

КАЗИМИРОВ Владимир Иосифович

**Обнаружение компонентов продуктов выстрела
на объектах-носителях комплексом инструментальных методов**

02.00.02. – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

Доктор химических наук,
профессор

Зорин Аркадий Данилович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор

Резчиков Виктор Григорьевич

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Карякина Лидия Николаевна

Ведущая организация:

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
(г.Н.Новгород)

Защита состоится «_____» _____ 200__ года в «_____» час. На заседании диссертационного совета Д212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (603950, г.Н.Новгород, пр. Гагарина 23, корп. ___)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета

Автореферат разослан «_____» _____ 200__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Е.В. Сулейманов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Криминогенная обстановка в Российской Федерации отмечена стабильно высоким числом преступлений, совершаемых с применением огнестрельного оружия. Их число составляет около 7-8 тыс./год, а раскрываемость не превышает 62%. Как показала практика, правоохранительные органы все чаще сталкиваются с необходимостью привлекать экспертов-химиков для установления фактов по делу. В криминалистическом аспекте продукты выстрела являются весьма информативным объектом. Однако, несмотря на значительный период, в течение которого криминалисты - химики занимались его исследованием, в этой сфере существует много нерешенных вопросов.

К числу наиболее значимых относятся:

обнаружение продуктов выстрела на руках стрелявшего человека;
диагностика компонентного состава боеприпаса (вид пороха и капсюльного состава, тип пули) по составу продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения;
разработка новых, «щадящих» по отношению к исследуемому объекту методов определения дистанции выстрела.

Исследования в этом направлении начались в 60-х годах прошлого века. Однако многие из них носят частный характер, освещая те или иные узкие аспекты проблемы.

В нашей стране основным и исторически первым инструментальным методом исследования продуктов выстрела был только эмиссионный спектральный анализ, и лишь в последнее время стали применяться хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционный и рентгено-флуоресцентный методы анализа.

Традиционные методики обнаружения продуктов выстрела ориентированы на определение сурьмы либо свинца, которые редко встречаются в быту и являются основными, наиболее характерными элементами для продуктов выстрела. При этом органическая составляющая продуктов выстрела оставлена без внимания.

Недостатком такого методического подхода является малое количество выявляемых признаков. Дело в том, что бытовое загрязнение сурьмой или свинцом все же не исключено, поэтому, обнаружив избыточное содержание одного из них на объекте еще нельзя категорично утверждать, что источником происхождения этого элемента является именно выстрел. Для этого необходимо выявить и другие информативные элементы, в частности барий и медь, а так же дифениламин, входящий в состав бездымных порохов в качестве стабилизатора.

Таким образом, актуальной задачей представляется разработка методик определения всего комплекса основных элементов и веществ, присущих продуктам выстрела, а именно сурьмы, свинца, бария, меди и дифениламина, что позволило бы делать более обоснованные выводы об их наличии или отсутствии на исследуемом объекте.

Цель работы

Разработка методики определения на кожных покровах рук стрелявшего человека комплекса основных элементов и органических веществ, присущих продуктам выстрела, а именно меди, сурьмы, свинца, бария и дифениламина с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии;

разработка методики определения компонентов снаряжения боеприпаса, а именно типа капсюльного состава, вида пороха и материала пули по элементному составу продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения с помощью рентгено-флуоресцентного анализа;

разработка методики определения дистанции выстрела методом хромато-масс-спектрометрии по содержанию дифениламина в области огнестрельного повреждения;

установление количественных критериев оценки результатов, получаемых при исследовании продуктов выстрела на кожных покровах рук и в области огнестрельного повреждения.

Научная новизна работы

Впервые на основе экспериментальных данных предложен новый методический подход, позволяющий идентифицировать продукты выстрела как целостный объект. Исследована возможность обнаружения и оценки содержания меди, сурьмы, свинца, бария и дифениламина как компонентов продуктов выстрела с помощью комплекса инструментальных методов.

Исследовано влияние износа пиропокрытия графитовой кюветы на чувствительность определения меди, сурьмы, свинца, бария методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы.

Определено фоновое (естественное) содержание меди, сурьмы, свинца, бария на руках людей, не имеющих отношения к огнестрельному оружию. Исследовано изменение содержания этих элементов на кожных покровах рук при производстве выстрела.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа исследована зависимость состава продуктов выстрела от компонентов снаряжения боеприпаса и предложена методика определения вида капсюльного состава (оржавляющий / неоржавляющий) и пороха (дымный / бездымный), а также типа пули (оболочечная / свинцовая) по составу продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения.

Изучена динамика изменения содержания ртути в продуктах выстрела, отложившихся на поверхности поврежденного близким выстрелом объекта (хлопчато-бумажной ткани), от времени хранения этого объекта.

Исследована возможность использования хромато-масс-спектрометрии для определения дистанции выстрела по содержанию дифениламина в области огнестрельного повреждения.

Практическая значимость работы

Разработаны методики отбора и подготовки проб при определении комплекса присутствующих продуктам выстрела элементов и веществ на кожных покровах рук стрелявшего человека и на поврежденной близким выстрелом ткани.

Найдены оптимальные условия определения меди, сурьмы, свинца, бария, методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы и дифениламина методом хромато-масс-спектрометрии.

Получены данные и предложена методика, позволяющая методом рентгено-флуоресцентного анализа по составу продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения определять вид оружия (нарезное или гладкоствольное) и компоненты боеприпаса, использованного для стрельбы. А именно - тип пороха, капсюльного состава и материал пули. Аналогичных работ до настоящего времени в литературе обнаружено не было.

Разработаны методики последовательного определения на кожных покровах рук стрелявшего человека собственных продуктам выстрела элементов (медь, сурьма, свинец, барий) и веществ (дифениламин) с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Разработана методика определения дистанции выстрела методом хромато-масс-спектрометрии по содержанию дифениламина в области огнестрельного повреждения. Аналогичные методики ранее в литературе не описаны. Преимуществом предлагаемого метода является возможность сохранения для дальнейшего исследования неорганической части продуктов выстрела. В традиционных методиках определение дистанции выстрела производится методами атомной спектроскопии по содержанию сурьмы или свинца, хромато-масс-спектрометрия при этом не применяется.

Положения, выносимые на защиту

- Исследование влияния износа пиропокрытия графитового атомизатора на чувствительность при определении меди, сурьмы, свинца, бария методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы.

- Определение меди, сурьмы, свинца, бария и дифениламина на кожных покровах рук людей, не имеющих отношения к огнестрельному оружию и исследование изменения содержания этих элементов при производстве выстрела.

- Применение рентгено-флуоресцентного анализа для определения вида оружия и компонентов снаряжения боеприпаса, использованного для стрельбы по элементному составу продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения.

- Применение метода хромато-масс-спектрометрии для определения в продуктах выстрела стабилизатора бездымных порохов – дифениламина и установления дистанции выстрела.

Апробация работы, публикации

Основное содержание работы изложено в статьях в следующих изданиях:

Аналитика и контроль.-2005.-Т.9, №1.-С.53-57.

Журнал прикладной спектроскопии.-2006.-Т.73, №3.-С.320-325.

Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2007, №6, С.81-86.

Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2008, №1, С.47-52.

и докладах на конференциях:

«Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии».

Пермь, 25-26 ноября 2004. –С.143.

«II Международный форум «Аналитика и аналитики»

Воронеж, 22-26 сентября 2008. Т2. - С.730.; С.724.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 101 ссылку. Работа изложена на 129 стр. текста, включает 42 рисунка и 22 таблицы.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность руководству Приволжского регионального центра судебной экспертизы, коллективу отдела баллистических и трасологических экспертиз, зав. лабораторией прикладной химии и экологии НИИХ ННГУ Занозиной В.Ф., к.х.н., доценту кафедры аналитической химии химического факультета ННГУ Лизуновой Г.М. за помощь при выполнении экспериментальной части, обработке и обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Литературный обзор

В литературном обзоре дана характеристика объектов исследования, приведены подробные сведения о составе порохов, капсюльных составах, материалах, используемых для производства гильз, пуль, дроби и т.п.

Приведен обзор и возможности инструментальных методов исследования, применяемых для обнаружения компонентов, входящих в состав продуктов выстрела.

ГЛАВА 2. Техника эксперимента

Для решения криминалистических задач представляют интерес продукты выстрела, оседающие на поверхности объектов, находящихся в непосредственной близости от ствола

оружия. Продукты выстрела представляют собой механическую смесь, содержащую органические и неорганические компоненты.

К неорганическим относятся медь, сурьма, свинец, барий и их оксиды. Их источниками являются продукты разложения капсюльного состава и материал поверхности пули. Органические вещества представлены в основном частицами недогоревшего пороха, содержащими пороховой стабилизатор – дифениламин.

Объектами – носителями продуктов выстрела теоретически могут являться любые предметы, находившиеся в непосредственной близости от ствола оружия в момент выстрела, однако в большинстве случаев продукты выстрела приходится обнаруживать на кожных покровах рук стрелявшего человека и на поврежденных близким выстрелом предметах одежды. По этой причине все дальнейшие эксперименты проводились в отношении только этих объектов.

Наиболее эффективными методами для исследования неорганической составляющей, являются атомно-абсорбционная спектрометрия и рентгено-флуоресцентный анализ. Первый обладает наибольшей чувствительностью, а второй относится к неразрушающим методам, что имеет большое значение при проведении криминалистических исследований.

