Резерфордом. Понятие изотопов, протонов,

нейтронов нуклонов. Основные постулаты Нильса Бора, объясняющие строение электронной оболочки атомов.

Атомная электронная орбиталь — состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака. Квантовое число, не связанное с движением электрона вокруг ядра, а характеризующее вращение электрона вокруг своей оси — спин, обозначается s .

Строение молекул. Ионная и ковалентная химические связи. Понятие и образование ионов.

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Понятие валентности.

Строение вещества. Простые и сложные вещества. Деление веществ по агрегатному состоянию. Аморфная и кристаллическая форма твердых веществ. Металлическая и межмолекулярная связь.

Органические и неорганические вещества, их особенности.

Состав и структура вещества. Понятие элементного, молекулярного, структурно-группового и фазового состава вещества. Структура вещества.

Тема 5. Химические методы исследования.

В основе химических методов лежат специфические реакции и свойства веществ. Применение химических методов при исследовании объектов судебной экспертизы: для выделения, очистки, разделения, концентрирования и определения качественного и количественного состава соединений и их смесей. Две основные группы химических методов: методы разделения и концентрирования (экстракция, выделение и концентрирование осаждением, дистилляция, озоление) и методы обнаружения и определения качественного и количественного состава соединений и их смесей (метод качественных аналитических реакций, гравиметрического анализа, титриметрического анализа). Принципы методов и их использование при исследовании объектов судебной экспертизы. Методы выделения и очистки веществ, разделения смесей путем экстракции: селективное растворение твердых компонентов и экстракция веществ из растворов. Методы выделения и концентрирования осаждением: выделение в виде мало растворимых соединений и соосаждение на осадке. Дистилляционные методы разделения и концентрирования компонентов смеси: отгонка, фракционирование, возгонка. Методы озоления: сухое и мокрое. Метод качественных аналитических реакций: качественные реакции, микрокри-

сталлоскопия, нагревание и сплавление анализируемых веществ. Методы гравиметрического анализа: осаждение, отгонка, выделение. Методы титриметрического анализа: нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. Техника безопасности при работе в химической лаборатории.

Тема 6. Физико-технические методы исследования.

Понятие физико-технических методов и их классификация: методы определения механических свойств, методы определения тепловых свойств, методы определения электрических свойств, методы определения магнитных свойств.

Статические методы определения механических свойств: испытание на растяжение, изгиб, определение микротвердости, хрупкости, прочности. Определение плотности. Определение массы. Методы определения тепловых свойств: температуры фазовых переходов, теплопроводности). Методы определения электрических свойств: определение удельного сопротивления. Определение магнитных свойств: магнитной проницаемости, магнитной восприимчивости, магнитного насыщения. Средства поиска объектов из металлов и металлических сплавов. Использование физико-технических методов при экспертном исследовании объектов. Применение физических методов при исследовании стекла: определение плотности, твердости, хрупкости.

Тема 7. Методы определения элементного состава.

Понятие и основания классификации методов спектроскопии. Спектроскопические методы основаны на взаимодействии света (электромагнитного излучения с веществом), приводящим к различным энергетическим переходам. Их дифференцируют по областям электромагнитного излучения, по характеру взаимодействия света с веществом, по изучаемым объектам, по фазовому состоянию анализируемого вещества. Основной закон поглощения света: поглощение света веществом прямо пропорционально его концентрации. Понятие спектра: электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн, частотам или по энергиям. Типы спектров: электронные, колебательно-вращательные, комбинационного рассеивания (романовские), ЭПР и ЯМР.

Методы определения элементного состава, используемые в практике судебно-экспертных исследований — атомная спектроскопия и рентгено-спектральный анализ.

Методы атомной спектроскопии: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия. Принцип методов, преимущества и ограничения, и их использование для исследования объектов судебной экспертизы.

Рентгеноспектральный анализ: электронно-зондовый микроанализ и рентгенофлуоресцентная спектроскопия. Принцип метода, преимущества и ограничения методов при исследовании объектов судебной экспертизы.

Тема 8. Методы определения молекулярного состава и структуры.

Классификация методов установления молекулярного состава и структуры вещества, по природе явлений, лежащих в их основе: методы молекулярной спектроскопии, масс-спектрометрические методы, рентгенографические методы, хроматографические методы.

