

Leisztner László – Bujtás Piroska  
AZ ANYAG VALLOMÁSA BÜNYGYBEN

A grafikákat rajzolta: Egri Béla

PRIZMA

Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1985

Л. Лейстнер, П. Буйташ

# Химия В криминалистике

Перевод с венгерского  
канд. хим. наук И. В. Мишина  
под редакцией  
д-ра хим. наук, профессора Н. М. Кузьмина



Москва «Мир» 1990

ББК 67.99(2)94  
Л42  
УДК 543

Лейстнер Л., Буйташ П.

Л42 Химия в криминалистике: Пер. с венг.—М.:  
Мир, 1990.—302 с., ил.  
ISBN 5-03-001188-9

На многочисленных примерах венгерские авторы показывают, как и для чего применяют современную инструментальную аналитическую химию в криминалистике, чем занимаются эксперты—химики и физики. Для широкого круга читателей.

Л 1708000000-298  
041(01)-90 74-90

ББК 67.99(2)94

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-03-001188-9 (русск.)  
ISBN 963-10-6542 (венг.)

© Leisztner László—Bujtás Piroška,  
Budapest, 1985  
© перевод на русский язык,  
Мишин И. В., 1990

## Предисловие редактора к русскому изданию

Перед читателем интересная, полезная и важная книга. Ее авторы—профессиональные ученые, связавшие свою научную судьбу с криминалистикой, а именно с одним из ее разделов—судебно-химической экспертизой. Ласло Лейстнер—выпускник физического факультета Московского университета, доктор химических наук, профессор, долгое время был одним из руководителей Института криминалистики МВД Венгрии, сейчас работает в Будапештском техническом университете; он—автор более 160 оригинальных работ и 8 монографий, эксперт с большим стажем работы. Пирошка Буйташ закончила Будапештский технический университет, там же специализировалась в области аналитической химии, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института криминалистики МВД Венгрии; она—автор около 25 оригинальных работ и одной монографии, имеет 12-летний стаж экспертной работы.

Итак, «Химия в криминалистике». Каковы же связи химии и криминалистики? Что объединяет эти две такие, на первый взгляд, непохожие области знания, две самостоятельные науки? Ответ вполне конкретен: общие благородные цели, среди которых прежде всего борьба с преступностью, всемерное укрепление правопорядка, неукоснительное соблюдение законности, охрана интересов общества и государства, социально-экономических, политических, личных прав и свобод граждан.

Понятно, что успешное решение сложной социальной проблемы, каковой является преодоление преступности, возможно лишь на строго научной основе. Поэтому в практике предупреждения и раскрытия преступлений правоохрани-



тельные органы используют широкий арсенал научных методов и технических средств; среди них достойное место отведено криминалистической технике, рекомендациям о наиболее рациональных приемах и методах обнаружения и исследования вещественных доказательств, играющих исключительно важную роль в объективизации процесса расследования преступлений.

Отрадно отметить существенные изменения криминалистической техники благодаря интенсивному освоению и внедрению достижений аналитической химии, развитию ее методов применительно к задачам судебно-химической экспертизы. Этими методами оперируют эксперты-химики, физики, пищевики, биологи и судебные медики. После соответствующей криминалистической оценки получаемые результаты образуют мощный источник розыскной и доказательственной информации, способствующей установлению объективной истины в процессе предварительного следствия и последующего судопроизводства. Через изучение химического состава (постоянство или изменение, сходство или различие) получают фактические данные о расследуемом происшествии и его участниках.

Самые разнообразные стороны «жизни» аналитической химии в криминалистике освещают авторы книги, которая при выдержанном ими строго научном подходе в то же время вполне доступна для понимания и неспециалисту. Читатель узнает, как немые «свидетели» преступления — вещественные доказательства — дают бесстрастные «показания», как через познание химического состава объектов материального мира реконструируется событие преступления, как вообще проводят судебно-химическую экспертизу, реализуют полученные результаты при расследовании убийств и грабежей, краж и хищений, дорожно-транспортных происшествий и поджогов, других противоправных действий.