Исследование органической составляющей – обнаружение дифениламина целесообразно проводить с помощью хромато-масс-спектрометрии. Современные хромато-масс-спектрометры, оснащенные капиллярными колонками высокой эффективности, также обладают достаточной чувствительностью и имеют библиотеки масс-спектров, что позволяет проводить идентификацию веществ, как по времени удерживания, так и по масс-спектру.

Исходя из выше сказанного, эксперименты проводились в два этапа.

На первом этапе методами атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа исследовалась неорганическая составляющая продуктов выстрела, на втором отработывалась методика определения органической компоненты - дифениламина методом хромато-масс-спектрометрии. Так же с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии было проведено исследование бездымных порохов различного происхождения на присутствие в них меди, сурьмы, свинца.

Предварительно решались задачи по оптимизации режимов работы аппаратуры, методов отбора и подготовки проб.

Оптимизация условий определения меди, сурьмы, свинца, бария методом атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией пробы.

Для количественного определения меди, сурьмы, свинца, бария в продуктах выстрела применялся метод атомно-абсорбционной спектрометрии. Одной из особенностей этого исследования является то, что приходится обнаруживать достаточно малые концентрации и оперировать с небольшими массами проб. В связи с этим большое значение имеют различные факторы, влияющие на точность и правильность измерений. Для работы был использован атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 с электротермической атомизацией пробы и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения. На этом приборе атомизация осуществляется в трубчатой графитовой печи (кювете), имеющей покрытие из пиррографита. Проба вводится в кювету в виде раствора с помощью дозатора и высушивается. После этого происходит атомизация пробы в импульсном режиме при температурах от 1000 до 2900°C. В процессе атомизации происходит непрерывный износ пирропокрытия кюветы, что может вносить систематическую погрешность в получаемые результаты.

В связи с этим предварительно был осуществлен подбор оптимального температурного режима атомизации, который обеспечил бы необходимую чувствительность и воспроизводимость измерения, но в то же время как можно меньше изнашивал пирропокрытие графитовой кюветы. Также было изучено влияние износа пирропокрытия на чувствительность определения меди, сурьмы, свинца и бария.

Выбор оптимальной температуры атомизации осуществляли путем построения температурных кривых чувствительности в координатах: *Температура атомизации (°C) – Аналитический сигнал (y.e.)* при постоянной массе вводимого в атомизатор элемента. Для

меди и свинца - 200 пг, для сурьмы – 2000 пг, для бария – 5000 пг. (Массы соответствуют средней части линейного участка градуировки). Температурные кривые чувствительности приведены на **Рис.1**.

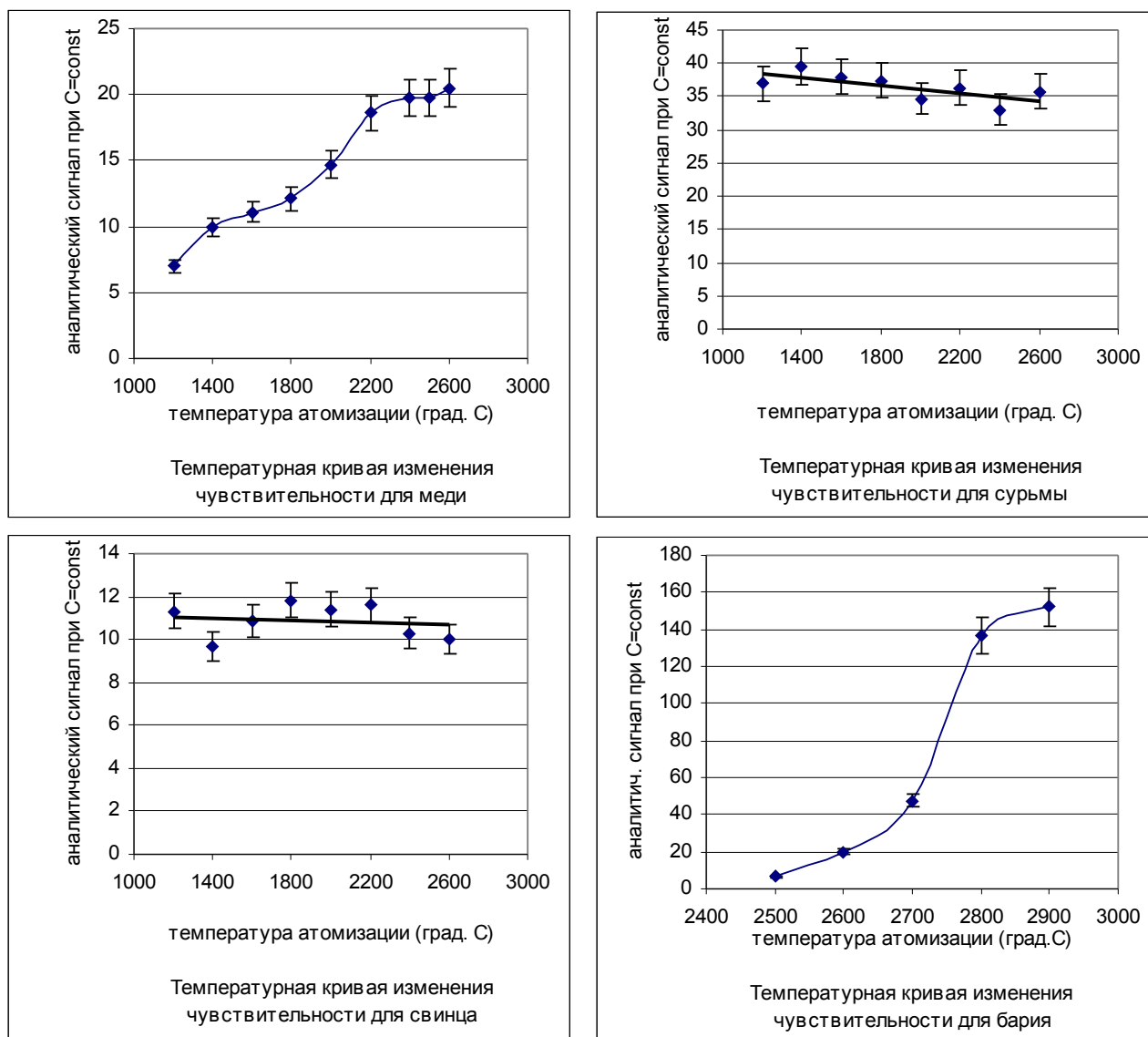


Рис.1 Температурные кривые чувствительности для Cu, Sb, Pb, Ba.

Как видно из полученных результатов, определение сурьмы и свинца можно проводить в довольно широком температурном интервале (от 1200 до 2600⁰С) без изменения чувствительности. В то же время при определении меди температура атомизации должна быть не менее 2200⁰С, а при определении бария не менее 2800⁰С. Величина фонового сигнала в исследуемых температурных интервалах практически не менялась и оставалась около 0,1 – 1,5 у.е.

Влияние износа пиропокрытия на аналитический сигнал изучалось как зависимость изменения чувствительности от степени износа пиропокрытия кюветы, выражаемой в количестве импульсов атомизации. Методика исследования заключалась в последовательном построении градуировочных графиков для Cu, Sb, Pb и изучении зависимости: угловой коэффициент градуировочного графика – число атомизаций, предшествовавших построению данной градуировки.

Влияние износа пиропокрытия кюветы на чувствительность при определении бария исследовали как зависимость изменения величины аналитического сигнала от степени износа пиропокрытия кюветы при постоянной массе вводимого в атомизатор элемента. Степень

износа кюветы так же выражали в количестве импульсов атомизации. Критерием предельной степени износа считали то количество атомизаций, по прошествии которого среднее значение аналитического сигнала, выходяло за величину доверительного интервала, определенного на неизношенной кювете.

В качестве источников излучения при определении меди и бария использовали лампы с полым катодом, а при определении сурьмы и свинца – высокочастотные лампы.

Полученные результаты приведены на **Рис. 2**.