Методы молекулярного спектрального анализа основаны на эффектах, вызванных разнообразными энергетическими переходами в результате взаимодействия молекул с излучением. В зависимости от природы переходов различают следующие традиционные методы молекулярной спектроскопии: абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой области, люминесцентный анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеивания, радиоскопические методы — ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Принципы методов и их использование при исследовании объектов судебной экспертизы для решения экспертных задач

Масс-спектрометрический метод анализа — основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества, переведенного в газообразное состояние, с последующим разделением образующихся ионов в магнитном и электрическом полях. Способы ионизации: электронным ударом и химической ионизации. Использование в исследовании объектов судебной экспертизы. Хроматомасс-спектрометрия представляет собой соединение хроматографического и масс-спектрометрического анализа, что делает возможным анализировать сложные смеси веществ.

Рентгенографический метод анализа качественного и количественного фазового состава вещества. Экспертные задачи, решаемые с применением данного метода.

Тема 9. Хроматографические методы исследования.

Хроматография — метод разделения и анализа смесей веществ. Хроматографические методы основаны на разделении смеси веществ между двумя фазами. Подвижная и неподвижная (стационарная) фазы. Коло-

ночная, капиллярная, тонкослойная и бумажная хроматография. Виды хроматографических методов и их классификации: по агрегатному состоянию подвижной фазы — газовая и жидкостная хроматография; по агрегатному состоянию неподвижной фазы — адсорбционная и жидкостная.

Газовая хроматография: газо-адсорбционная (ГХ) и газожидкостная (ГЖХ). Области применения в судебной экспертизе.

Жидкостная хроматография. Понятие элюата и элюэнта. Деление на виды по процессам, лежащим в основе разделения: адсорбционная, распределительная, ионообменная, эксклюзивная и аффинная хроматография. Принцип методов и их использование в исследовании объектов судебной экспертизы. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ): нормально- и обращенно-фазовая. Особенности и преимущества ВЭЖХ, возможности использования в экспертных исследованиях. Тонкослойная хроматография (ТСХ). Особенности метода и его возможности для разделения и установления структурно-группового состава смесей веществ. Использование метода ТСХ для исследования объектов судебной экспертизы при решении экспертных задач.

Тема 10. Биологические методы исследования.

Биологические методы условно можно разделить на две группы: методы исследования биологических объектов и, собственно биологические методы, основанные на изучении биологических свойств объектов. Специфика объектов биологического происхождения и методов их исследования.

Методы обнаружения и предварительного исследования объектов биологического происхождения. Методы экспертного исследования крови. Основы и возможности ДНК-анализа.

Метод биологического биосенсорного ольфакторного анализа пахучих следов человека. Об используемых понятиях и терминах. Запах, «запаховые следы», природа индивидуальной специфичности запаха человека.

Проблема инструментального анализа веществ, образующих пахучие следы человека.

Зоопсихологический метод выбора объекта из множества по образцу на основе условной рефлексии животного.

Идентификационные и диагностические методики исследования пахучих следов.

Роль специалистов в экспертизе пахучих следов. Инструментарий и средства исследования пахучих следов: объекты сравнительного ряда (исследуемые и вспомогательные объекты, сравнительные образцы); со-

баки как детекторы пахучих следов; приемы применения собак. Уголовно-процессуальные аспекты исследования пахучих следов человека (нормативная база, научно-методическое обеспечение).

Многоуровневая система контроля и проверки получаемых данных. Обеспечение достоверности результатов исследования пахучих следов.

5.2. Разделы и темы дисциплин, виды занятий, используемые образовательные технологии (тематический план)

Таблица 3. Тематический план

№	Раздел дисциплины, тема	Всего часов	В том числе			Образовательные технологии, используемые при проведении занятий
			лекции	практические или семинарские занятия	лабораторные занятия	
1	Тема 1. Понятие, система и правовые основания применение методов и средств экспертных исследований.	4	2	2		Информационная лекция, развернутая беседа, опрос
2	Тема 2. Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования.	6	2	4		Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, практическое задание
3	Тема 3. Методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов.	12	4	4	4	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
4.	Тема 4. Строение вещества.	8	2	4	2	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, практическое задание

Продолжение табл. на с. 178

№	Раздел дисциплины, тема	Всего часов	В том числе			Образовательные технологии, используемые при проведении занятий
			лекции	практические или семинарские занятия	лабораторные занятия	
5.	Тема 5. Химические методы исследования.	10	2	4	4	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
6.	Тема 6. Физико-технические методы исследования.	6	2	2	2	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
7.	Тема 7. Методы определения элементного состава.	16	6	4	6	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
8.	Тема 8. Методы определения молекулярного состава и структуры.	16	6	4	6	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
9.	Тема 9. Хроматографические методы исследования.	12	4	2	6	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.