Книга, несомненно, принесет пользу аналитикам и криминалистам, преподавателям и студентам химических и юридических вузов, будет интересна широкому кругу читателей.

Н. Кузьмин



## Предисловие

Как используются современные методы химического анализа в криминалистике и какие сведения добывают с помощью аналитических приборов работающие на этом поприще химики и физики? Наша книга адресована именно тем, кого интересуют такие вопросы.

Авторы поставили перед собой две цели. Во-первых, нам хотелось в доступной форме дать представление о научных основах использования разнообразных методов анализа и, во-вторых, на конкретных примерах из практики работы правоохранительных органов рассказать о способах установления личности преступника.

Приводимые в книге примеры взяты из собственной практической работы и специальной литературы. На этих примерах мы постарались прежде всего показать, в чем же заключается работа химиков-аналитиков при проведении судебной экспертизы, поэтому изложение материала может выглядеть несколько односторонним. Если бы мы попытались нарисовать объективную и полную картину сбора источников доказательств по уголовным делам, то пришлось

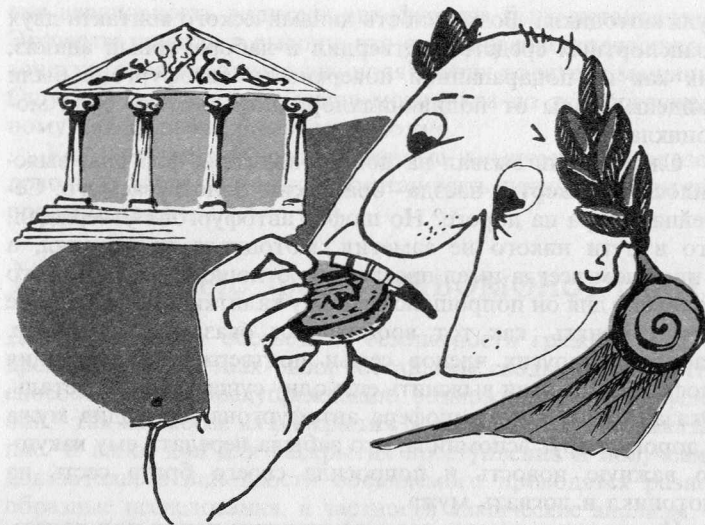
бы в подробностях говорить о совместных усилиях серологов, химиков, фармацевтов, графологов и других судебных экспертов.

Конечно, в этой небольшой по объему книге мы сможем познакомить читателей не со всеми, а только с наиболее широко используемыми методами анализа.

Нам хотелось бы выразить свою особую признательность д-ру Имре Кертесу, который помог нам сделать первые шаги в многотрудной, но увлекательной работе судебных экспертов.

Большую помощь в подборе литературы нам оказала сотрудница библиотеки музея юстиции Дьёрдьи Уличка.

*Авторы*



# 1.

## От испытаний огнем до аналитических методик

Однажды на шоссе был найден труп молодого мужчины, рядом лежал мотоцикл пострадавшего. Осмотр места происшествия наводил на мысль, что виновником гибели был водитель какой-то тяжелой грузовой машины. Предположили, что, пытаясь обогнать мотоцикл, он совершил наезд и скрылся, бросив жертву на произвол судьбы.

Раскрытие причин подобных происшествий очень часто начинается в диспетчерских автопарков. Просмотр путевых листов грузовиков и автобусов показал, что в то время, когда произошел наезд, по маршруту, проходящему через место происшествия, могли следовать лишь автобус, грузовик и автофургон. Признаки повреждений были обнаружены только на корпусе автофургона. На правом заднем его крыле остались вмятина и глубокая длинная царапина со следами содранной краски, которая находилась как раз на высоте



руля мотоцикла. Возможность динамического контакта двух транспортных средств подтвердил и лабораторный анализ, так как на поцарапанной поверхности автофургона были найдены следы от поливинилхлоридной оплетки руля мотоцикла.

