

Аналитическая химия в судебной экспертизе

Г. В. Павилова, Г. С. Бежанишвили

ГАЛИНА ВЛАДИМИРОВНА ПАВИЛОВА — кандидат химических наук, заведующая лабораторией инструментальных методов исследования Российского федерального центра судебной экспертизы. Область научных интересов: криминалистическая экспертиза веществ, материалов и изделий.

ГЕОРГИЙ СОЛОМОНОВИЧ БЕЖАНИШВИЛИ — кандидат химических наук, ведущий эксперт лаборатории инструментальных методов исследования Российского федерального центра судебной экспертизы. Область научных интересов: хроматография, криминалистическая экспертиза наркотических средств.

109028 Москва, Хохловский пер. 13, строение 2. тел./факс (095)921-1132, E-mail sudexpertiza@mtu-net.ru

Действенным оружием в борьбе с преступностью является судебная экспертиза, которая выступает в качестве эффективного способа установления существенных обстоятельств расследуемого преступления. Судебная экспертиза, использующая в ходе судопроизводства весь арсенал современных научно-технических средств, значительно расширяет возможности следствия и суда. Ход и результаты экспертного исследования оформляются специальным процессуальным документом — заключением эксперта, которое является самостоятельным видом судебных доказательств, предусмотренных законом. При решении вопроса о допустимости экспертного заключения в качестве доказательства следователь и суд, наряду с оценкой соблюдения процессуальной формы в ходе назначения и производства экспертизы, анализируют используемую экспертом методику исследования с точки зрения правильного выбора методов анализа, корректности их применения и обоснованности сделанных выводов, полученных на основании результатов анализа.

Научно-технический аппарат судебной экспертизы постоянно развивается, создаются новые и совершенствуются имеющиеся методики исследования. Формирование экспертных методик опирается на фундаментальные достижения естественных наук и в том числе аналитической химии. При этом аналитические методы используются в судебной экспертизе в несколько трансформированном виде, соответствующем характеру решаемой экспертной задачи и специфическим объектам исследования.

К методам, применяемым при производстве судебных экспертиз, помимо общепринятых требований к методам анализа и исследования, предъявляется ряд

дополнительных требований, обусловленных спецификой криминалистической практики:

— методы экспертного исследования по возможности не должны вести к порче или существенному изменению вещественных доказательств;

— используемые в экспертизе методы должны обеспечивать изучение свойств и признаков объектов, необходимых для решения поставленной следователем или судом задачи;

— пределы обнаружения используемых методов должны быть достаточно низкими с учетом поступающих на экспертизу микроколичеств объектов;

— методы должны быть экспрессными, поскольку сроки производства экспертизы ограничены;

— для внедрения в экспертную практику методы должны пройти экспериментальную апробацию;

— информация, получаемая при реализации аналитического метода, должна быть понятна для всех участников уголовного (гражданского) процесса.

Объектами экспертизы выступают материальные предметы, подлежащие экспертному исследованию для установления обстоятельств (фактов), имеющих значение для расследуемого дела. Ввиду большого многообразия вещественных доказательств, поступающих на экспертизу, для их исследования соответственно необходим комплекс аналитических методов и разработанных на их основе методик.

Объектами экспертизы, исследование которых ведется методами аналитической химии, могут быть вещества неизвестной природы в любом агрегатном состоянии, лакокрасочные материалы и покрытия, резины, клеи, пластмассы, нефтепродукты, горючесмазочные материалы, металлы и сплавы, наркотические средства, лекарственные препараты, стекло и другие строительные материалы, минералы, спиртосодержащие жидкости, продукты выстрела, боеприпасы, взрывчатые вещества, пиротехнические смеси,

* В предлагаемом обзоре рассматривается применение инструментальных аналитических методов в криминалистической экспертизе (один из классов судебной экспертизы).

легковоспламеняющиеся жидкости, почвы, материалы и реквизиты документов и др. Зачастую объекты, подлежащие исследованию, представлены в микроколичествах, они могут находиться в виде следов-наслоений на различных предметах-носителях, являться фрагментами изделий и, как правило, загрязнены. Все это сильно осложняет этап подготовки проб к анализу и сам процесс анализа.

Ниже дан краткий обзор экспертных задач, решаемых с использованием современных инструментальных аналитических методов в отечественной и зарубежной криминалистической практике.