№	Раздел дисциплины, тема	Всего часов	В том числе			Образовательные технологии, используемые при проведении занятий
			лекции	практические или семинарские занятия	лабораторные занятия	
10	Тема 10. Биологические методы исследования.	16	6	4	6	Информационная лекция, развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.
	ВСЕГО	106	36	34	36	
	Количество часов занятий, проводимых в активных и интерактивных формах	62	12	20	30	

Общее количество часов, используемых в аудиторных занятиях дисциплины в интерактивной форме составляет 58%.

5.3. Практические и семинарские занятия

Таблица 4

№ темы дисциплины	Тематика практических и/или семинарских занятий	Технология проведения	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
1	Семинар 1: Понятие, система и правовые основания применения методов и средств экспертных исследований.	Развернутая беседа по актуальным вопросам регламентации применения методов и средств экспертных исследований, опрос	2

Продолжение табл. на с. 180

№ темы дисциплины	Тематика практических и/или семинарских занятий	Технология проведения	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
2	<p>Семинар 1: Научные основы криминалистической метрологии и математическая обработка результатов исследования.</p> <p>Практическое занятие 1: Для ряда физических величин вычислить среднее арифметическое значение; среднюю арифметическую ошибку измерения; среднюю квадратичную ошибку измерения; определить доверительный интервал по таблице с использованием коэффициента Стьюдента</p>	<p>Развернутая беседа, опрос, практическое задание по математической обработке экспериментальных результатов</p>	4
3	<p>Семинар 1. Световая микроскопия.</p> <p>Семинар 2. Электронная микроскопия</p> <p>Практическое занятие: Изучение морфологических признаков материалов письма в штрихах, выполненных шариковыми ручками, авторучками, фломастерами, тушью, карандашом. По морфологическим признакам определение, каким материалом письма выполнена надпись, представленная на исследование. Изучение морфологических признаков волокон. По морфологическим признакам сравнить представленные на исследование волокна.</p>	<p>Развернутая беседа, опрос, учебный фильм, мастер-класс экспертов и специалистов, обсуждение докладов поисковая лабораторная работа, посещение экспертного центра.</p>	8
4	<p>Семинар 1. Строение атома и молекулы</p> <p>Семинар 2. Строение вещества</p>	<p>Развернутая беседа, опрос, обсуждение докладов,</p>	6

№ темы дисциплины	Тематика практических и/или семинарских занятий	Технология проведения	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
5	<p>Семинар 1. Понятие химических методов исследования: выделение, очистка, разделение, концентрирование и определение качественного и количественного состава соединений и их смесей.</p> <p>Семинар 2. Применение химических методов исследования при исследовании объектов судебной экспертизы</p> <p>Практическое занятие: Экстракция красителя из штрихов записей, выполненных разными материалами письма. Качественные реакции на разные вещества.</p>	Развернутая беседа, опрос, обсуждение докладов, лабораторная работа	8
6	<p>Семинар 1. Понятие физических методов и их классификация: методы определения механических свойств, методы определения тепловых свойств, методы определения электрических свойств, методы определения магнитных свойств. Средства поиска объектов из металлов и металлических сплавов.</p> <p>Семинар 2. Использование физико-технических методов при экспертном исследовании</p> <p>Практическое занятие: Определение массы, размеров (толщины, длины, ширины), плотности, тепловых и магнитных свойств разных объектов судебной экспертизы.</p>	Развернутая беседа, опрос, тестирование, обсуждение докладов, лабораторная работа	4