Следователь вызвал на допрос водителя фургона; выяснилось, что жертва наезда — брат жены подозреваемого. Семейная ссора на дороге? Но шофер автофургона утверждал, что в пути никого не заметил, мотоцикла не обгонял, а с шурином всегда имел прекрасные отношения. Утром того рокового дня он попрощался с ним у калитки и до сих пор не может понять, как тот вообще мог оказаться на шоссе. Расспросы других членов семьи подтверждали показания шофера и помогли выяснить еще одну существенную деталь. Оказалось, что жена шофера автофургона, проводив мужа в дорогу, вдруг вспомнила, что забыла передать ему какую-то важную новость и попросила своего брата сесть на мотоцикл и догнать мужа.

Не означает ли это, что мотоциклист попал под колеса, совершая правый обгон, запрещенный правилами дорожного движения? Следователь попросил эксперта проверить это предположение. Задача перед экспертом была непростой, но все же решение найти удалось. При соприкосновении двух движущихся тел, рассуждал эксперт, выделяется тепло, причем количество выделенной теплоты вдоль линии контакта должно возрастать (т. е. температура тел в этом направлении должна увеличиваться). В месте первичного касания (там, где произошло сближение) количество теплоты минимально, а дальше оно должно увеличиваться. Как известно, при повышенных температурах происходит разложение органических веществ и, чем выше температура, тем оно существеннее. Постепенное увеличение температуры трущихся поверхностей по линии их касания должно, следовательно, отразиться и на химическом составе остатков поливинилхлоридной пленки, обнаруженных на царапине фургона. С поврежденного крыла фургона отобрали несколько точечных проб («следов») полимерного материала и проанализировали. Выяснилось, что по направлению к кабине непрерывно увеличивается содержание продуктов разложения поливинилхлорида. Это доказывало, что мотоциклист двигался с более высокой скоростью, чем машина, и, по-видимому, попытался сделать запрещенный маневр (правый обгон).

При более тщательной технической экспертизе пол-

ная невиновность водителя автофургона была установлена. Эксперты пришли к выводу, что столкновение произошло в зоне, которая находится вне поля зрения водителя машины. Ощутить же толчок от удара мотоцикла по тяжелогруженному автофургону было невозможно.

Как мы увидим позже, данные химических анализов довольно часто помогают восстановить истинную картину происшествия.

## 1.1. Первые фальшивомонетчики

Для того чтобы обеспечить безопасность граждан, уже в древних государствах были составлены своды законов, что способствовало предупреждению возможных правонарушений,\* так как после их раскрытия преступника ждало наказание. В наши дни для раскрытия преступлений и получения доказательств виновности обвиняемого проводятся разнообразные исследования, в частности химические анализы.

Аналитическая химия как самостоятельная наука оформилась только в XVIII в., однако ее приемы использовались очень давно. Так, взвешивание (определение массы тел), которое и сегодня остается важнейшей операцией при проведении химического анализа, было известно уже в третьем тысячелетии до н. э.; например, при раскопках Вавилона найдены гири с высеченными тайными печатями; изображения весов часто встречаются и на древнеегипетских табличках. В те далекие времена люди считали, что искусство определения веса имеет божественное происхождение.

Вероятно, именно освоение приемов взвешивания можно считать зарождением аналитической химии, причем дальнейшее развитие этой науки неразрывно связано с усовершенствованием методов гравиметрии, т. е. определения веса (массы).

Из дошедших до нас описаний свойств различных материалов видно, что аналитическая химия еще на заре своего развития находила применение в криминалистике. Конечно, ни аналитической химии, ни криминалистики, в нашем понимании, тысячу (или более) лет назад не существовало, поскольку человеческое познание находилось еще на очень низком уровне.

\* Правонарушение — это далеко не всегда преступление. Поэтому надо различать правонарушителя и преступника. — *Прим. ред.*

## Испытание огнем

Золото как основная денежная единица используется с глубокой древности. Однако, поскольку этот металл не отличается механической прочностью, в обращении «ходили» монеты, изготовленные из сплавов золота, серебра и меди. Монеты часто подделывали. Подбирая комбинацию металлов красного и белого цвета, мошенникам удавалось, сохранив окраску золотых монет, снизить в них содержание золота, а то и вовсе обойтись без этого драгоценного металла. О том, что борьба с фальшивомонетчиками велась еще в библейские времена, упоминается в Ветхом завете. Так, в книге Захария процесс духовного очищения сравнивается с очисткой золотых и серебряных монет; в гл. 13, стих 9 мы читаем: «И будут на всей Земле две части истреблены, вымрут, а третья останется на ней, и введу эту третью часть в огонь и расплавно их, как плавят серебро, и очищу их, как очищают золото.»