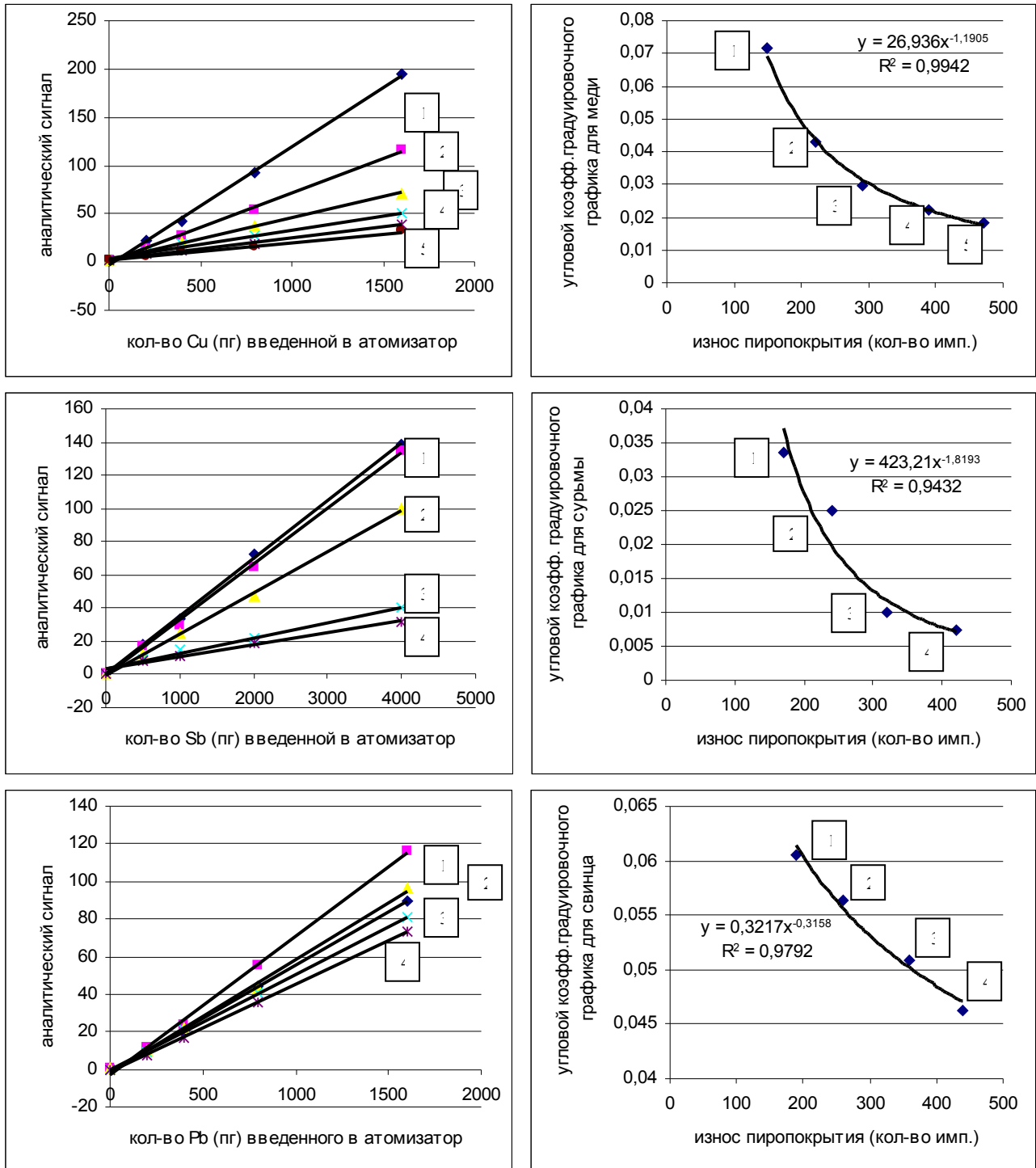


Рис.2 Снижение чувствительности к Cu, Sb, Pb по мере износа графитового атомизатора.

При исследовании зависимости углового коэффициента градуировочных графиков от степени износа кюветы методами регрессионного анализа, было установлено, что она хорошо описывается степенной функцией

$$Y = K * X^{-b}.$$

Где Y – угловой коэффициент градуировочного графика,

X – износ кюветы (кол-во импульсов атомизации),

K и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

Величина достоверности аппроксимации (R^2) составила 93 – 99 %. Градуировочные графики с максимальным угловым коэффициентом для меди, сурьмы и свинца получены на практически неизношенной кювете, поэтому при изучении динамики уменьшения чувствительности, их угловые коэффициенты в расчет не принимались.

В ходе экспериментов было установлено, что снижение чувствительности по мере износа пиропокрытия кюветы в первую очередь начинается у самого высокотемпературного элемента – бария (ресурс пиропокрытия – 90 атомизаций при температуре 2800⁰С), затем у меди (150 атомизаций при температуре 2200⁰С). Эти элементы образуют карбиды меди и бария.

Снижение чувствительности по мере износа пиропокрытия у сурьмы происходит на 170 импульсе (температура атомизации 1600⁰С) и менее всего чувствительность снижается по свинцу – на 190 импульсе (температура атомизации 1300⁰С). Эти элементы карбидов не образуют, поэтому такую закономерность в снижении чувствительности можно объяснить диффузией атомов определяемых элементов в стенки кюветы. Причем, чем выше температура и больше износ пиропокрытия, тем сильнее диффузия и тем больше снижение аналитического сигнала.

Таким образом, показано, что износ пиропокрытия графитового атомизатора вносит систематическую ошибку в результаты при анализе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. Причем чем выше температура атомизации определяемого элемента, тем меньше период времени, в течение которого градуировочный график не требует корректировки.

Абсолютные пределы обнаружения элементов методом ААС, вычисленные исходя из утроенной величины стандартного отклонения флуктуаций аналитического сигнала холостого опыта, интервалы определяемых концентраций и предельные степени износа пиропокрытия приведены в **таблице 1**.

Таблица 1

Аналитические характеристики определения меди, сурьмы, свинца, бария.

Элемент Резонансная линия	Абсолютный предел обнаружения по 3S критерию (пг.) (пг/мкл) (нг/см ²)*	Относительное стандартное отклонение в рабочей области градуировоч - ного графика S _r (%)	Рабочая область градуировочного графика Максимальный объем вводимой пробы 40мкл (пг.) (пг/мкл) (нг/см ²)*	Число атомизаций до потери стабильности градуировки	Темпера - тура атомизации (°C)
Cu 324,8 нм.	2 0,05 0,00003	5-3	200-1600 5 - 40 0,003 – 0,02	150	2200
Sb 231,2 нм.	6 0,15 0,00008	8-5	500 – 4000 12,5 - 100 0,006 – 0,05	170	1600
Pb 283,3 нм.	1 0,03 0,00001	7-3	200 – 1600 5 - 40 0,003 – 0,02	190	1300
Ba 553,6 нм.	20 0,5 0,0003	7-5	2500 – 20000 62,5 - 500 0,03 – 0,3	не менее 90	2800

*пересчет сделан исходя из средней площади кожного покрова кисти руки – 80см².

Определение содержания меди, сурьмы, свинца в бездымных порох.

Исследование проводилось с целью определения содержания в них информативных элементов, в частности меди, и оценки возможного влияния их на компонентный состав продуктов выстрела. Считается, что наличие меди в продуктах выстрела обусловлено материалом поверхности оболочечной пули. Однако в печати имеются публикации отечественных и зарубежных исследователей, в которых сообщается о наличии следов меди в составе порохов. Присутствие в значительных количествах меди в порохе может сильно осложнить определение типа пули (оболочечная / безоболочечная) по составу продуктов выстрела. Анализ осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. Пробу готовили следующим образом. Навеску пороха массой 0,01 – 0,03г растворяли в 3мл ацетона в закрытой ампуле. Содержимое ампулы перемешивали с помощью ультразвука. Полученный раствор использовали для анализа. Содержание элементов в порохах определяли методом градуировочного графика. Результаты приведены в **таблице 2**. Из таблицы видно, что медь и свинец присутствуют в исследуемых порохах. Известно, что в процессе изготовления порохов, полуфабрикаты и составные компоненты пороха, а так же пороховые зерна контактируют с частями аппаратов, изготовленных из меди и сплавов на ее основе. Следовательно, наличие меди в порохах представляется возможным объяснить особенностями аппаратного оформления и технологии их изготовления. Согласно ГОСТам, содержание микропримесей металлов в порохах не регламентируется. Следовательно, в продукты выстрела медь и свинец могут попадать не только из материала гильзы и донной части пули, но и из самого пороха.

Таблица 2

Содержание информативных элементов (медь, сурьма, свинец) в различных порохах.

№	Назначение пороха (марка)	Содержание Cu (мкг\г)	Содержание Sb (мкг\г)	Содержание Pb (мкг\г)
1	«Сунар» охотничий	6,4 ± 0,4	0,01	0,9 ± 0,1
2	«Сунар» охотничий	5,1 ± 0,1	0,01	0,7 ± 0,1
3	«Сокол» охотничий	4,6 ± 0,2	0,01	1,2 ± 0,1
4	Для револьверных патронов кал. 7,62 мм	36 ± 2	0,01	2,3 ± 0,3
5	Для пистолетных патронов кал. 9 мм	39 ± 1	3,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2
6	Для пистолетных патронов (МПЦ или 7Н7) кал. 5,45 мм	5,8 ± 0,1	0,01	495 ± 64
7	Для автоматных патронов трассирующих кал. 5,45 мм	2,2 ± 0,2	0,01	4 ± 0,5
8	Для автоматных патронов боевых кал. 5,45 мм	5,0 ± 0,4	0,01	0,8 ± 0,1
9	Для автоматных патронов холостых кал. 5,45 мм	3,9 ± 0,2	0,01	0,5 ± 0,06
10	Для спортивных патронов кольцевого воспламенения кал. 5,6 мм	5,7 ± 0,2	0,01	15 ± 1
11	Для патронов к строительно-монтажным пистолетам 19 x 6,8 мм (группа В-7)	1,9 ± 0,1	0,01	4 ± 0,07
12	Для патронов к строительно-монтажным пистолетам 22 x 6,8 мм (группа Д-4)	1,0 ± 0,1	0,01	3,4 ± 0,1
13	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г.Рошаль Моск.обл. партия №21	8,1 ± 0,5	0,01	0,8 ± 0,05
14	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г.Рошаль Моск.обл. партия №159	8,0 ± 0,4	0,01	1,4 ± 0,1

Определение меди, сурьмы, свинца, бария на кожных покровах методом ААС и исследование изменения их содержания после производства выстрела.