Одной из актуальных задач баллистической экспертизы является установление времени выстрела из огнестрельного оружия. В Российском федеральном центре судебной экспертизы (РФЦСЭ) разработана соответствующая методика применительно к охотничьим ружьям. Она основана на определении в канале ствола содержания оксида азота(II) — одного из газообразных продуктов, образующихся при выстреле (продукты выстрела) и измерении кинетики дегазации ствола в процессе хранения после выстрела [1, 2]. Оксид азота определяется по реакции с селективным индикатором нитронилнитроксидом, нанесенным на хроматографические пластины, которые ежедневно помещаются на различное время в канал ствола. Данную реакцию можно контролировать двумя методами — спектрофотометрическим в УФ-области и методом ЭПР. Расчет даты выстрела проводится по времени установления в канале ствола стационарной концентрации оксида азота. Экспериментально доказано, что этот параметр является постоянной величиной для конкретного оружия при условии соблюдения одинаковых условий стрельбы и хранения ружья после нее. При наиболее благоприятных обстоятельствах хранения и предоставления на экспертизу оружия дата выстрела может быть определена с точностью ± 1 день.

Зарубежными криминалистами показана также возможность определения давности выстрела из охотничьих ружей и винтовок по содержанию иных продуктов выстрела в газовой фазе внутри ствола или гильз [3—6]. Отбор проб из газовой фазы производится методом твердофазной микроэкстракции, а для проведения химического анализа применяют две аналитические системы: газовый хроматограф с детектором, селективно работающим в режиме анализа нитро- и нитрозосоединений, и газовый хроматограф с пламенно-ионизационным (или масс-спектрометрическим) детектором. Эти методы позволяют обнаружить большое количество летучих соединений, являющихся продуктами сгорания пороха или входящими в состав пороха. Для анализа были выбраны два соединения (одно не идентифицировано, другое — нафталин), по изменению содержания которых с течением времени (кинетическая зависимость) можно оценивать время последнего выстрела.

Для изучения продуктов выстрела с целью решения задач о факте стрельбы и ношения оружия в криминалистике используются следующие методы: сканирующая электронная микроскопия (электронно-зондовый анализ), атомно-абсорбционная спектроскопия, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и капиллярный электрофорез [7]. Для обнаружения и определения следов

продуктов выстрела на различных предметах-носителях (пули, одежда, руки, волосы) наиболее эффективно применение сканирующих электронных микроскопов, оснащенных рентгеновскими спектрометрами [8—10]. При этом исследуются микрочастицы, перенесенные на липкую ленту с носителя. С помощью автоматизированной системы поиска и анализа из всей массы извлеченных частиц выбираются микрочастицы (невидимые визуально и в поле зрения светового микроскопа), которые принадлежат продуктам выстрела по характерным морфологическим признакам (размер, форма) и по элементному составу (совокупность элементов, соответствующих снаряжению патронов при выстреле из конкретного оружия).

Для исследования продуктов выстрела на одежде и руках стрелявшего широко применяется атомно-абсорбционная спектроскопия (электротермический вариант) [11—13]. Этим методом определяется содержание таких элементов как сурьма, свинец и барий, входящие в капсульный состав боеприпасов. В случае исследования одежды делаются соответствующие вырезки ткани (в зависимости от вида оружия продукты выстрела локализируются на определенных участках одежды), которые выдерживают в разбавленной азотной кислоте и в полученных растворах определяют характерные для продуктов выстрела элементы.

Концентрацию сурьмы, бария и свинца в экстрактах продуктов выстрела, получаемых из смывов с рук, определяют также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [14]. Аналитическими преимуществами данного метода являются отсутствие взаимных влияний компонентов смывов, низкие пределы обнаружения, широкий диапазон линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации вещества, малая продолжительность анализа и высокая точность измерений.

С помощью указанных методик задачи о факте стрельбы и ношения оружия решаются при условии отсутствия фонового содержания определяемых элементов в бытовых веществах-загрязнителях, имеющихся на одежде и руках стрелявшего.

В РФЦСЭ разработан принципиально новый подход к изучению потожировых следов человека, оставляемых на месте преступления в результате непосредственного контакта с вещной обстановкой [15]. Разработанный способ позволяет исследовать следы, которые не поддаются идентификации в рамках трасологической дактилоскопической экспертизы. Предлагаемые методики дают возможность определять пол человека и давность образования потожировых следов по составу вещества следа. Критерием оценки половой принадлежности оставившего след является различное для мужчин и женщин соотношение ненасыщенной и насыщенной кислот (олеиновой и стеариновой), содержащихся в веществе потожирового следа. Методика основана на выделении и метилировании свободных жирных кислот из вещества следа и последующем определении полученных эфиров методом газожидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. Давность образования потожирового следа человека устанавливается по кинетической зависимости изменения содержания триглицеридов в веществе следа.