Ссылаясь на недошедший до нас трактат греческого автора II в. до н.э. Агатархида, Диодор Сицилийский\* следующим образом описывает процедуру испытания золота огнем или купелирования\*\*: «Плавильщики берут пробу золотой руды, взвешивают и помещают в глиняный сосуд (капель), добавляют в определенной пропорции к весу пробы свинец, соль, немного олова, ячменные отруби; капель плотно закрывают крышкой. Сосуд пять дней и пять ночей без перерыва держат в горячей печи, и по охлаждении на его дно оседает чистое золото без примеси угля, которое весит намного меньше, чем исходная руда». Мы и сегодня не до конца знаем, зачем понадобились добавки олова, ячменных отрубей и почему сосуд должен быть плотно закрыт; но по существу описанный рецепт используют и в наши дни.

## Первые профессиональные «химики-эксперты»

Перечень металлов, используемых для подделки золотых монет, впервые встречается в трудах Плиния\*\*\*. Там же

\* Диодор Сицилийский (около 90–21 г. до н.э.) – древнеримский историк. – *Прим. перев.*

\*\* Купелирование – процесс отделения благородных металлов (золота, серебра, платины и др.) от свинца путем окислительного (на воздухе) плавления. – *Прим. перев.*

\*\*\* Плиний младший (61 или 62 – около 114 г. н.э.) – древнеримский писатель. – *Прим. перев.*

упоминается об указе, обязывающем проверять чистоту монет. О том, какое широкое распространение получило изготовление фальшивых золотых монет в те времена, можно судить хотя бы по тому, что Мэрию Грациану\*, издавшему этот указ, был установлен памятник. Впервые проверка золотых монет на подлинность стала осуществляться во время правления Александра Севера\*\*, специальная служба обязана была не только разоблачить подделку, но и определить, какие металлы использовали фальшивомонетчики.

В те годы испытание огнем чаще всего проводили, нагревая испытуемый металл с такими веществами, которые, сплавляясь с примесями золотого образца, давали шлак; золото к такому шлаку не прилипало и по охлаждении оставалось в виде блестящего желтого королька, удобного для взвешивания. Зная первоначальную массу испытуемой пробы и массу королька, можно узнать, сколько «неблагородных» примесей содержалось в «золоте».

Однако шлакообразующие добавки не взаимодействовали и с серебром. Поэтому после очистки в корольке могло оказаться не только золото, но и серебро. А поскольку именно серебро чаще всего добавляли в золотые монеты, необходимо было срочно найти такой способ проверки золота, который бы ясно указывал на присутствие серебра. В конце концов и эта задача была благополучно решена, и у того же Плиния можно прочесть, что испытание огнем с определенного времени стали проводить по-иному. Новый способ получил название цементации\*\*\*. До нас не дошло подробное описание методики цементации, применявшейся в то время, потому что каждый мастер держал свою методику в тайне. Тем не менее известно, что от старого способа испытания огнем цементация отличается тем, что в качестве шлакообразователей использовали смеси соды с поваренной солью и серы с песком. В присутствии этих добавок соединения серебра переходят в шлак, а корольки из чистого золота оседают на дно.

\* Грациан – соправитель (367–383 г. н.э.) западной половины Римской империи. – *Прим. перев.*

\*\* Александр Север (208–235) – римский император с 222 г. – *Прим. перев.*

\*\*\* Термин «цементация» применяется в цветной металлургии и в настоящее время; это процесс извлечения главным образом меди, серебра и золота, но в основе современной цементации лежат уже другие процессы. – *Прим. перев.*



## Первый химический реактив

В те далекие времена замена золота на серебро была не единственным видом обмана. Так, вместо медного купороса продавец мог продать более доступную соль — сульфат железа. Это, видимо, практиковалось довольно часто, потому что к этому времени относятся описания двух способов, позволяющих отличить сульфат железа от медного купороса. Борьба с мошенничеством при продаже медного купороса отмечена и в истории химии: появился первый химический реактив — сок дубильных орешков; смоченный этим соком кусочек папируса при погружении в раствор сульфата железа окрашивался в черный цвет.