Продолжение табл. на с. 182

№ темы дисциплины	Тематика практических и/или семинарских занятий	Технология проведения	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
7	<p>Семинар 1. Понятие и основания классификации методов спектроскопии. Типы спектров.</p> <p>Семинар 2. Методы определения элементного состава, используемые в практике судебно-экспертных исследований — атомная спектроскопия и рентгеноспектральный анализ.</p> <p>Практическое занятие: Определение элементного состава объекта по его рентгеновскому спектру (указать основные и примесные элементы). Сравнение объектов по содержанию основных и примесных элементов (по представленным рентгеновским спектрам).</p>	<p>Развернутая беседа, опрос, тестирование, обсуждение докладов, лабораторная работа, мастер-классы экспертов и специалистов, посещение экспертного центра</p>	10
8	<p>Семинар 1. Понятие молекулярного состава и структуры вещества. Классификация методов установления молекулярного состава и структуры вещества по природе явлений, лежащих в их основе. Методы молекулярного спектрального анализа</p> <p>Семинар 2. Масс-спектрометрические методы, рентгенографические методы.</p> <p>Практическое занятие: Построение, обработка и анализ спектров поглощения в УФ- и видимой области спектра, данных масс-спектрометрии</p>	<p>Развернутая беседа, опрос, тестирование, обсуждение докладов, лабораторная работа, мастер-классы экспертов и специалистов, посещение экспертного центра</p>	10

№ темы дисциплины	Тематика практических и/или семинарских занятий	Технология проведения	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
9	<p>Семинар 1. Основные положения хроматографии. Методы хроматографического разделения веществ. Газовая хроматография.</p> <p>Семинар 2. Жидкосная хроматография. Использование хроматографических методов в судебной экспертизе.</p> <p>Практическое занятие: Анализ хроматограмм, вычисление хроматографической подвижности веществ при тонкослойной хроматографии.</p>	Развернутая беседа, опрос, тестирование, обсуждение докладов, лабораторная работа, мастер-классы экспертов и специалистов, посещение экспертного центра	8
10	<p>Семинар 1. Понятие и классификация биологических методов. Основные принципы ДНК-анализа.</p> <p>Семинар 2. Понятие и возможности ольфакторного метода в судебной экспертизе.</p> <p>Практическое занятие: Сбор сравнительных образцов для экспертного ольфакторного исследования. Построение сравнительного ряда объектов. Анализ этограмм и оценка результатов исследования.</p>	Развернутая беседа, опрос, тестирование, обсуждение докладов, лабораторная работа, мастер-классы экспертов и специалистов, посещение экспертного центра	10
Итого:			70

5.4. Самостоятельная работа

Таблица 5. Самостоятельное изучение студентами разделов дисциплины

№ темы дисциплины	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	Вопросы для обсуждения на семинаре: 1. Понятие приема, способа, метода, методики. 2. Понятие методики экспертного исследования.	4

Продолжение табл. на с. 184

№ темы дисциплины	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
	3. Классификация технико-криминалистических средств и методов. 4. Задачи, решаемые с применением технико-криминалистических средств. 5. Классификация методов судебной экспертизы по степени общности и субординации. 6. Классификация частных аналитических методов. 7. Критерии эффективности метода экспертного исследования. 8. Правовые основания применения методов и средств экспертных исследований.	
2	<i>Практическое занятие</i> Для ряда физических величин вычислить: <ul style="list-style-type: none"> • среднее арифметическое значение; • среднюю арифметическую ошибку измерения; • среднюю квадратичную ошибку измерения; • определить доверительный интервал по таблице с использованием коэффициента Стьюдента. 	2
3	<i>Лабораторная работа</i> 1. Изучить морфологические признаки материалов письма в штрихах, выполненных шариковыми ручками, авторучками, фломастерами, тушью, карандашом. 2. По морфологическим признакам определить, каким материалом письма выполнена надпись, представленная на исследование. Изучить морфологические <i>признаки</i> волокон. 1. По морфологическим признакам сравнить представленные на исследование волокна.	4
4	<i>Практическое занятие</i> 1. Дать характеристику строения твердого вещества, состоящего из молекул NaCl. Указать тип связи. 2. Дать характеристику строения металлов. Указать тип связи. 3. Указать тип связи в кристаллах льда. 4. Определить заряд ядра атома кислорода, серебра, цинка.	2
5	<i>Лабораторная работа.</i> 1. Провести экстракцию или осаждение определенного соединения. 2. Провести качественные реакции на вещества, содержащиеся в экстракте (осадке). 3. Определить количественное содержание выделенного соединения в исходной смеси.	4