Предварительно проводились работы по определению фонового содержания Cu, Sb, Pb, Ba на кожных покровах рук. Полученные данные использовались при исследовании динамики изменения содержания этих элементов после обращения с оружием и производства выстрела. Для этого было отобрано по 50 проб отдельно с ладоней и с тыльных поверхностей кисти правой руки лиц, не имеющих отношения к огнестрельному оружию и занятых обычной канцелярской работой. Пробы отбирали в течение рабочего дня в ходе обычной повседневной деятельности путем трехкратного обтирания кожного покрова ватным тампоном, смоченным подкисленным раствором ЭДТА в этиловом спирте*. Таким же способом отбирали пробы после производства одного выстрела из пистолета Макарова.

Тампоны с пробами с кожных покровов рук обрабатывали 20% раствором азотной кислоты, далее их центрифугировали и в центрифугате определяли содержание информативных элементов методом ААС.

Полученный результат пересчитывали на содержание элемента на единицу площади кожного покрова (нг/см²).

Статистическую обработку данных проводили следующим образом. Результаты отсортировывали по возрастанию и определяли числовой диапазон, в котором они находятся. Эту величину разбивали на 11 равных интервалов, и определяли долю результатов, попадающих в каждый интервал. По каждому интервалу подсчитывали среднее значение концентрации и строили гистограмму. Итоговым результатом считали величину моды (максимума) получившегося распределения.

*Подкисленный водно-спиртовой раствор ЭДТА был выбран в качестве растворителя после предварительного исследования на модельном объекте его извлекающей способности в сравнении с другими – вода, спирт, 3% раствор HNO₃. Лучшая извлекающая способность при такой рецептуре растворителя обусловлена присутствием комплексообразователя – ЭДТА. Наличие спирта в составе также необходимо, поскольку на поверхности кожи всегда имеются потожировые выделения, содержащие свободные жирные кислоты липидной фракции плазмы крови и компоненты продуктов выстрела (в частности металлы) могут образовывать с ними различные соединения.

Как показал анализ публикаций, исследований, посвященных выбору оптимальной рецептуры растворителя для отбора продуктов выстрела с кожи рук, практически не проводилось. Известно всего несколько работ, посвященных этой теме. В одной из них [Альманах судебной медицины. -2004г. -Вып. 7. - С.62-63.] сравнивалась эффективность этилового спирта, дистиллированной воды и слабокислого раствора соляной кислоты. В другой [J. Forensic Sci. November 2003, Vol. 48. No.6 Paper ID JFS 2002441_486 P.1269-1274.] сравнение эффективности проводили между деионизованной дистиллированной водой, 2% раствором азотной кислоты и 2% водным раствором ЭДТА. Авторами показано, что раствор ЭДТА в несколько раз эффективнее извлекает сурьму, барий и свинец чем азотная кислота и вода.)

В результате исследования было установлено, что

Фоновое содержание меди на поверхности ладони и тыльной стороне кисти распределено достаточно равномерно и составляет в среднем:

на ладони – 43 нг/см², варьирует от 8,5 до 96,6 нг/см²

на тыльной стороне кисти – 30,2 нг/см², варьирует от 2,5 до 57 нг/см²

После контакта с оружием и производства выстрела содержание меди возрастает, но незначительно, и в среднем составляет

на ладони – 79,6 нг/см², варьирует от 11 до 145 нг/см²

на тыльной стороне кисти – 57 нг/см², варьирует от 8 до 108 нг/см².

Фоновые концентрации сурьмы на ладони и тыльной стороне кисти довольно малы и в среднем составляют

на ладони – 0,43 нг/см², варьирует от 0,1 до 2,7 нг/см². 90% всех результатов лежит в интервале 0,1 – 1,6 нг/см².

на тыльной стороне кисти – 0,36 нг/см², варьируют от 0,1 до 1,5 нг/см². 92% всех результатов лежит в интервале 0,1 – 0,9 нг/см².

После контакта с оружием и производства выстрела содержание сурьмы резко увеличивается и в среднем составляет

на ладони – 2,6 нг/см², варьирует от 0,8 до 12 нг/см². 90% результатов лежит в интервале 0,8 – 6,2 нг/см²

на тыльной стороне кисти – 4,8 нг/см², варьирует от 0,6 до 12 нг/см². 90% результатов лежит в интервале 0,6 – 6,7 нг/см².

Фоновые концентрации свинца невелики и составляют

на ладони – 4,9 нг/см², варьирует от 1,6 до 35 нг/см². 92% результатов находятся в области 1,6 – 21 нг/см².

на тыльной стороне кисти 4,6 нг/см², варьирует от 0,9 до 12 нг/см². 92% результатов находятся в области 0,9 – 7,1 нг/см².

Результаты, превышающие 90% промежутков, оценивались как выбросы.

После контакта с оружием и производством выстрела содержание свинца увеличивается и в среднем составляет:

на ладони – 25 нг/см², варьирует от 8,5 до 181 нг/см². 90% результатов лежит в интервале 8,5 – 110 нг/см²

на тыльной стороне кисти – 12 нг/см², варьирует от 8 до 109 нг/см². 92% результатов лежит в интервале 8 – 63 нг/см².

Фоновое содержание бария на ладони варьирует от 0,4 до 4,7 и в среднем составляет около 2,6 нг/см². На тыльной поверхности кисти содержание бария составляет 1,7 нг/см² и варьирует примерно в тех же пределах (0,4 – 3 нг/см²).

После обращения с оружием и производства выстрела содержание бария на поверхности ладони в среднем увеличивается до 6,3 нг/см² варьирует в пределах 1,6 – 11 нг/см². На тыльной поверхности кисти содержание бария после стрельбы так же возрастает до 5,7 нг/см² и варьирует в интервале 3 - 15 нг/см².

Таким образом, (Рис.3) при обращении с оружием, из которого ранее производились выстрелы, содержание сурьмы на поверхности ладони увеличивается 6,5 раз, содержание свинца – в 5 раз, бария в 2,4 раза по сравнению с фоновым.

При производстве выстрела содержание сурьмы на тыльной стороне кисти может возрастать в 13 раз, свинца – в 2,6 раза, а бария в 3,3 раза.

Содержание меди на коже ладони и тыльной стороны кисти после обращения с оружием и стрельбы так же возрастает, но незначительно.

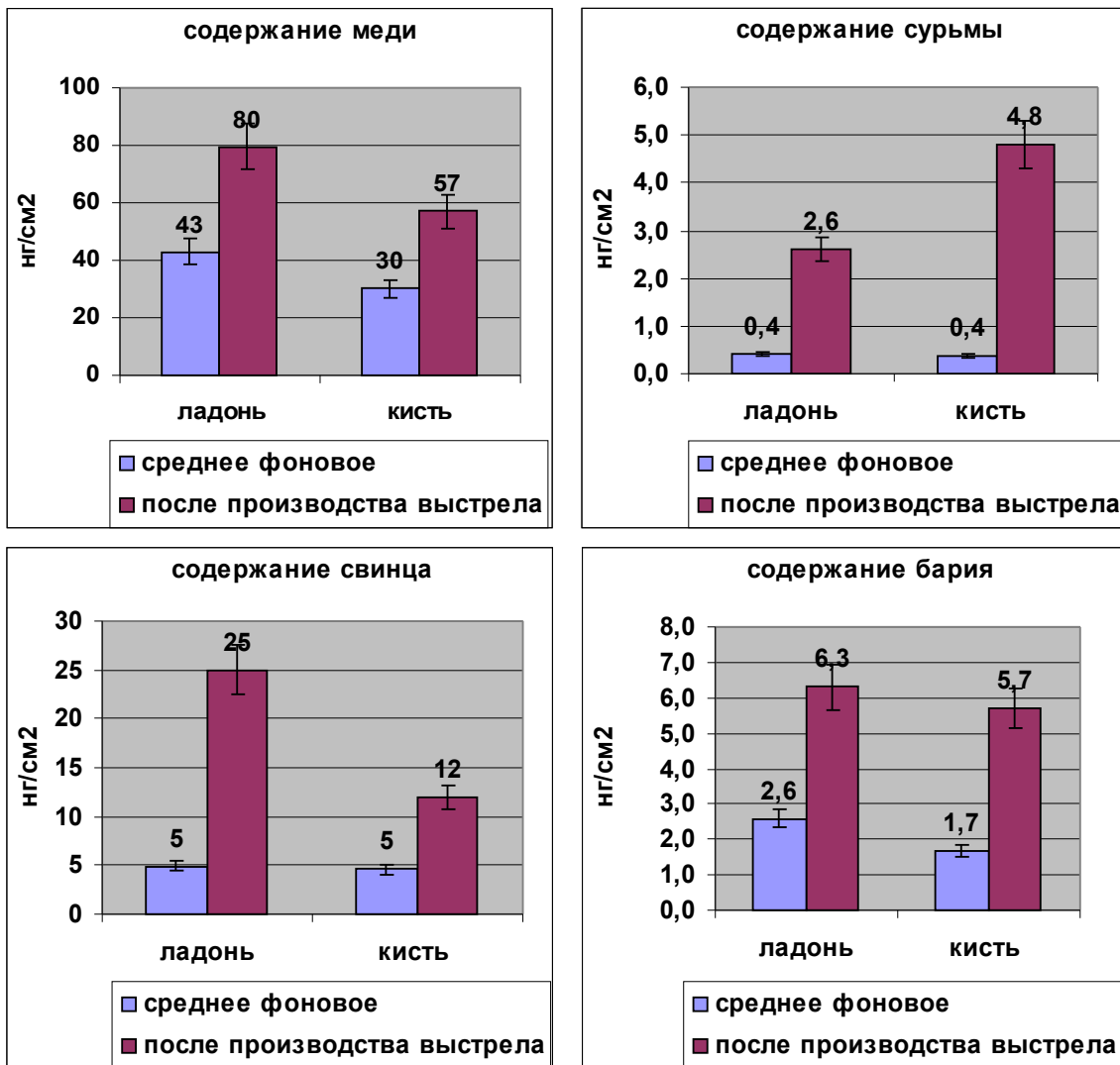


Рис.3 Изменение содержания информативных элементов (Cu, Sb, Pb, Ba) на кожных покровах правой руки до и после производства выстрела.