Использование реактива для определения неизвестного вещества — это важнейшее достижение можно считать как точку отсчета истории аналитической химии\*. С помощью этого реактива можно было получить ответ на вопрос, содержится ли в сульфате меди примесь соли железа. С аналогичной задачей мы сталкиваемся, когда пытаемся выяснить, находится ли в компании людей, сидящих в какой-то темной комнате, наш знакомый. Решить задачу можно, конечно, по-разному, но проще всего, очевидно, окликнуть знакомого по имени. Если он отзовется, ясно, что он в комнате. Итак, реактив — это химическое вещество, с помощью которого мы можем «окликнуть» искомый химический компонент. Если такой компонент присутствует в исследуемом материале, мы получим характерный ответ; в случае с купоросом это почернение папируса, пропитанного соком дубильных орешков, при погружении в раствор сульфата железа.

## Архимед проверяет корону

Согласно преданию, во времена Архимеда (III в. до н.э.) правитель Сиракуз Гиерон II заподозрил мастеров, изготавливших корону, в том, что они украли часть золота, отпущенного им для работы. Он призвал в качестве эксперта Архимеда.

Испытание огнем тогда уже довольно широко применялось, но в этом случае метод был совершенно неприемлемым,

\* Точнее истории применения химических реактивов в аналитической химии. — Прим. ред.

потому что нельзя было даже подумать о том, чтобы отколоть от короны хотя бы маленький кусочек для анализа. Но великий ученый не отказался от задания; он погрузился в размышления. По знакомой нам всем легенде решение пришло ему в голову в тот час, когда он принимал ванну. Радость была так велика, что Архимед с криком «Эврика!» (что означает «нашел») помчался по улице, позабыв даже накинуть на себя одежду. Самым важным итогом тех раздумий древнего мыслителя стал известный нам со школьной скамьи закон: «Тело, погруженное в жидкость, испытывает действие выталкивающей силы, равной весу вытесненной им жидкости». Как мы сейчас понимаем, Архимед определил массу короны на воздухе и при погружении в воду, по разности нашел массу вытесненной воды и затем вычислил объем короны. Этих данных оказалось достаточно, чтобы рассчитать плотность металла, использованного для изготовления короны. Какое же экспертное заключение можно было сделать после таких расчетов?

Для того чтобы установить, выполнили ли мастера условия договора или уменьшили содержание золота в короне, необходимо знать, о каком составе сплава вначале договорились царь и золотых дел мастера. Ведь, если неизвестно, с какими металлами сплавляли золото, то и нельзя проверить, сколько же золота действительно имеется в короне.

## 1.2. Алхимики

### Что такое алхимия?

«Кроме похожих названий, химия ничего общего с алхимией не имеет. Правда, алхимия — мать современной химии, но ведь дочь не виновата, если ее мать не в своем уме». Так писал в первом учебнике химии, выпущенном на венгерском языке в 1807 г., его автор Михей Ковач. Сейчас, в конце XX в., мы несколько по-иному оцениваем деятельность алхимиков, которые положили начало использованию неорганических кислот, передали нам искусство приготовления растворов, у них же мы научились основным приемам лабораторных работ. Подстегиваемые фантастическим желанием научиться получать золото из других материалов, они «милоходом» сделали ряд замечательных открытий. Так, Бёт-

тгер\*, находясь на службе при дворе саксонского курфюрста Августа II Сильного, получил первые образцы фарфоровой массы.

### Методика анализа, утвержденная королем

В XIII в. вышла книга Джабира ибн Хайяна (латинизированное имя Гебер)\*\*. Хотя до сих пор о самом авторе известно немного, его работа по-настоящему интересна, так как в ней рассказано об основных достижениях химиков за несколько веков. В книге впервые упоминаются свойства азотной кислоты и «царской водки» (смеси трех объемов соляной кислоты и одного объема азотной кислоты).