Анализ проводится следующим образом. Из потожирового вещества экстрагируются липиды, которые затем разделяются с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на восемь классов (в том числе класс триглицеридов). Полученная ТСХ-пластина сканируется на лазерном денситометре для определения относительного содержания триглицеридов в пробе. Показано, что при хранении следа свыше пяти месяцев триглицериды в потожировом веществе отсутствуют. Для более точного установления давности следов необходимо проведение модельного эксперимента в условиях, сопоставимых с условиями нахождения следов, поступивших на экспертизу.

К примерам успешного использования физико-химических методов в судебной экспертизе можно отнести методику установления давности записей [16], разработанную в РФЦСЭ в развитие идеи, изложенной в [17]. Методика основана на газохроматографическом измерении количества летучих веществ, являющихся компонентами паст шариковых ручек и чернил, относительно нелетучего компонента — красителя. Оценка возраста исследуемой записи производится наложением полученного результата на кинетическую кривую старения модельной записи с такой же геометрией штриха, выполненной пишущим устройством с идентичным составом красящей смеси. Критерием идентичности является комплекс признаков, свидетельствующих о совпадении составов красителей (определяется методами тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии в видимой области), летучих компонентов (определяется методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии) и смол (определяется методом ИК-Фурье-спектроскопии). Методика позволяет устанавливать абсолютный возраст записей с точностью от трех дней в зависимости от состава красящего вещества, геометрии штриха и материала подложки.

Типичная задача в практике криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий — установление индивидуально-конкретного тождества объекта. Поскольку поступающие на сравнительное исследование объекты зачастую являются отдельными частями изделий и материалов массового производства, выявить индивидуализирующие признаки конкретного объекта (а значит, решить задачу тождества) не представляется возможным (исключение составляют случаи, когда сравниваемые объекты имеют общие границы разделения). В таких случаях экспертиза основывается на сравнительном анализе состава материалов, и по результатам анализа эксперт решает промежуточную задачу идентификации: отнесение объектов к одной классификационной категории, установление общего источника происхождения объектов, определение групповой принадлежности объектов с одинаковыми технологиями и условиями изготовления, хранения или эксплуатации.

Например, при сравнительном исследовании стекла, поступающем на экспертизу в виде микрочастиц или фрагментов изделий, не имеющих согласно совпадающих поверхностей, для индивидуализации изделия, кроме общепринятого определения таких характеристик стекла, как плотность и показатель преломления, проводится элементный анализ состава стекла. Для этой цели в экспертной практике нашли применение следующие методы: лазерный спектраль-

ный микроанализ, эмиссионный спектральный анализ с возбуждением спектра в дуговом разряде, спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгеноспектральные методы, ЭПР-спектроскопия [18—21]. Определение основных элементов, характеризующих специально введенные в состав стекла компоненты, позволяет дифференцировать осколки по виду изделий, к которым они принадлежали. Установление содержания примесных элементов, определяющих состав микропримесей, попадающих в стекломассу случайным образом, например, из сырья, материалов аппаратуры, при растворении огнеупоров печи, делает возможным выделить ограниченное множество одноименных изделий, изготавливаемых одним производителем, из одинакового сырья, в одинаковых технологических условиях и пр. Метод изучения состава стекла выбирается в зависимости от поставленной перед экспертами задачи и от характера вещественных доказательств. Так, например, если объекты исследования представлены единичными микроосколками, которые должны быть сохранены, целесообразно использовать метод ЭПР, который позволяет определить содержание трехвалентного железа в стекле. Криминалистическая оценка полученного результата дает возможность (после установления вида изделия традиционными методами) отнести сравниваемые объекты к группе изделий, изготовленных в одинаковых производственных условиях, поскольку определяемый методом ЭПР признак связан с качеством сырья и условиями варки стекла и является устойчивым для изделий одного вида, изготовленных в одинаковых производственных условиях.

Экспертиза нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов базируется на методиках, разработанных на основе хроматографических методов. С их помощью определяется качественный и количественный состав различных фракций нефти, что необходимо для обнаружения и установления принадлежности к нефтепродуктам, отнесения исследуемых объектов к одной из классификационных категорий [22, 23]. Специфика использования хроматографии в экспертной практике (в отличие от анализов в нефтехимии) заключается прежде всего в том, что экспертам зачастую приходится работать с микроколичествами, извлекать остатки нефтепродуктов из различных предметов, исследовать видоизмененные нефтепродукты (после пожара, длительной эксплуатации или хранения). В связи с этим особое внимание уделяется пробоотбору и подготовке пробы к анализу: извлечению и концентрированию. Наиболее эффективным подходом является адсорбция паров нефтепродуктов на полимерных сорбентах или активированном угле с последующим анализом методом газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии [24—27]. В случае извлечения нефтепродуктов из предметов путем экстракции растворителями особой осмотрительности и критического подхода требует оценка результатов хроматографирования, поскольку экстракты могут содержать фоновые нефтепродукты (из-за широкой распространенности веществ нефтехимической природы в быту, технике и пр., а также по причине их использования в технологии изготовления, например, волокна, бумаги, кожи). Наибольшую сложность вызывает решение задачи сравнительного исследования нефтепродуктов, представленных в виде следов-наслоений, и прове-

