УДК 543.421

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТОВ ВЫСТРЕЛА НА РУКАХ СТРЕЛЯВШЕГО ЧЕЛОВЕКА

© 2007 г.

В.И. Казимиров, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

adzorin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.2007

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии проведено сравнение эффективности различных реагентов для извлечения Cu, Sb, Pb из продуктов выстрела, находящихся на поверхности предметаносителя. Установлено, что использование этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) повышает эффективность извлечения металлов, входящих в состав продуктов выстрела. Определено содержание Cu, Sb, Pb на кожных покровах рук до и после производства выстрела.

Введение

При проведении криминалистических исследований, связанных с обнаружением продуктов выстрела на различных объектах, в том числе и на коже рук лиц, подозреваемых в производстве выстрелов из огнестрельного оружия, одной из основных процедур, определяющих успешное проведение анализа, является отбор и подготовка проб.

В состав продуктов выстрела, кроме всех прочих компонентов, входят микрочастицы металлов, источниками которых являются внешняя поверхность пули, капсюльный состав и материал ствола. Традиционно [1, 2] в криминалистике продукты выстрела на поверхности различных объектов обнаруживают методами атомной спектроскопии, выявляя группу характерных элементов.

Капсюльный состав, в зависимости от рецептуры, является источником Sb и Hg (т.н. оржавляющий капсюльный состав), либо Sb, Pb, Ba (неоржавляющий). Поверхность оболочечной пули является основным источником Cu и небольшого количества Zn, иногда Ni. Безоболочечная пуля является источником Pb. Внутренняя поверхность ствола оружия обусловливает наличие в продуктах выстрела железа и хрома.

Указанные металлы и их соединения конденсируются из раскаленной газо-пороховой струи и осаждаются на поверхности кожных покровов, предметах одежды и т.п. в виде микроскопических брызг. В продуктах выстрела также присутствуют и частицы несгоревшего пороха (рис. 1). Размер частиц продуктов выстрела варьирует в чрезвычайно широких пределах: от видимых в оптические микроскопы при увеличении в 200–400^{X} до обнаруживаемых с помощью электронной микроскопии.

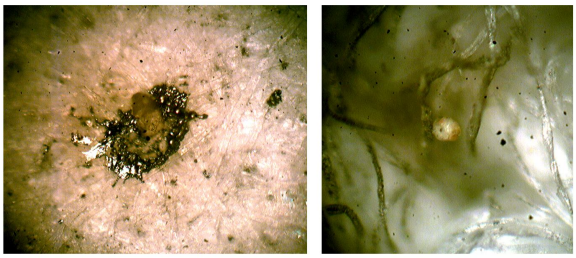

Рис. 1. Микрочастицы продуктов выстрела в виде брызг металла (слева) и частиц несгоревшего пороха (справа) на поверхности мишени (увеличение 200–400^{X})

Как показал анализ публикаций, отбор проб с рук стрелявшего человека производится на смоченный каким-либо растворителем ватный или марлевый тампон произвольного размера путем обтирания кожных покровов [3–5]. В качестве растворителей используются вода, спирт, ацетон, водка, 5–7%-ный раствор азотной кислоты. Далее с ватного тампона металлы извлекают с помощью растворов азотной кислоты (7–20%). Очевидно, что выбор растворителя, которым смачивают ватный тампон, влияет на полноту отбора продуктов выстрела. Поскольку на поверхности кожи всегда имеются потожировые выделения, содержащие свободные жирные кислоты липидной фракции плазмы крови [6], компоненты продуктов выстрела (в частности металлы) могут образовывать с ними различные соединения. Как показал анализ литературы, исследований, посвященных выбору оптимальной рецептуры растворителя для отбора продуктов выстрела с кожи рук, проводилось очень мало [7, 8].

В связи с этим цель данной работы – подбор такой рецептуры растворителя, которая, с одной стороны, обеспечивала бы наибольшую полноту извлечения с кожных покровов металлов, входящих в состав продуктов выстрела (Cu, Sb, Pb), а с другой – была доступной, безопасной и не приносила вреда здоровью; определение фонового содержания Cu, Sb, Pb на кожных покровах рук людей, не имеющих отношения к огнестрельному оружию, и выявление, как изменяется содержание этих элементов после обращения с оружием и производства выстрела.