После появления в лабораториях кислот стал развиваться качественный анализ в растворах, который позволяет определить, из каких компонентов состоит данное вещество. Использование кислот основано на их способности по-разному взаимодействовать с теми или иными металлами. Так, азотная кислота одинаково легко растворяет медь и серебро, но не реагирует с золотом, а «царская водка» способна растворять и золото («царь металлов»). Книга Джабира знакомит с методикой определения содержания золота в сплавах и рудах, т.е. с основами количественного анализа. По данным количественного анализа можно найти соотношение компонентов в данном веществе. Для определения содержания золота в то время использовали взвешивание королька после купелирования. Джабир настолько точно описывает метод анализа, что его вполне можно было бы воспроизвести и сейчас.

В 1343 г. французский король Филипп VI издал указ, в котором утвердил методику определения чистоты благородных металлов. Таким образом, он законодательно регламентировал всю процедуру купелирования: от способа изготовления капли и требований к качеству добавок до точности взвешивания и даже условий, при которых оно проводилось. Такой указ свидетельствует о значении, которое придавалось

\* Бёттгер Иоганн Фридрих (Böttger J. F.) (1682–1719) – немецкий алхимик. Его работа легла в основу кустарного производства красного саксонского фарфора, который и ныне производят как антикварный товар. – *Прим. перев.*

\*\* Речь, по-видимому, идет о труде анонимного автора, жившего не ранее XIII в., работы которого ошибочно приписывают Джабиру ибн Хайяну (около 721–около 815). – *Прим. перев.*

точному определению чистоты благородных металлов. Об исключительно высокой чувствительности этой методики можно судить хотя бы по тому, что даже сейчас, в конце XX в., в наших аптеках чистота лекарственных препаратов очень часто контролируется гораздо менее тщательно, чем чистота драгоценных металлов во времена короля Филиппа IV.

### Венгерский алхимик-эксперт

Первые написанные на венгерском языке отчеты по химической экспертизе связывают с именем ужгородского мастера Яноша Цементщика. Этот алхимик, живший в XVI в., был, как свидетельствует его прозвище, мастером по цементации руд. В 1558 г. австро-венгерская императрица Изабелла поручила ему контроль за чеканкой и чистотой золотых монет, выпускаемых в г. Надьбанья (который находится на территории современной Румынии). Мастер вел очень аккуратные дневники (с 1530 по 1586 гг.) и заносил в них не только отчеты о работе, но и записывал интересные рецепты приготовления лекарств (например, для лечения подагры), косметических средств, свинцовых примочек и ряда других фармацевтических препаратов.

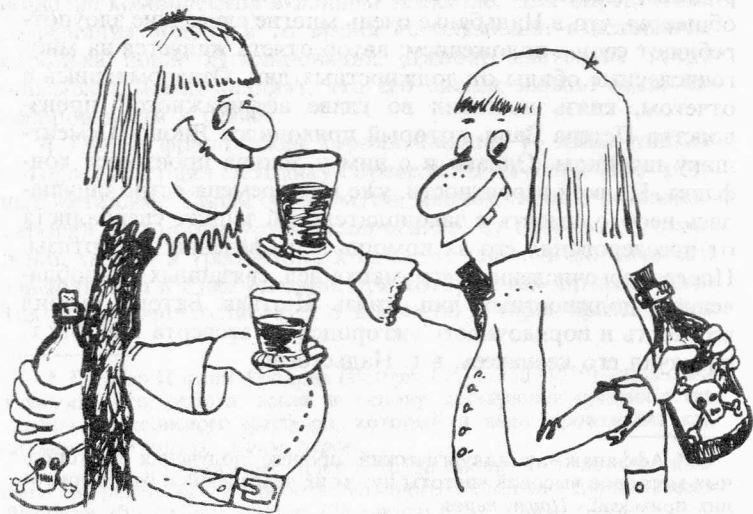
Сохранился обширный отчет, составленный этим ужгородским мастером для князя Жигмунда Яноша. Там сообщается, что в Надьбанье очень многие служащие злоупотребляют своим положением; автор отчета жалуется на многочисленные обиды от должностных лиц. Ознакомившись с отчетом, князь поставил во главе аффинажного\* производства Петера Ваца, который приходился Яношу Цементщику шурином. Однако и с ним у Яноша произошел конфликт. По всей вероятности, уже в те времена остро ощущалась необходимость в законодательной защите специалиста от преследования его за помощь в проведении экспертизы. После многочисленных «громких» дел, связанных с разоблачением должностных лиц, князь Иштван Батори оценил честность и порядочность ужгородского эксперта и в 1572 г. назначил его казначеем в г. Надьсебень.