№ темы дисциплины	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
6	<p><i>Лабораторная работа.</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Провести экстракцию или осаждение определенного соединения. 2. Провести качественные реакции на вещества, содержащиеся в экстракте (осадке). 3. Определить количественное содержание выделенного соединения в исходной смеси. 	4
7	<p><i>Лабораторная работа:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Определить элементный состав объекта по его рентгеновскому спектру (указать основные и примесные элементы). 2. Сравнить объекты по содержанию основных и примесных элементов (по представленным рентгеновским спектрам). 3. Сравнить элементный состав разных участков денежных купюр, установленный методом локального рентгеноспектрального анализа. 4. Сравнить результаты исследования элементного состава объектов, полученные методами локально спектрального анализа и рентгенофлуоресцентного анализа. 	4
8	<p><i>Лабораторная работа.</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Построить спектры поглощения пасты для шариковых ручек в видимой области в 5 точках штриха по данным, полученным с помощью микроспектрофотометрии. 2. Построить нормированные спектры. Для этого вычислить среднее значение интенсивности поглощения для каждого из пяти спектров. Затем значение интенсивности поглощения при каждой длине волны разделить на среднее значение интенсивности спектра и получить нормированные значения интенсивности. 3. Построить усредненный спектр поглощения пасты в штрихе. Для этого вычислить среднее значение интенсивности пяти нормированных спектров при каждой длине волны. 4. Определить основные параметры спектра поглощения пасты в штрихе: длина волны максимумов и минимумов поглощения. 	4

Продолжение табл. на с. 186

№ темы дисциплины	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
9	<i>Лабораторная работа.</i> 1. Определить значения относительной хроматографической подвижности образцов на пластинках для тонкослойной хроматографии. 2. Сравнить представленные на пластинке образцы по структурно-групповому составу разделенных компонентов (по числу и относительной хроматографической подвижности хроматографических зон).	4
10	<i>Лабораторная работа.</i> 1. Собрать пахучую пробу с тела человека. 2. Составить сравнительный ряд для идентификационного исследования пахучей пробы с тела человека. 3. Провести идентификационное исследование пахучей пробы с помощью собак-детекторов.	4

Таблица 6. Формы самостоятельной работы

№ темы дисциплины	Формы внеаудиторной самостоятельной работы	Трудоемкость в часах
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Подготовка к семинару 1, 2, 3	18
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Подготовка к лабораторной работе	16
3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Подготовка доклада	2
	Самостоятельная работа в сессию	
Итого:		40

5.5. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

Методические указания для студентов по освоению дисциплины (модуля)

1. Общие рекомендации

Изучение курса дисциплины «Методы и средства экспертных исследований» базируется на сочетании лекционного материала, научной, учебной, учебно-методической литературы, нормативных правовых актов с практическими методами обучения. Важное место занимает решение задач и получение навыков использования технических средств и методики экспериментальных исследований в экспертной практике. Поэтому при изучении данного курса много времени отводится практическим занятиям.

Все вопросы, возникающие в процессе в изучении курса, выясняются как в процессе семинарских занятий, так и в индивидуальном порядке на консультациях с преподавателем.

При реализации различных видов учебной работы используются разнообразные (в т. ч. интерактивные) методы обучения, в частности:

- мультимедийная система для подготовки и проведения лекционных и семинарских занятий;
- размещение материала курса на электронных носителях (электронных дисках);
- в рамках требований ФГОС ВПО предусматривается участие в тематических дискуссиях.

2. Лекционные занятия (теоретический курс)

При преподавании дисциплины используется преимущественно информационная лекция, в которой освещаются основные положения рассматриваемой темы и обозначаются направления более глубокого ее изучения. В лекциях дается обобщенная и систематизированная информация, обозначаются проблемные вопросы, что облегчает для студентов изучение темы. Рекомендуется конспектирование лекций, поскольку в них рассматриваются все вопросы, на которые студенты должны знать ответы при промежуточных проверках знаний и на зачете по дисциплине.

3. Семинарские (практические) занятия

Планы семинарских занятий разработаны в соответствии с учебной программой. В планы семинарских занятий включены наиболее важные вопросы, проработка которых призвана помочь студентам уяснить основные проблемы, которые возникают при назначении, проведении экспертизы, а также оценке результатов экспертизы.

На семинарских занятиях, наряду с закреплением материала лекций, рассматриваются частные вопросы судебно-экспертной деятельности на примерах из экспертной практики и деятельности экспертно-криминалистических подразделений Министерства юстиции и МВД России.

Все семинарские (практические) занятия проводятся в интерактивных формах, в том числе:

1. Обсуждение конкурирующих теорий по отдельным разделам учебного курса.
2. Обзор новейшей литературы по проблемным вопросам учебного курса.
3. Просмотр и обсуждение учебных фильмов.
4. Мастер-классы ведущих экспертов МЮ РФ и МВД РФ.
5. Экскурсии в ведущие экспертные центры.