Учитывая эти требования, для эксперимента были подготовлены следующие растворители:

1. дистиллированная вода;
2. спирт этиловый;
3. 3%-ный водный раствор азотной кислоты;
4. 5%-ный ЭДТА + 5%-ная HNO_3 в 50%-ном этиловом спирте.

Степень извлекающей способности этих реагентов определялась следующим образом. Подготавливали пять равных по площади плоских объектов с приблизительно одинаковым содержанием продуктов выстрела на поверхности. С поверхности четырех объектов металлы извлекались вышеуказанными реагентами, а с пятого 10%-ным раствором азотной кислоты. Количество Cu, Sb, Pb, извлеченное с пятого образца, принималось за максимально возможное. Эффективность извлечения оценивали как отношение массы металла, извлеченного с помощью исследуемого растворителя, к массе металла, извлеченного 10%-ной HNO_3.

Эксперимент

Для подготовки объектов с одинаковым содержанием продуктов выстрела использовались пять бумажных мишеней. В каждую из них под углом 90° с расстояния в 20 см производили один выстрел из пистолета АПС (кал. 9х18 мм, оболочечная пуля). При этом вокруг пулевого отверстия образовывалась зона отложения продуктов выстрела. Из мишеней вырезали фрагмент в форме круга диаметром 3.5 см с центром в пулевом отверстии.

Вырезанные фрагменты первых четырех мишеней измельчали и заливали указанными выше растворителями в количестве 20 мл. Пятый также измельчали и заливали 20 мл 10%-ного раствора азотной кислоты. Подготовленные таким образом пробы обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и оставляли для извлечения металлов на сутки, после чего центрифугировали и раствор использовали для анализа.

В полученных растворах методом градуировочного графика определяли содержание меди, сурьмы и свинца с помощью атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 с электротермической атомизацией пробы и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Предварительно определяли фоновое содержание этих элементов в материале мишени и делали соответствующую поправку при расчетах. Полученные результаты приведены в таблице.

Для определения фонового содержания Cu, Sb, Pb на кожных покровах было отобрано по 50 проб (смывов) 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. Ватным тампоном размером примерно 2 × 2 × 0.5 см, смоченным растворителем № 4 (см. таблицу), тщательно обтирали кожный покров и измеряли площадь его поверхности. В среднем площадь кожного покрова составляла около 80 см^2. Тампон помещали в сухой стеклянный бюкс, заливали 10 мл 10%-ного раствора азотной кислоты, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и оставляли для извлечения на сутки, после чего центрифугировали и использовали для анализа. Содержание Cu, Sb, Pb в растворе определяли по градуировочному графику методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Далее полученный результат пересчитывали в содержание элемента на единицу площади кожного покрова (нг/см^2). Вату и реактивы использовали одной партии, предварительно протестировав на наличие определяемых элементов.

Таким же способом отбирали, подготавливали и анализировали пробы после производства одного выстрела из пистолета ПМ.

Статистическую обработку экспериментальных 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 диаграмму, где на оси X указан номер интервала, на левой оси Y - доля (%) результатов, попадающих в данный интервал, на правой оси Y – среднее значение содержания (нг/см^2) по интервалу. Итоговым результатом считали величину моды (максимума) получившегося распределения. Полученные результаты представлены на рис. 2–4.

Таблица

Извлекающая способность различных растворителей, применяемых при отборе проб продуктов выстрела

Извлекаемый элемент	Извлекающий реагент				
	Дист. вода	Спирт этиловый	3% р-р HNO_3	5% ЭДТА + 5% HNO_3 в 50% этиловом спирте	10% р-р HNO_3
Масса **Cu**, извлеченная с поверхности (мкг) и доверительный интервал (%)	66 ± 24 36	40 ± 14 35	176 ± 44 25	520 ± 35 7	440 ± 20 5
Эффективность извлечения (% от максимально возможного)	**15**	**9**	**40**	**>100***	**100**
Масса **Sb**, извлеченная с поверхности (мкг) и доверительный интервал (%)	6,4 ± 2,5 39	3,5 ± 1,5 43	18 ± 5 28	75 ± 6 8	80 ± 7 9
Эффективность извлечения (% от максимально возможного)	**8**	**4**	**22**	**94**	**100**
Масса **Pb**, извлеченная с поверхности (мкг) и доверительный интервал (%)	36 ± 1 41	20 ± 7 35	80 ± 19 24	457 ± 32 7	398± 23 6
Эффективность извлечения (% от максимально возможного)	**9**	**5**	**20**	**>100***	**100**

* – Превышение значения обусловлено тем, что количество продуктов выстрела, отлагающихся на мишени, варьирует от выстрела к выстрелу.