Исследование элементного состава продуктов выстрела методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Целью данного этапа работы являлось изучение качественного и относительного количественного элементного состава неорганической части продуктов выстрела в зависимости от вида оружия (нарезное/гладкоствольное) и компонентного состава боеприпасов, а именно – вида капсюльного состава (оржавляющий / неоржавляющий), вида пороха (дымный / бездымный) и типа пули (оболочечная / свинцовая).

В качестве образцов нарезного оружия использовались:

карабин СКС и пистолет АПС, штатными боеприпасами, для которых являются патроны заводского изготовления 7.62x39мм. и 9x18мм. соответственно, снаряженные оболочечной пулей - т.е. свинцовой пулей, имеющей корпус из сплава на основе железа, покрытый медьсодержащим сплавом;

винтовка ТОЗ-18 и пистолет Марголина, штатным боеприпасом для которых является патрон заводского изготовления 5.6x15мм, снаряженный безоболочечной свинцовой пулей.

В качестве образца гладкоствольного оружия использовали ружье ИЖ-27, предназначенное для стрельбы свинцовой дробью или пулей.

С целью установления возможности применения метода РФА для дифференциации оржавляющего и неоржавляющего капсюльных составов по продуктам выстрела, предварительно было проведено исследование продуктов разложения оржавляющего и неоржавляющего капсюльных составов. Объектами исследования являлись наиболее распространенные в нашей стране марки капсюлей: ЦБ, Жевело, Жевело-NG, KB, D. Из справочной литературы известно, что капсюли ЦБ и Жевело содержат оржавляющий капсюльный состав, а Жевело-NG, KB, D – неоржавляющий. В ходе исследования спектров установлено, что в продуктах разложения оржавляющего капсюльного состава присутствуют ртуть, калий, хлор, и в незначительном количестве олово. Продукты разложения неоржавляющего капсюльного состава содержат свинец и барий. Сурьма присутствует в продуктах разложения всех типов капсюлей. Для иллюстрации соответствующие участки спектров приведены на **рис.4**. Полученные результаты свидетельствуют о возможности четкой дифференциации капсюльных составов по элементному составу продуктов их разложения. Относительное содержание элементов в продуктах выстрела из вышеуказанных моделей оружия определяли методом простой нормировки по интенсивностям аналитических линий. Результаты (минимальный и максимальный) приведены в **таблице 3**, там же указаны длины волн линий, выбранных в качестве аналитических. Выбор линии в качестве аналитической осуществляли исходя из ее интенсивности и отсутствия наложения на линии других элементов, присутствие которых возможно в продуктах выстрела.

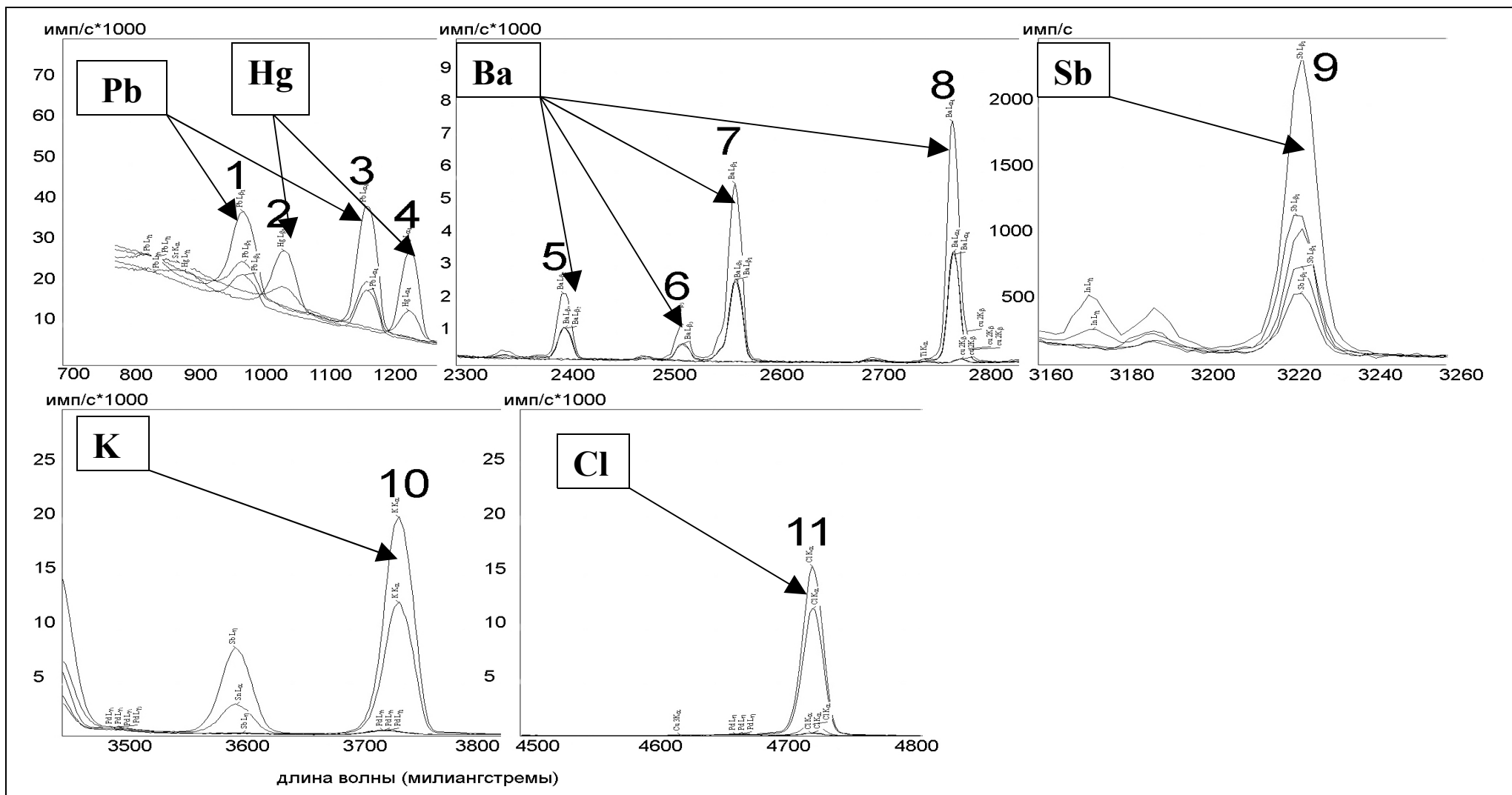


Рис.4 Фрагменты спектров рентгеновской флуоресценции продуктов разложения капсульных составов различных видов.

1,3 – $L\beta_1$, La_1 линии Pb, 5 – 8 – $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_1$, La_1 линии Ba в спектрах продуктов разложения неоржавляющих капсулей типов D, KB, Жевело – неоржавляющий (NG).

2,4 - $L\beta_1$, La_1 линии Hg, 10 – $K\alpha$ линия K, 11 - $Cl\alpha$ линия Cl в спектрах продуктов разложения оржавляющих капсулей типов ЦБ и Жевело-оржавляющий.

9 - $L\beta_1$ линия сурьмы, присутствующей в продуктах разложения всех типов капсулей.

Таблица 3

Относительное содержание информативных элементов в продуктах выстрела (отн.%)
(приведено минимальное и максимальное значение из 4 повторностей)

Вид оружия	Гладкоствольное ружье ИЖ-27					Карабин СКС	Пистолет АПС	Пистолет Марголина	Винтовка ТОЗ-18
Материал снаряда (пули / дроби)	свинец					медь		свинец	
Материал гильзы	полимер			латунь					
Тип капсюля*	N	O	N	O	O	O	O	N	N
Порох	бездымный			дымный	бездымный				
Элемент и длина волны аналитической линии (мÅ)	Содержание (отн.%)								
Pb La1 1175.1	87 – 97	83 – 87	76 – 78	32 – 35	71 – 78		5.0 – 7.2	79 – 87	85 – 90
Hg La1 1241.2		2 – 4		0.1 – 1.2	0.3 – 3	0.2 – 0.5	0.2 – 0.7		
Zn Kβ 1295.3				0.1	0.2 – 1.1	1 – 1.3	0.4 – 2.0	0.1 – 0.5	
Cu Ka1 1541.9	2 – 6	6 – 8	17 – 18	4 – 5	7 – 9	63 – 72	64 – 80		
Fe Kβ 1756.7	0.2 – 0.9	0.4 – 1	0.4 – 0.7	0.3 – 0.8	0.2 – 0.8	13 – 20	1 – 3	0.7 – 1.5	0.1 – 0.3
Mn Ka 2103.2	0.1	0.1 – 0.3	0.1 – 0.2	0.1	0.1 – 0.3	0.4 – 0.6			
Cr Ka 2291.1	0.1 – 0.3	0.1 – 0.3	0.1 – 0.2	0.1 – 0.3	0.1	4 – 7	0.2 – 0.8		
Ba Lβ1 2567.6	0.1 – 3		2.5 – 3.3					11 – 19	8.5 – 14
Sn Lβ2 3175.1	0.2 – 0.8					0.1	0.1 – 0.5		
Sb Lβ1 3225.8	0.1 – 0.9	0.2 – 1.4	0.4 – 0.8	0.2 – 0.9	0.2 – 0.7	0.4 – 1.3	1 – 3	0.1 – 0.5	0.1 – 0.5
K Ka 3742.3		2 – 2.5		50 – 56	9 – 10	2 – 8	6 – 13		
Cl Ka 4728.8		0.7 – 1		0.1 – 0.2	1 – 4	1 – 5	4 – 5		
S Ka 5374.0	0.2 – 0.5	0.4 – 0.6	0.1 – 0.5	6 – 8	1 – 1.5	0.1 – 0.3	0.4 – 0.6	0.1 – 0.4	0.1 – 0.5

* N - неоржавляющий тип капсюльного состава, O- оржавляющий тип капсюльного состава.