4. Самостоятельная работа студентов

Самостоятельная работа студентов заключается в изучении различных источников информации по темам дисциплины при подготовке к семинарским занятиям, контрольным работам, лабораторным работам, в написании докладов.

При подготовке к семинару после изучения конспекта лекций и рекомендованной литературы следует проверить усвоенные знания в форме самоконтроля с использованием вопросов, приведенных для каждой темы в методических материалах.

При подготовке к контрольной работе необходимо повторить материал темы, используя конспекты лекций, а также вопросы, обсуждаемые на семинаре.

При подготовке к лабораторной работе следует ознакомиться с основными методами решения вопроса исследования и правилами обработки результатов исследования и их оформления.

При подготовке докладов рекомендуется использовать не менее трех источников. Доклад представляется в форме устного выступления с последующим групповым обсуждением, и желательно наличие презентации.

6. Фонды оценочных средств по дисциплине (модулю)

6.1. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины

Таблица 7. Краткое описание контрольных мероприятий, применяемых контрольно-измерительных технологий и средств с указанием этапов формирования компетенций.

№ п.п.	Контролируемые разделы (темы) дисциплины	Код контролируемой компетенции (или ее части)	Наименование оценочного средства
1	3–6, 7–8, 10,	ОК-9, ОК-15, ПК-1, ПК-2	Контрольная работа
2	3–10	ОК-9, ПК-19, ПК-21	Доклад, сообщение

Пример контрольной работы:

Вариант 1. Понятие метода судебной экспертизы. Классификация методов по степени общности и субординации.

Вариант 2. Понятие стандарта, стандартизации, сертификации, па-спортизации криминалистических средств, методов, методик.

Вариант 3. Оптическая световая микроскопия и ее использование для исследования объектов судебной экспертизы

Тематика докладов

1. Применение световой микроскопии в криминалистике
2. Применение методов электронной микроскопии при исследовании объектов судебной экспертизы.
3. Использование микрокристаллоскопии в экспертных исследованиях объектов судебной экспертизы.
4. Применение спектрофотометрии в УФ- и видимой области спектра при экспертных исследованиях.
5. Применение метода ИК-спектроскопии при исследовании объектов судебной экспертизы.
6. Применение метода газожидкостной хроматографии при экспертном исследовании объектов судебной экспертизы.
7. Применение метода тонкослойной хроматографии для исследования объектов судебной экспертизы.
8. Применение метода ВЭЖХ в экспертных исследованиях.
9. Методы анализа изображения в исследовании объектов судебной экспертизы.
10. Использование биологических методов в исследовании объектов судебной экспертизы.

Экзамен проводится в устной форме (три вопроса)

Перечень контрольных вопросов к экзамену

1. Понятие методики экспертного исследования (типовая, частная).
2. Понятие средств и методов экспертного исследования. Основные критерии возможности их применения.
3. Понятие метода судебной экспертизы. Классификация методов по степени общности и субординации.
4. Классификация частных (аналитических) методов.
5. Критерии эффективности метода экспертного исследования.
6. Задачи, решаемые с применением средств и методов исследования.
7. Правовые основания применения методов и средств экспертных исследований.
8. Понятие вещества, молекулы, атома, элемента.
9. Вещества простые и сложные. Органические и неорганические вещества.

10. Структура вещества. Деление по агрегатному состоянию. Внутренняя структура твердого тела.
11. Кристаллические и аморфные вещества. Высокомолекулярные соединения.
12. Металлическая и межмолекулярная связи.
13. Состав вещества (элементный, молекулярный, структурно-групповой, фазовый).
14. Типы ошибок измерения величин: систематические и случайные ошибки.
15. Среднеарифметическое значение измеряемой величины, среднеарифметическая ошибка.
16. Среднеквадратичная ошибка измерения.
17. Доверительный интервал и доверительная вероятность.
18. Метрология. Криминалистическая метрология.
19. Понятие стандарта, стандартизации, сертификации, паспортизации криминалистических средств, методов, методик.
20. Микроскопические методы и их использование в судебной экспертизе.
21. Виды взаимодействия света с веществом.
22. Строение микроскопа. Общее увеличение микроскопа.
23. Оптическая световая микроскопия и ее использование для исследования объектов судебной экспертизы.
24. Люминесцентная микроскопия и ее использование для исследования объектов судебной экспертизы.
25. Электронная микроскопия и ее виды и использование для исследования объектов судебной экспертизы.
26. Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия.
27. Растровая электронная микроскопия.
28. Понятие и основания классификации методов спектроскопии.
29. Возможности методов спектроскопии в исследовании объектов судебной экспертизы.
30. Спектр. Типы спектров, используемых в судебной экспертизе.
31. Основной закон поглощения света.
32. Атомно-абсорбционная спектроскопия (виды).
33. Использование атомно-абсорбционной спектроскопии в судебной экспертизе.
34. Атомно-эмиссионная спектроскопия (виды).
35. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии в судебной экспертизе.