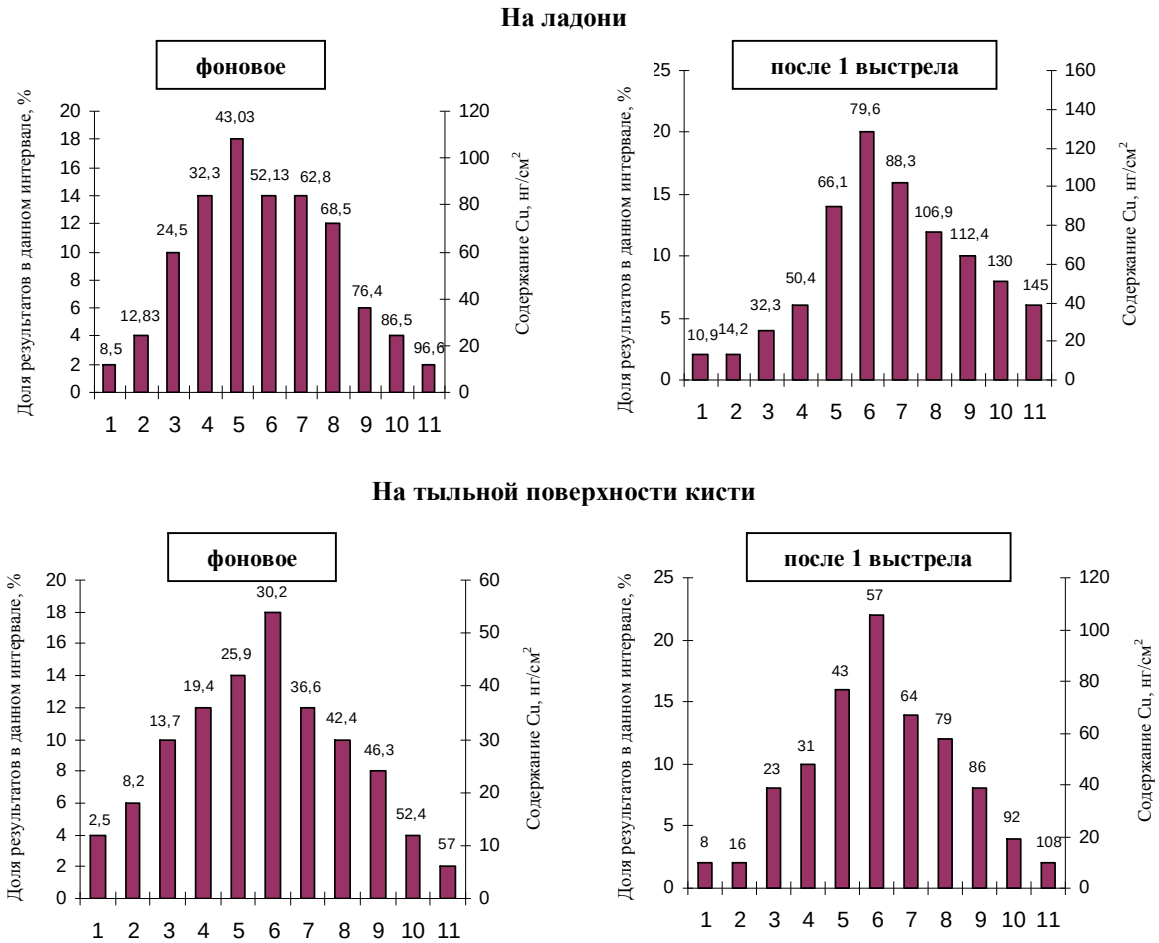

Рис. 2. Изменение содержания меди на кожных покровах ладони и кисти правой руки при производстве выстрела