ряемых объектов. Для этих целей эксперты-криминалисты привлекают в дополнение к хроматографическим методам методы атомной и молекулярной спектроскопии.

К часто встречающимся объектам криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий относятся микронаслоения лакокрасочных покрытий на предметах-носителях. При расследовании дел о дорожно-транспортных происшествиях исследование необходимо для установления их принадлежности к лакокрасочным покрытиям проверяемых автомобилей. Сложность таких исследований связана с тем, что приходится анализировать микроколичества объекта (зачастую это единичные микрочастицы на уровне наногаммов), и при этом учитывать особенности лакокрасочного покрытия автомобилей, которое является многослойным (может состоять из более пяти слоев), а материал каждого из слоев представляет собой многокомпонентную систему. Кроме того, с точки зрения экспертной идентификации, важное значение имеет способ нанесения покрытия, а именно: в заводских условиях изготовлено покрытие или при проведении ремонтных работ. Для исследования лакокрасочных покрытий требуется применение комплекса различных методов [28]. Одним из наиболее информативных методов изучения такого рода объектов является ИК-спектроскопия, позволяющая устанавливать тип связующего — основного компонента лакокрасочных материалов и в ряде случаев состав пигментов и наполнителей. Использование для этих целей ИК-Фурье-спектрометров и специальных приставок (ИК-микроскопа и алмазной кюветы) обеспечивает получение необходимой информации при исследовании единичной микрочастицы. Для установления состава наполнителей и пигментов применяются также метод рентгеновского фазового анализа и спектрофотометрия в видимой области. Определение элементного состава (с помощью различных вариантов эмиссионного спектрального анализа с лазерным способом пробоотбора) дает возможность судить об источнике происхождения (изготовления, эксплуатации) лакокрасочных покрытий, частицы которого обнаружены на предмете-носителе, и покрытий проверяемого автомобиля. Отметим, что в практике зарубежной криминалистики для выполнения экспертиз по исследованию лакокрасочных покрытий автомобиля экспертам централизованно предоставляется банк данных рецептур по лакокрасочным материалам с заводских изготовителей и результатов их исследования различными методами (см., например [29]).

Наркотические средства и психотропные вещества, так же как сильнодействующие, ядовитые и одурманивающие вещества, относятся к классу объектов, имеющих юридическую значимость в доказывании по уголовному делу. Выводы экспертизы по исследованию таких веществ имеют особое значение для установления судом виновности обвиняемого. Обычно экспертной оценке подвергаются вещества неизвестной природы в виде жидкостей, сыпучих материалов, выпускных форм лекарственных препаратов, растительных масс. Особой категорией объектов исследований являются следы наркотических средств и психотропных веществ в виде налетов, наслоений (иногда невидимых) на различного рода носителях (одежде, шприцах, упаковочных материалах, а также инструментах и

оборудовании, используемых для их изготовления). При решении задач обнаружения и отнесения к определенной категории контролируемых веществ (наркотические средства, психотропные, ядовитые вещества) применяются традиционные физико-химические методы: тонкослойная хроматография, газовая хроматография, в том числе с масс-спектрометрическим детектированием, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, рентгеновский фазовый анализ, дающие исчерпывающую информацию о молекулярном и структурно-групповом составе.

По мере распространения социально опасных наркотических средств, и в первую очередь героина, все большую актуальность приобретает проблема установления принадлежности веществ к одной партии, единой по признакам технологии изготовления, условий хранения и транспортировки. Для решения таких задач, как правило, достаточно комплекса признаков, выявляемых упомянутыми выше традиционными методами в рамках так называемого «химического профилирования» [30—32]. В более сложных ситуациях, когда требуется определить источник происхождения сырья, эффективным подходом является сравнение изотопного состава образцов методами масс-спектрометрии [33] и ядерного магнитного резонанса [34]. Например, спектры ЯМР героина позволяют получить информацию как о регионе произрастания макового сырья, так и об источнике поставок уксусного ангидрида [34].