Так же представлял интерес определить время, в течение которого в продуктах выстрела сохраняется ртуть (речь идет о продуктах выстрела, полученных от патрона снаряженного капсюлем с оржавляющим составом). Для этой цели через определенные промежутки времени регистрировался спектр одних и тех же фрагментов ткани с ртутьсодержащими продуктами выстрела. При этом фрагменты хранили в помещении на свету при комнатной температуре. Изменение содержания ртути оценивалось по соотношению абсолютных интенсивностей линий: Hg $\text{La}_1(1241,2\text{м}\text{\AA})$ / Pb $\text{La}_1(1175,1\text{м}\text{\AA})$. Данные приведены на **рис.5**.

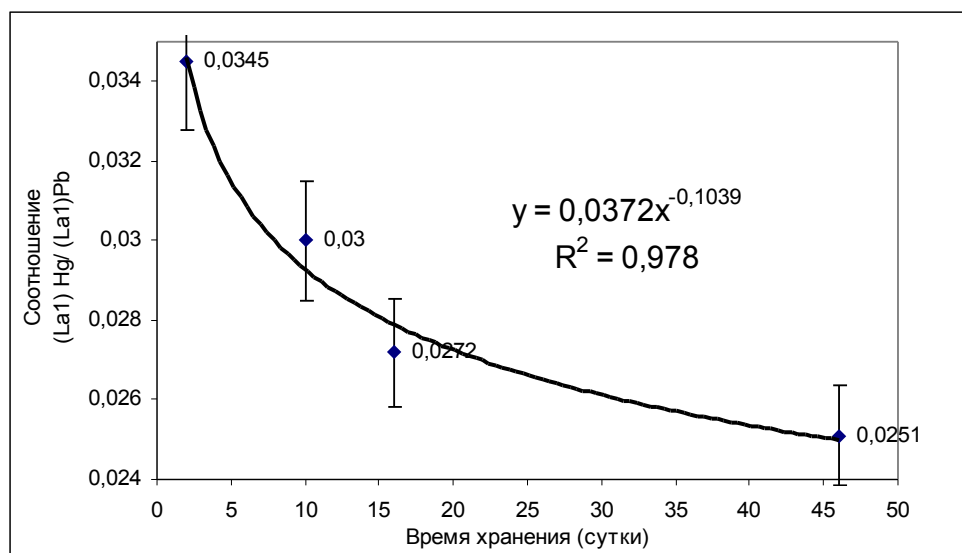


Рис.5 Динамика изменения содержания ртути в продуктах выстрела в зависимости от времени хранения.

Обобщая полученные результаты можно сказать следующее:

Относительное содержание меди, железа и хрома в продуктах выстрела из нарезного оружия оболочечной пулей в несколько раз превышает содержание этих элементов в продуктах выстрела свинцовой дробью или пулей из гладкоствольного оружия. Причем содержание железа и хрома в продуктах выстрела оболочечной пулей из длинноствольного нарезного оружия (карабин СКС) значительно больше содержания этих элементов в продуктах выстрела оболочечной пулей из короткоствольного нарезного оружия (пистолет АПС).

Наличие в продуктах выстрела бария может свидетельствовать о применении в патроне неоржавляющего капсюля, а наличие ртути и дополнительно калия и хлора — о применении оржавляющего.

Кроме того, установлено, что содержание ртути в продуктах выстрела, находящихся на поверхности хлопчато-бумажной ткани по мере хранения уменьшается, однако ее можно обнаружить даже через 45 суток хранения в комнатных условиях.

Относительное содержание калия и серы в продуктах выстрела дымным порохом в 5-6 раз превышает содержание этих элементов в продуктах выстрела бездымным порохом.

Таким образом, метод РФА, дает возможность дифференцировать тип снаряда оболочечный/свинцовый, тип капсюля — оржавляющий/неоржавляющий, и тип пороха — дымный/бездымный при исследовании продуктов близкого выстрела отлагающихся на пораженной выстрелом преграде. Кроме того, по динамике изменения относительного содержания ртути можно судить о давности огнестрельного повреждения (при условии, что выстрел был сделан патроном, снаряженным оржавляющим капсюльным составом).

Возможное присутствие в порохах меди, сурьмы или свинца не оказывает влияния на оценку получаемых результатов ввиду весьма малого содержания.

Определение органической составляющей продуктов выстрела – дифениламина методом хромато-масс-спектрометрии.

Целью данной части работы являлась разработка методики обнаружения дифениламина на кожных покровах рук стрелявшего человека и оценки дистанции выстрела – т.е. расстояния от дульного среза ствола оружия до поврежденной выстрелом преграды. Традиционно обнаружение продуктов выстрела и оценку дистанции выстрела производили с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии по содержанию свинца или сурьмы в области пулевой пробоины. Хроматографические методы для этой цели ранее не применялись. В связи с этим представлял интерес применить метод хромато-масс-спектрометрического анализа для решения и этой задачи.

Исследования проводились на отечественном хромато-масс-спектрометре Хроматэк-Кристалл-5000.1, оснащенного квадрупольным масс-детектором Trace DSQ. Колонка кварцевая капиллярная Rtx-5MS 15m/0.25mm/0.25µm/.

Подготовку экспериментальных образцов продуктов выстрела проводили с использованием трех видов ручного стрелкового оружия –

пистолета Марголина (кал. 5,6мм),

автоматического пистолета Стечкина (АПС), (кал. 9мм).

и пистолета Макарова (ПМ), (кал. 9мм).

Для определения дистанции, из каждого вида оружия производили выстрелы в мишень из хлопчато-бумажной ткани с расстояния 20, 50 и 100см.

Одновременно проводили отбор проб продуктов выстрела с тыльной поверхности кисти правой руки после 1, 2^х и 3^х последовательно произведенных выстрелов путем обтирания кожных покровов (80см²) небольшим ватным тампоном, смоченным в ацетоне.

После отстрела из мишеней вырезали круг диаметром 9см (63,5см²) с центром в пулевом отверстии, вырезку по каплям промывали на воронке ацетоном. Полученный ацетоновый раствор после концентрирования анализировали на хромато-масс спектрометре.

Ватные тампоны со смывами с рук так же экстрагировали ацетоном. Экстракт после концентрирования использовали для анализа.

При осмотре мишеней, отстрелянных с расстояния 20 и 50см в отраженном свете при увеличении до 250^х, на них обнаруживались микрочастицы продуктов выстрела в виде брызг и сферических частиц негоревшего пороха, на поверхности которых имелись вкрапления металла. На промытых мишенях сферические пороховые частицы отсутствовали, а металлические оставались.

Содержание дифениламина в пробах определяли методом градуировочного графика по высоте пика. Градуировочные графики строили по растворам дифениламина в ацетоне в диапазоне концентраций от 0 до 100нг/мл. Они приведены на **рис.6 и 7**. Также были рассчитаны пределы обнаружения дифениламина, исходя из утроенной величины стандартного отклонения флуктуаций аналитического сигнала холостого опыта. Результаты приведены в **таблице 4**.

Количественные данные о содержании дифениламина на мишенях в зависимости от дистанции выстрела и на кожных покровах рук в зависимости от числа выстрелов приведены в **таблице 5** и проиллюстрированы графиками на **рис.8**.