\* Аффинаж – металлургический процесс получения благородных металлов высокой чистоты путем их разделения и отделения от них примесей. – *Прим. перев.*

### 1.3. Порошок для наследников

Яд всегда считался действенным средством расправы с соперниками. До нас дошло много легенд о приготовлении ядовитых смесей, но надежных сведений об «эволюции» отравляющих веществ, используемых в преступных целях, очень мало. Причин здесь несколько. Во-первых, врачи не так уж давно научились отличать симптомы отравления от признаков обычных заболеваний. Во-вторых, и химики сравнительно недавно, только в последние два столетия, научились идентифицировать яды. В прежние времена очень богатые люди пытались обеспечить свою безопасность тем, что нанимали специальных слуг, в обязанность которых входило снимать пробу с пищи. Те, кто победнее, вынуждены были «доверять» своим наследникам.

В последнее тысячелетие чаще всего убийцы подсыпали своей жертве мышьяк, а точнее триоксид мышьяка. Первое упоминание о мышьяке как яде можно найти в трактате Джабира, где отведено достаточно много места отравляющему действию мышьяка на организм. В те времена мышьяк очень быстро вытеснил все природные яды растительного происхождения и надолго захватил лидерство на «рынке»



ядовитого зелья. Такого рода экспансию можно объяснить особыми свойствами триоксида мышьяка: этот белый порошок без вкуса и запаха можно было подмешать в пищу, добавить в питье. Симптомы же отравления распознать было трудно, потому что они напоминали признаки самой тогда распространенной в Европе болезни — холеры.

Нельзя не упомянуть и о том, что приготовление ядовитого зелья в те годы стало очень даже доходной профессией некоторых сомнительных людей. Имена ряда таких «мастеров» история нам сохранила. Это жившие в XVIII в. итальянец Теофамия ди Адамо и француз Де Бринвийер, которые за соответствующую плату поставляли «волшебную воду»; под этим названием они скрывали растворы, содержащие соли мышьяка. Еще в начале нашего столетия приобрести препараты мышьяка было очень просто — он продавался в аптеках как средство для истребления крыс.

Для того чтобы бороться с отравителями, необходимо было научиться обнаруживать мышьяк в пище, напитках, остатках непереваренной пищи, сохранившихся в желудке, и даже определять содержание мышьяка в человеческом организме. Это стало возможным уже в XV в.; именно алхимики, врачи и фармацевты того времени помогали судебной экспертизе. Таким образом, была получена возможность не только разоблачать фальшивомонетчиков, но и обнаруживать страшный яд. Так токсикология сделала свои первые шаги.

#### «Мокрый» анализ

Результаты химического анализа должны давать ответы на вопросы о том, из каких компонентов состоит данный образец и каково содержание отдельных компонентов. Вопросы о числе компонентов решаются с помощью методов качественного анализа, а их содержание устанавливается методами количественного анализа. Качественный и количественный анализы — это два основных направления аналитической химии.

Классические методы качественного анализа были разработаны в период между XVII и XIX столетиями, т. е. именно тогда, когда человек ближе познакомился с окружающим миром.

Для того чтобы получить представление о том, какие элементы встречаются в природе, необходимо было научиться растворять твердые вещества, а затем следить за теми



изменениями, которые происходят в растворах после добавления туда того или иного реактива. Иногда такие наблюдения велись визуально, но приходилось использовать и подходящие приборы. Если данный реактив чувствителен к компоненту, присутствующему в растворе, в последнем происходят характерные изменения.