В связи с расследованием дел, связанных со взрывами, особую актуальность приобретает задача установления источников происхождения взрывчатых веществ. Из современных инструментальных аналитических методов наиболее эффективным методом для решения указанной задачи является масс-спектрометрия стабильных изотопов. Показано [35], что регистрирование малых вариаций изотопного состава (различий в распределении изотопов углерода и азота) одноименных взрывчатых веществ (на примере тринитротолуола), изготовленных разными производителями, позволяет дать заключение об источнике происхождения сравниваемых веществ.

В работе приведен далеко неполный перечень стоящих перед экспертами задач, которые решаются с применением инструментальных аналитических методов. Создание новых аналитических методик на базе более совершенных методов, технических приемов и оборудования определит дальнейшее развитие судебной экспертизы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воскерчян Г.П., Павилова Г.В. Экспертная практика и новые методы исследования, 1987; вып. 10, с. 1—7.
2. Voskertchian G.P., Pavilova G.V. Crime Laboratory Digest., 1995; v. 22(1), p. 5—10; AFTE J., 1994; v. 26(3): p. 216—222.
3. Andrasko J. J. Forensic Sci., 1998, v. 43(5), p. 1005—1015.
4. Andrasko J. Ibid., 1999; v. 44(1), p. 211—213.
5. Andrasko J. Ibid., 1999, v. 44(3), p. 487—495.
6. Andrasko J. J. Forensic Sci., 2000, v. 45(6), p. 1250—1255.
7. Schwoelbe A.J., David L. Current methods in forensic gunshot residue analysis. CRC Press. Boca Raton. Florida. 2000, 169 p.

8. Torre C., Mattutino G. J. Forensic Sci., 2000, v. 45(4), p. 865—871.
9. Zeichner A., Levin N. Ibid., 1997, v. 42(6), p. 1027—1028.
10. Wolten G.M. Ibid., 1979, v. 24(2), p. 409—430.
11. Сонис М.А., Полуэктова Г.М. Экспертная практика и новые методы исследования, 1983, вып. 2, с. 11—19.
12. Сонис М.А., Шлюндина И.Н. Экспертная техника, 1985, вып. 92, с. 84—93.
13. Newton J.T. J. Forensic Sci., 1981, v. 26(2), p. 302—312.
14. Roons R.D. Ibid., 1998, v. 43(4), p. 748—754.
15. Моисеева Т.Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека. М.: ООО "Городец-издат", 2000, 224с.
16. Тросман Э.А. и др. Экспертная практика и новые методы исследования, 1989, вып. 12, с. 1—16.
17. Stewart L.F., J. Forensic Sci., 1985, v. 30(2), p. 405—411.
18. Павилова Г.В. Экспертная техника, 1988, вып.106, с. 66—80.
19. Абанина Е.Н. Экспертная практика и новые методы исследования, 1990, вып.6, с. 1—16.
20. Карабач М.Л., Черняк Л.М. Там же, 1990, вып.6, с. 17—35.
21. Andrasko J., Maehly A. J.Forensic Sci., 1978, v. 23(2), p. 250—265.
22. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. Методическое пособие для экспертов, следователей и судей. вып.II, М.: ВНИИСЭ. 1989, с.177.
23. Аграфенин А.В. и др. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий. Учебное пособие. М.: ЭЦ МВД России. 1993, с.33—137.
24. Wallace J.R. J. Forensic Sci., 1999, v. 44(5), p. 996—1012.
25. Ren Q., Bertsch W. Ibid., 1999, v. 44(3), p. 504—515.
26. Andrasko J. Ibid., 1983, v. 28(2), p. 330—344.
27. Frenkel M. e. a. Ibid., 1984, v. 29(3), p. 723—731.
28. Криминалистическое исследование лакокрасочных материалов и покрытий. Методическое пособие для экспертов, следователей и судей. М.: ВНИИСЭ. 1988, с. 208.
29. Ryland S. e. a. J. Forensic Sci., 2001, v. 46(1), p. 31—45.
30. Hiuzer H. Ibid., 1983, v. 28(1), p. 40—48.
31. Moore J.M., Cooper D.A. Ibid., 1993, v. 38(6), p. 1286—1304.
32. Morello D.R., Meyers R.P. Ibid., 1995, v. 40(6), p. 957—963.
33. Besacier F. e. a. Ibid., 1997, v. 42(3), p. 429—433.
34. Hays PA. e. a. Ibid., 2000, v. 45(3), p. 552—562.
35. Finnigan MAT Application Flash Report, № 15.