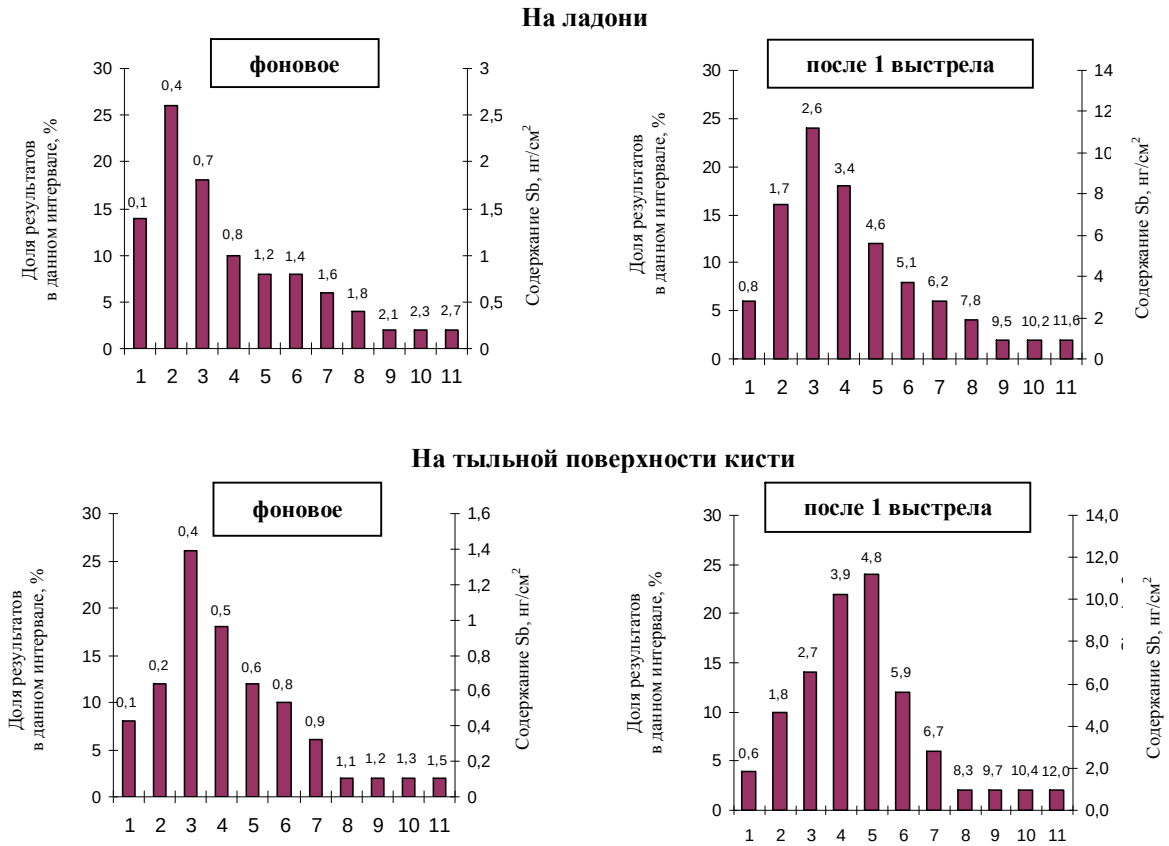

Рис. 3. Изменение содержания сурьмы на кожных покровах ладони и кисти правой руки при производстве выстрела