36. Рентгеноспектральный анализ и его использование в экспертных исследованиях.
37. Рентгенофлуоресцентный анализ и его использование в экспертных исследованиях.
38. Методы определения молекулярного состава и структуры вещества.
39. Виды методов молекулярной спектроскопии.
40. Спектроскопия в УФ- и видимой области. Люминесцентный анализ. Использование в экспертных исследованиях.
41. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеивания и их использование в экспертных исследованиях.
42. Радиоспектроскопические методы: ЭПР, ЯМР.
43. Масс-спектрометрические методы.
44. Рентгенографические методы.
45. Хроматография. Принцип хроматографического анализа смесей веществ. Деление методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.
46. Методы газовой хроматографии и их использование в экспертных исследованиях.
47. Методы жидкостной хроматографии и их использование в экспертных исследованиях.
48. Адсорбционная хроматография.
49. Распределительная хроматография.
50. Тонкослойная хроматография.
51. Ионообменная хроматография.
52. Эксклюзивная хроматография.
53. Аффинная хроматография.
54. Методы химического анализа и их использование в экспертных исследованиях.
55. Методы разделения и концентрирования.
56. Методы определения качественного и количественного состава соединений.
57. Понятие и виды физико-технических методов исследования.
58. Методы определения механических свойств.
59. Методы определения тепловых свойств.
60. Методы определения электрических свойств.
61. Методы определения магнитных свойств.
62. Методы определения поверхностных свойств стекла.
63. Методы определения плотности.

64. Объекты судебной экспертизы биологического происхождения.
65. Биологические методы исследования.
66. Методы обнаружения и предварительного исследования крови.
67. Методы экспертного исследования крови.
68. Методы обнаружения и исследования следов слюны.
69. Методы обнаружения и исследования следов спермы.
70. Методы обнаружения и исследования следов мочи.
71. Методы обнаружения и исследования потожировых следов человека.
72. Основные принципы ДНК-анализа.
73. Основные принципы метода исследования пахучих следов человека с помощью собак-детекторов.
74. Субъект и объект исследования с помощью собак-детекторов..
75. Обнаружение, сбор, хранение и подготовка проб для исследований пахучих следов с помощью собак-детекторов.
76. Методика идентификационного исследования пахучих следов с помощью собак-детекторов.
77. Методика определения пола человека по его пахучим следам с помощью собак-детекторов.
78. Методика определения возрастной группы человека по его пахучим следам с помощью собак-детекторов.
79. Методика определения давности образования пахучих следов человека с помощью собак-детекторов.
80. Проблема инструментального анализа веществ пахучих следов человека.
81. Система контроля и проверки результатов исследований с помощью собак-детекторов.

6.2. Критерии оценки знаний, умений, навыков и заявленных компетенций

Таблица 8

Требования к результатам освоения дисциплины*	Оценка или зачет
Полный развернутый ответ на все вопросы билета, глубокие знания программного материала	<i>Отлично</i> (48–60 баллов)
Ответы на все вопросы билета, достаточно хорошие знания основных положений судебной экспертизы; при ответе на вопросы незначительные неточности в изложении	<i>Хорошо</i> (32–47 баллов)

Требования к результатам освоения дисциплины*	Оценка или зачет
При ответе на вопросы экзаменационного билета значительные ошибки и неточности в изложении материала, усвоение основной учебной литературы по всем разделам программы.	<i>Удовлетворительно (16–31 баллов)</i>
Принципиальные ошибки в ответе на вопросы экзаменационного билета, незнание основных положений судебной экспертизы	<i>Неудовлетворительно (15 и менее)</i>

Для студентов очной формы обучения оценка знаний осуществляется в баллах с учетом:

- оценки за работу в семестре;
- оценки итоговых знаний в ходе экзамена.