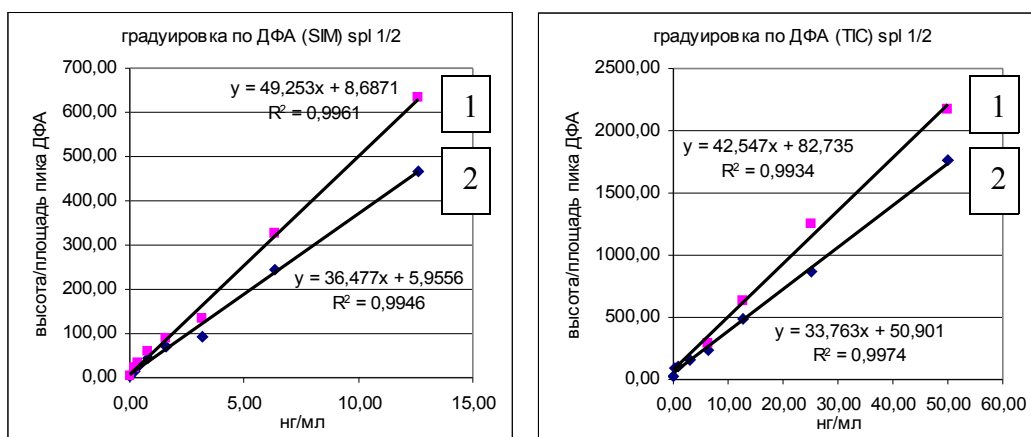


Рис.6 Градуировочные графики для определения дифениламина на кожных покровах рук в двух концентрационных диапазонах: 0,1-15 нг/мл в SIM-режиме и 1-50 нг/мл в TIC – режиме. 1 – график по площади пика, 2-график по высоте пика.

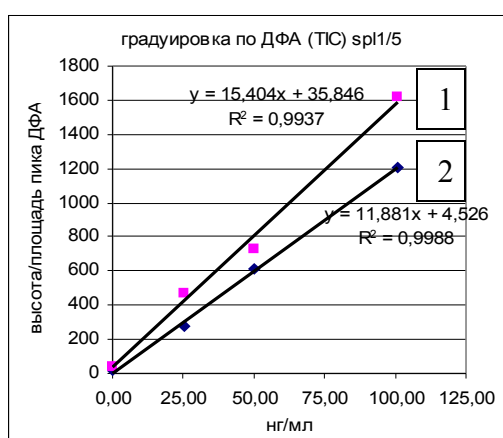


Рис.7 Градуировочные графики для определения дифениламина на мишени в концентрационном диапазоне 1 – 100нг/мл в TIC – режиме. 1 – график по площади пика, 2-график по высоте пика.

Таблица 4

Метрологические характеристики определения дифениламина методом хромато-масс-спектрометрии

Характеристика	Режим регистрации сигнала (n=5 P=0,95)	
	по току, создаваемому ионом массой 169а.е.м. (SIM - режим)	по полному ионному току с выделением сигнала от иона массой 169а.е.м. (TIC-режим)
Относительное стандартное отклонение в рабочей области градуировочного графика	Не более 7%	Не более 15%
Предел обнаружения по 3S критерию	0,01 нг/мл 0,0001 нг/см ² *	0,2 нг/мл 0,003 нг/см ² *
Рабочая область градуировочного графика	0,1 – 15 нг/мл 0,001 – 0,2 нг/см ² *	1 – 50 нг/мл 0,01 – 0,6 нг/см ² *

*пересчет сделан исходя из средней площади кожного покрова кисти руки – 80см².

Содержание дифениламина (n=4, P=0,95)

Дистанция (см)	пистолет Марголина		пистолет Стечкина (АПС)		пистолет Макарова (ПМ)	
	Содержание дифениламина на поверхности мишени (63.5 см ²) (нг/см ²).					
	X _{ср}	S _r (%)	X _{ср}	S _r (%)	X _{ср}	S _r (%)
20	1,3	7	0,8	8	0,3	7
50	0,2	8	0,4	9	0,2	9
100	0,04	11	0,2	9	0,1	10
Число выстрелов	Содержание дифениламина на кожных покровах кисти правой руки (80см ²), (нг/см ²).					
	X _{ср}	S _r (%)	X _{ср}	S _r (%)	X _{ср}	S _r (%)
	1	0,02	15	0,02	10	0,07
2	0,06	8	0,08	6	0,08	7
3	0,1	8	0,09	6	0,1	6

X_{ср} – среднее значение;

S_r – относительное стандартное отклонение

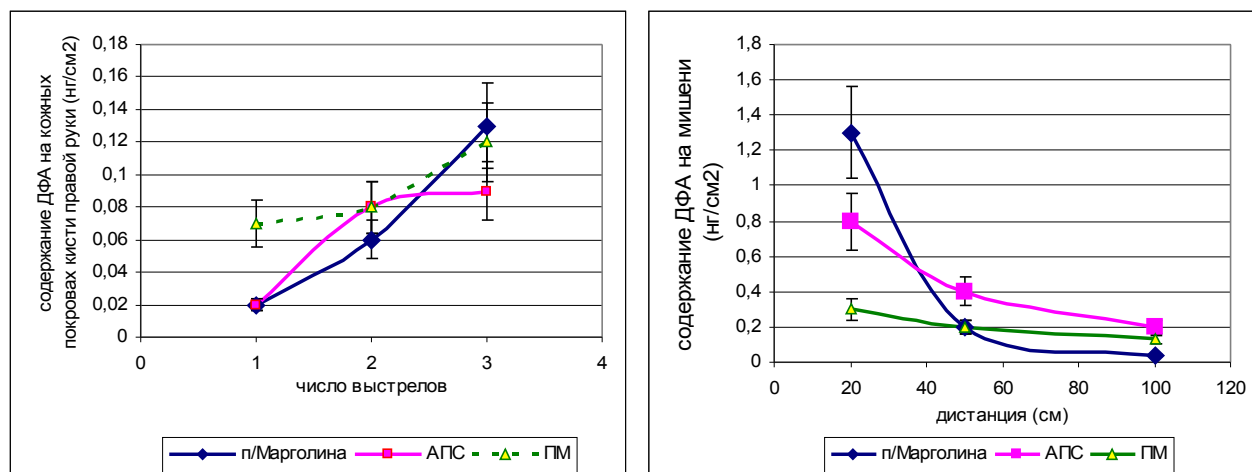


Рис.8 Содержание дифениламина на кожных покровах и материале мишени.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс-детектором является эффективным инструментом при исследовании органической части продуктов выстрела, в частности для обнаружения дифениламина. Определяя концентрацию дифениламина на поверхности поврежденных выстрелом объектов, например, одежды, можно делать выводы, как о дистанции выстрела, так и о виде пороха (дымный или бездымный), которым был снаряжен патрон.

Кроме того, предложенная методика извлечения дифениламина ацетоном из поврежденной выстрелом ткани оставляет в сохранности неорганическую часть продуктов выстрела (металлы) и позволяет использовать эту ткань для дальнейших исследований.

Хромато-масс-спектрометрия позволяет обнаруживать дифениламин на кожных покровах руки, в которой удерживалось оружие, после однократного выстрела из пистолета Макарова при регистрации хроматограммы в ПС-режиме с последующим выделением сигнала по характерному для дифениламина иону 169а.е.м. Количества попадающего при этом на кисть руки дифениламина достаточно для идентификации хроматографического пика по времени удерживания и по масс-спектру.

Количество дифениламина, попадающее на кожные покровы при однократном выстреле из пистолетов Марголина и Стечкина почти в 3 раза меньше, чем при выстреле из пистолета Макарова, что заставляет работать в области концентраций, близких к пределу обнаружения. В этом случае регистрация хроматограммы в SIM – режиме позволяет определять дифениламин в меньшей концентрации, однако отсекает возможность идентификации пика по масс-спектру.

С увеличением числа выстрелов количество дифениламина на кожных покровах кисти руки, в которой удерживается оружие, в целом возрастает независимо от модели пистолета, однако аддитивного накопления ДФА при этом не наблюдается.

ГЛАВА 3. Обнаружение продуктов выстрела на реальных объектах.

Основываясь на результатах, полученных в ходе вышеописанных экспериментов, были разработаны методики обнаружения продуктов выстрела на кожных покровах рук стрелявшего человека, а также диагностики компонентного состава боеприпаса и определения дистанции выстрела путем исследования продуктов выстрела в области огнестрельного повреждения.

С целью проверки эффективности предложенных методик были проведены контрольные отстрелы оболочечной пулей (патрон 9х18) из пистолета Макарова в мишени из хлопчато-бумажной ткани расположенных на различных дистанциях, а именно:

в упор (дистанция около 5см) – 6 выстрелов;

10 см, 30 см, 60 см, 100 см - 1 выстрел.

Одновременно с тыльной поверхности кисти правой руки стрелявшего после производства 1, 2, 3, 4 выстрелов производили отбор проб в виде смывов.

В ходе исследования полученных экспериментальных проб, а именно мишеней и смывов с рук, требовалось определить вид оружия, дать характеристику использованного боеприпаса, оценить дистанцию выстрела, определить компоненты продуктов выстрела на кожных покровах рук стрелявшего.

Исследование продуктов близкого выстрела с целью определения характеристики использованного боеприпаса и оценки дистанции выстрела.

Объектами исследования являлись мишени из хлопчатобумажной ткани, отстрелянные из пистолета Макарова с различных дистанций (см. выше)

Для определения вида оружия и характеристик боеприпаса методом рентгено-флуоресцентного анализа было проведено исследование четырех различных участков окопчения мишени, отстрелянной с близкого расстояния. Обработку спектров и идентификацию элементов проводили с помощью программного обеспечения «Спектроскан-МАКС GV 4096». Относительное содержание элементов в продуктах выстрела определяли методом простой нормировки по интенсивностям аналитических линий, полученные результаты приведены в **таблице 6**.