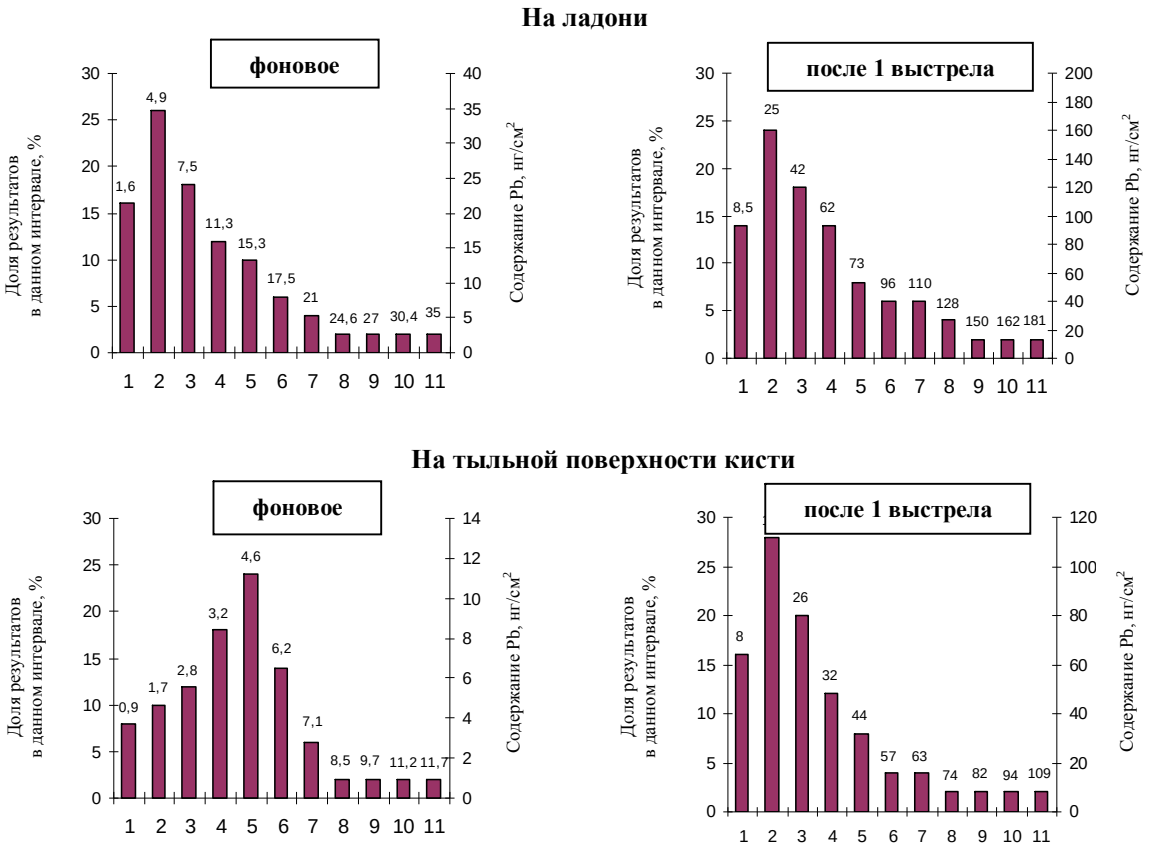

Рис. 4. Изменение содержания свинца на кожных покровах ладони и кисти правой руки при производстве выстрела

Кроме Cu, Sb, Pb, в каждой серии экспериментов выборочно (по 10 раз) определялось и содержание бария. Его фоновое содержание на ладони варьировало от 0.4 до 4.7 и в среднем составило 2.6 нг/см^2. На тыльной поверхности кисти содержание бария составило 1.7 нг/см^2 и варьировало примерно в тех же пределах (0.4–3 нг/см^2). Однако в двух случаях имелись и «выбросы» до 14 –16 нг/см^2.

После обращения с оружием и производства выстрела содержание бария на поверхности ладони в среднем увеличивалось до 6.3 нг/см^2, варьируя в пределах 1.6–11 нг/см^2. В трех случаях имелись «выбросы» до 30–35 нг/см^2. На тыльной поверхности кисти содержание бария после стрельбы также возрастало до 5.7 нг/см^2, варьируя в интервале 3–15 нг/см^2. Имелся и один выброс до 72 нг/см^2.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных в таблице результатов, подкисленный водно-спиртовый раствор ЭДТА является достаточно эффективным растворителем для извлечения продуктов выстрела. Извлекается практически 100% металлов, входящих в их состав. Присутствующий в составе спирт, кроме всего прочего, облегчает перенос на тампон и потожировых выделений кожи, с которыми продукты выстрела могут образовывать различные соединения.

Применение слабого (3%-ного) водного раствора азотной кислоты менее эффективно (извлекается 20–40% металлов), к тому же потожировые выделения кожи плохо растворимы в воде. Использование воды или спирта вовсе нецелесообразно, их извлекающая способность 8–15% и 5–9% соответственно.