Ориентировочное распределение максимальных баллов по видам работы:

Таблица 9

№ п/п	Вид отчетности	Баллы
1.	оценка качества работы студента в семестре: работа на семинаре выполнение контрольной работы и т. д.	До 26 0–20 0–6
2.	оценка за посещаемость учебных занятий	До 14
	Экзамен (зачет)	До 60
3.	Итого:	До 100

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Нормативные правовые акты

Конституция Российской Федерации (принята всенародным голосованием 12.12.1993).

Федеральный закон от 31.05.2001 № 73-ФЗ «О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации».

Уголовно-процессуальный кодекс Российской Федерации от 18.12.2001 № 174-ФЗ.

Инструкция по организации производства судебных экспертиз в государственных судебно-экспертных учреждениях Министерства юстиции Российской Федерации, утвержденная приказом Минюста РФ от 20 декабря 2002 г. № 347.

Инструкция по организации производства судебных экспертиз в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации, утвержденная приказом МВД РФ от 29 июня 2005 г. № 511.

Инструкция об организации производства судебно-психиатрических экспертиз в отделениях судебно-психиатрической экспертизы государственных психиатрических учреждений, утвержденная приказом Минздрава РФ от 30 мая 2005 г. № 370

Рекомендуемая литература (основная)

Вещественные доказательства. Информационные технологии процессуального доказывания/Под ред. В. Я. Колдина. М.: Норма, 2002.

Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований: Учебник / Под ред. Е. Р. Россинской. М.: Норма: ИНФРА-М, 2015. 304 с.

Иванов В. Г., Гева О. Н. Основы химии: Учебник. М.: КУРС: НИЦ ИНФРА-М, 2014.

Моисеева Т. Ф. Методы и средства экспертных исследований: Учебник. М.: МПСИ, 2006.

Практическое руководство по производству судебных экспертиз для экспертов и специалистов: Науч.-практ. пособие/Под ред. Т. В. Аверьяновой и В. Ф. Статкуса. М.: ЮРАЙТ, 2013.

Рекомендуемая литература (дополнительная)

Анчабадзе Н. А. и др. Методы и средства экспертных исследований. Волгоград: ВА МВД России, 2001.

Валова (Копылова) В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум. М.: Дашков и К, 2013.

Геккелер К., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы. М.: Химия, 1994.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа: Учебное пособие. М.: НИЦ ИНФРА-М: Нов. знание, 2013.

Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974.

Зинин А. М., Майлис Н. П. Судебная экспертиза: Учебник. М.: Право и закон: Юрайт-Издат, 2002.

Исследование запаховых следов человека: Учебное пособие/Под ред. Т. Ф. Моисеевой, В. Г. Савенко. М.: ЭКЦ МВД России, 2008.

Криминалистическая техника: Учебник/Под ред. Н. М. Балашова. М.: Юрлитинформ, 2002.

Кузьмин Н.М. Аналитическая химия в криминалистике // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 36. Вып. 1. С. 5–8.

Старовойтов В.И., Шамонова Т.Н. Запах и ольфакторные следы человека. М.: ЛексЭст, 2003.

Тимофеева В.И., Федянина Н.В. Установление природы волоконобразующих текстильных материалов, подвергшихся процессу термоокислительной деструкции, методом ИК-спектроскопии // Экспертная практика. Вып. 106. М.: ВНИИСЭ, 1988. С. 81–95.

Тросман Э.А. и др. Микроспектрофотометрическое исследование красителей в материалах письма. Методическое письмо. М.: ВНИИСЭ, 1985.

Шамонова Т.Н. и др. Использование запаховой информации при расследовании убийств и других преступлений против личности: Учебное пособие. М.: ЭКЦ МВД России, 1997.

Электронные образовательные ресурсы

Режим доступа: ЭБС «Знаниум.ком»

Учебное издание

Моисеева Татьяна Федоровна

**ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Курс лекций

Редактор *О. В. Лужина*
Корректор *Л. А. Запылаева*
Вёрстка, оформление: *А. А. Гришин*

Подписано в печать 5.03.2015.
Формат 60x90 $\frac{1}{16}$, Усл. печ. л. 12,25. Тираж 350 экз.

Российский государственный университет правосудия
117418, г. Москва, ул. Новочеремушкинская, д. 69а