Далее пробы с мишеней исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. При этом на всех мишенях был обнаружен пороховой стабилизатор – дифениламин, что указывает на применение бездымного пороха в составе патрона, которым производился выстрел. Содержание дифениламина на мишенях определяли методом градуировочного графика и методом добавок по высоте соответствующего хроматографического пика на хроматограмме, полученной после математической обработки с выделением сигнала от

характерного для дифениламина иона с массой 169 а.е.м. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 6

Содержание элементов в продуктах выстрела из пистолета Макарова (отн.%)
(приведены максимальное и минимальное значения из 4 повторностей)

Элемент Аналитическая линия	Pb L α 1 1175.1	Hg L α 1 1241.2	Zn K β 1295.3	Cu K α 1 1541.9	Fe K β 1756.7	Mn K α 2103.2	Cr K α 2291.1	Ba L β 1 2567.6	Sn L β 2 3175.1	Sb L β 1 3225.8	K K α 3742.3	Cl K α 4728.8	S K α 5374.0
отн.%	3 - 4	2 - 3	Не обн.	56 - 72	1,2-1,3	Не обн.	0,06-0,07	Не обн.	0,6-0,7	3 - 4	10 - 20	4 - 10	1 - 3

Таблица 7

Содержание дифениламина на поверхности мишени в зависимости от дистанции выстрела
(n=4, P=0,95)

№ мишени/ /дистанция (см)/ /число выстрелов/	Концентрация дифениламина в пробе (нг/мл)				F = S 2_1 / S 2_2 S 2_1 > S 2_2	t	Содержание дифениламина на мишени (нг/см 2)
	Метод градуировочного графика		Метод добавок				
	X $_{ср}$ \pm Δ	S ; S 2	X $_{ср}$ \pm Δ	S ; S 2			
1 /5/ 6/	213 \pm 17	5 ; 25	220 \pm 12	7,5 ; 56,2	2,2	1,5	3,4
2 /10/ 1/	55 \pm 3	1,8 ; 3,2	50 \pm 6	3,7 ; 13,7	4,3	2,4	1,2
3 /30/ 1/	17 \pm 1,5	0,9 ; 0,8	16 \pm 2	1,2 ; 1,4	1,8	1,3	0,3
4 /60/ 1/	12 \pm 2	1,2 ; 1,4	13 \pm 2	1,2 ; 1,4	1	1,2	0,2
5 /100/ 1/	не обнаружен	-----	не обнаружен	-----	-----	-----	не обнаружен

X $_{ср}$ – среднее значение;

$\pm \Delta$ – погрешность измерения (доверительный интервал);

S – стандартное отклонение; S 2 – дисперсия;

F – критерий Фишера равноточности измерений

(для n = 4 F $_{табличное}$ = 9,6 если F < F $_{табличное}$, то измерения равноточны);

t – критерий степени расхождения между средними

(для n=4+4-2 t $_{табличное}$ = 2,45 если t < t $_{табличное}$, то расхождение между средними незначимо)

При сопоставлении результатов рентгенофлуоресцентного анализа, полученных при исследовании контрольной мишени с ранее полученными экспериментальными данными (таблица 3) можно констатировать, что

- выстрел произведен оболочечной пулей;
- в патроне был использован капсюль, снаряженный оржавляющим капсюльным составом;

- в качестве заряда был использован бездымный (пироксилиновый) порох, о чем свидетельствует присутствие в продуктах выстрела дифениламина и низкое содержание в них калия и серы.

Как следует из полученных результатов, предлагаемая методика исследования продуктов выстрела на поврежденной преграде комплексом инструментальных методов, дает воспроизводимые результаты, позволяет установить компонентный состав боеприпаса и использовать полученные данные для оценки дистанции выстрела.

Определение продуктов выстрела на кожных покровах рук стрелявшего

Объектами исследования являлись смывы с тыльной поверхности кисти правой руки стрелявшего после производства 1, 2, 3, 4 выстрелов, произведенных в ходе отстрела мишеней. Для контроля перед производством выстрелов отбирали смыв с тыльной поверхности кисти левой руки.

В ходе эксперимента определяли комплекс характерных элементов (Sb, Pb, Ba) и веществ (дифениламин), присущих продуктам выстрела. Вначале методом хромато-масс-спектрометрии определяли дифениламин, затем методом атомно-абсорбционной спектроскопии - сурьму, свинец и барий. Полученные результаты приведены в **таблице 8**.

Таблица 8.

Содержание информативных элементов и дифениламина на тыльной поверхности кисти правой руки до и после производства выстрелов из пистолета Макарова

	Содержание на тыльной поверхности кисти правой руки (нг/см ²)			
	дифениламин	сурьма	свинец	барий
Фоновое значение	отсутствует	0,5	0,6	отсутствует
После 1 выстрела.	0,04	3,1	9,1	-
После 2 выстрелов.	0,05	4,2	13,8	-
После 3 выстрелов.	0,06	6,1	19,3	-
После 4 выстрелов.	0,12	13,5	38,4	-

Из приведенных в таблице результатов видно, что на тыльной поверхности кисти руки, в которой при производстве выстрела удерживалось оружие, имеет место увеличение содержания дифениламина, сурьмы и свинца по сравнению с фоновым. Отсутствие бария указывает на применение оржавляющего капсюльного состава, что подтверждается и результатами исследования продуктов выстрела, отложившихся на мишенях (**таблица 6**).

При проведении контрольного эксперимента определение меди на кожных покровах рук не проводилось, так как ранее было показано (**рис.3**), что ее содержание после производства выстрела увеличивается не столь значительно по сравнению с фоновым значением, как содержание сурьмы и свинца.

В целом с увеличением числа последовательно произведенных выстрелов имеет место рост содержания дифениламина и информативных элементов на кожных покровах, однако линейной зависимости при этом не наблюдается. Отмечается сохранение стабильности соотношения сурьма/свинец. Ранее (**рис.3**) при исследовании неорганической части продуктов выстрела из пистолета Макарова, было установлено, что содержание свинца в них примерно в 2-3 раза выше содержания сурьмы. Вновь полученные результаты (**таблица 8**) согласуются с предыдущими, а так же с данными других авторов, где сообщается о том, что в продуктах выстрела из пистолета Макарова содержание свинца в 3-4 раза превышает содержание сурьмы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе аналитических исследований разработана комплексная методика, позволяющая идентифицировать продукты выстрела как целостный объект. Для этого были использованы атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгено-флуоресцентный анализ и хромато-масс-спектрометрия. Исследована возможность обнаружения и оценки содержания меди, сурьмы, свинца, бария и дифениламина как компонентов продуктов выстрела.

Комплексное применение этих методов дает максимум информации и позволяет делать более правильные и обоснованные выводы о наличии или отсутствии компонентов продуктов выстрела на объекте.

2. Установлены оптимальные условия определения меди, сурьмы, свинца, бария методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. С этой целью исследовано влияние износа пиропокровытия графитового атомизатора на результаты анализа. Установлен ресурс работы атомизатора, в течение которого результаты стабильны и не выходят за доверительный интервал. Проведена статистическая обработка результатов, установлены абсолютные пределы обнаружения на уровне 1-20пг. и относительное стандартное отклонение, не превышающее 10%. Предложены методики определения этих элементов на кожных покровах рук и на ткани в области огнестрельного повреждения.

3. Определено фоновое содержание меди, сурьмы, свинца, бария на кожных покровах рук и исследовано изменение его при производстве выстрела по сравнению с фоновым содержанием.

4. Предложен оригинальный подход, выявлен ряд признаков и разработана методика, позволяющая по результатам рентгено-флуоресцентного анализа продуктов выстрела осуществлять диагностику компонентного состава патрона, которым производился выстрел.

5. Предложен способ определения дифениламина в продуктах выстрела методом хромато-масс-спектрометрии. Впервые разработана методика определения дистанции выстрела по содержанию этого компонента в области огнестрельного повреждения. Преимуществом предлагаемого метода является возможность сохранения неорганической части продуктов выстрела для дальнейшего исследования.

6. Результаты настоящей работы подтверждены на экспериментальных объектах, представляющих собой реально стрелявшего человека в искусственную преграду.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Исследование бездымных порохов на содержание меди, сурьмы, свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // Аналитика и контроль. -2005. -Т.9, №1. -С.53-57.

2. Применение рентгено-флуоресцентного анализа для исследования состава продуктов выстрела. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // Журнал прикладной спектроскопии. -2006. -Т.73, №3. -С.320-325.

3. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии для определения компонентов продуктов выстрела на руках стрелявшего человека. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. -2007. №6. -С.81-86.

4. Применение хромато-масс-спектрометрии для обнаружения дифениламина в продуктах выстрела. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. -2008. №1. -С.47-52.

5. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией при исследовании элементного состава бездымных порохов / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // III региональная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии». 25-26 ноября 2004 года: Тезисы докладов. –г.Пермь: ГОУВПО ПГУ. -2004. -С.143.

6. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией при исследовании элементного состава бездымных порохов / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // III региональная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии». 25-26 ноября 2004 года: Доклады. –г.Пермь: ГОУВПО ПГУ. -2004. -С.47.

7. Применение рентгено-флуоресцентного анализа для исследования неорганической составляющей продуктов выстрела. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // II Международный форум «Аналитика и аналитики». 22-26 сентября 2008: Рефераты докладов. –г.Воронеж: ВГТА. -2008. -Т2. -С.730.

8. Определение стабилизатора бездымных порохов в продуктах выстрела. / Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. // II Международный форум «Аналитика и аналитики». 22-26 сентября 2008: Рефераты докладов. –г.Воронеж: ВГТА. -2008. -Т2. -С.724.