Следует отметить, что при использовании воды и спирта имеет место самая большая погрешность определения (35–43%). Для 3% азотной кислоты она также достаточно велика (25–28%). Это можно объяснить тем, что микрочастицы продуктов выстрела присутствуют в растворе в неизменном виде и их количество при вводе пробы сильно варьирует. Погрешность определения при использовании подкисленного водно-спиртового раствора ЭДТА составила 7–8%.

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

на ладони – 43 нг/см^2, варьирует от 8.5 до 96.6 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти – 30.2 нг/см^2, варьирует от 2.5 до 57 нг/см^2.

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

на ладони – 79.6 нг/см^2, варьирует от 11 до 145 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти – 57 нг/см^2, варьирует от 8 до 108 нг/см^2.

Фоновые концентрации сурьмы на ладони и тыльной стороне кисти достаточно малы, примерно одинаковы и в среднем составляют:

на ладони – 0.43 нг/см^2, варьирует от 0.1 до 2.7 нг/см^2; 90% всех результатов лежит в интервале 0.1–1.6 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти – 0.36 нг/см^2, варьируют от 0.1 до 1.5 нг/см^2; 92% всех результатов лежит в интервале 0.1–0.9 нг/см^2.

Результаты, превышающие 90% промежуток, оцениваются как выбросы.

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

на ладони – 2.6 нг/см^2, варьирует от 0.8 до 12 нг/см^2; 90% результатов лежит в интервале 0.8–6.2 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти – 4.8 нг/см^2, варьирует от 0.6 до 12 нг/см^2; 90% результатов лежит в интервале 0.6–6.7 нг/см^2.

Фоновые концентрации свинца также невелики и составляют:

на ладони – 4.9 нг/см^2, варьирует от 1.6 до 35 нг/см^2; 92% результатов находятся в области 1.6–21 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти 4.6 нг/см^2, варьирует от 0.9 до 12 нг/см^2; 92% результатов находятся в области 0.9–7.1 нг/см^2.

Результаты, превышающие 90% промежуток, оцениваются как выбросы.

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

на ладони – 25 нг/см^2, варьирует от 8.5 до 181 нг/см^2; 90% результатов лежит в интервале 8.5–110 нг/см^2;

на тыльной стороне кисти – 12 нг/см^2, варьирует от 8 до 109 нг/см^2; 92% результатов лежит в интервале 8–63 нг/см^2.

Заключение

Как видно из полученных результатов, после производства выстрела, содержание сурьмы на поверхности ладони увеличивается в 6.5 раз по сравнению с фоновым значением, содержание свинца – в 5 раз, а 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 также возрастает, но незначительно. Таким образом, метод атомно-абсорбционного анализа достаточно эффективен для обнаружения группы металлов, свойственных продуктам выстрела.

Список литературы

1. Митричев В.С. Криминалистическое исследование следов выстрела методами эмиссионного спектрального анализа. М.: Мир, 1960. 96 с.

2. Поль К.Д. Естественно-научная криминалистика / Под ред. проф. В.Я. Колдина. М.: Юридическая литература, 1985. 106 с.

3. Сонис М.А., Шлюндина И.Н. // Экспертная техника. 1985. № 92. С. 84–92.

4. Ануфриев М.В., Бачурин Л.В., Мокроусов А.А. и др. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы. Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России, 1999.

5. Герасимов С.В. // Экспертная техника. 2004. № 131. С. 47–50.

6. Моисеева Т.Ф. Автореферат дис. ... д-ра юридич. наук. М.: Академия управления МВД России, 2002. 48 с.

7. Колкутин В.В., Подгорная Е.Б. Альманах судебной медицины. 2004. Вып. 7. С. 62–63.

8. Osvaldo Ph.D., Neto N., Claudio Ph.D. et al. Jornal of Forensic Science. 2003. V. 48. № 6. P. 1269–1274.

APPLICATION OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY IN DETERMINATION OF GUNSHOT PRODUCT COMPONENTS ON THE HANDS OF THE SHOOTER

V.I. Kazimirov, A.D. Zorin, B.F. Zanozina

The effectiveness of different reagents to extract Cu, Sb, Pb from gunshot products on the carrier surface is compared using atomic absorption spectroscopy. It has been established that the use of ethylenediaminetetraacetic acid increases the effectiveness of the extraction of gunshot product metals. The content of Cu, Sb, Pb on the surface of hand skin was determined before and after the shot.