Вот лишь один пример. Очень давно известно, что нечестные торговцы подмешивали в сметану муку, чтобы увеличить свою прибыль; для борьбы с такими мошенниками по рынку ходили контролеры, у которых под рукой был раствор иода. Одной капли было достаточно, чтобы разоблачить любителей «подгустить» вкусный продукт: при добавлении иода в испорченный мукой товар тотчас появлялась синяя окраска. Характерный синий цвет появляется в результате взаимодействия иода с крахмалом, содержащимся в муке. При необходимости реагент и объект поиска можно поменять местами и использовать крахмал для обнаружения иода. В отсутствие крахмала добавление иода не вызывает посинения. Иодокрахмальная реакция специфична как на иод, так и на крахмал. В то же время она очень чувствительна, потому что раствор иода меняет окраску в присутствии очень малых количеств крахмала.

Добавление серной кислоты в прозрачный раствор, содержащий ионы кальция, также приводит к заметному изменению — образуется нерастворимый сульфат кальция. Серная кислота, таким образом, является реагентом на кальций\*. Однако данная реакция неспецифична, ведь с барием, например, серная кислота реагирует точно так же. К тому же, реакция эта не очень чувствительна, поскольку осадок образуется только тогда, когда содержание кальция в растворе довольно велико.

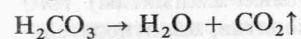
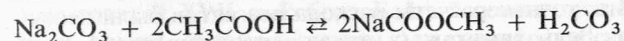
Упомянув об испытании огнем, мы тем самым привели первый пример методики количественного анализа, а точнее той его разновидности, которая основана на определении массы путем взвешивания. Принцип гравиметрического (весового) анализа очень прост: сначала образец неизвестного состава взвешивают (берут навеску), затем подвергают его какому-либо превращению (в данном случае очистке при нагревании) и после этого вновь определяют вес (массу) полученного вещества. Затем по разности результатов двух

\* Конечно, далеко не самым лучшим.—Прим. ред.

взвешиваний рассчитывают содержание веществ, например золота.

Количественный анализ растворов научились проводить значительно позже, лишь в XVIII в. Первые шаги в этом направлении сделали не ученые, а производственники на заводах и фабриках. В те годы начала бурно развиваться промышленность и необходимо было срочно наладить контроль за качеством продукции. Вот, например, как была решена одна из таких задач.

Речь пойдет о методе определения содержания уксусной кислоты в ее водном растворе — уксусной эссенции. При взаимодействии с карбонатом натрия уксусная кислота превращается в ацетат натрия и угольную кислоту, которая в свою очередь быстро разлагается на воду и диоксид углерода, бурно с шипением выделяющийся из раствора. После того как уксусная кислота полностью прореагирует, раствор становится нейтральным. Если в такой раствор еще добавить соды, то вспенивания уже не происходит и раствор становится щелочным (избыток соды). Происходящие реакции можно описать следующими химическими уравнениями:



Что можно было бы предложить в XVIII в. заводскому «ОТК» для контроля этой реакции нейтрализации? Прежде всего отобрать пробу (определенный объем заводского продукта — уксуса — с неизвестной концентрацией уксусной кислоты); пробу поместить в какую-то емкость. Затем взять точное количество (навеску) чистой соды и постепенно добавлять ее в сосуд с уксусом до прекращения выделения пузырьков газа. Конечно, наиболее надежные результаты можно получить, если нейтрализацию провести в присутствии соответствующего вещества, которое «подает» сигнал об изменении кислотности среды. Такое вещество называется индикатором; для данной реакции лучшим индикатором является лакмус. В кислой среде лакмусовая бумажка (бумажка, пропитанная раствором лакмуса и высушенная) окрасится в красный, а в щелочной среде — в синий цвет. Нанесем на лакмусовую бумажку маленькую каплю раствора. Если бумажка не станет ни красной, ни синей, а окрасится в какой-либо «промежуточный» цвет, реакция нейтрализации прошла до конца и из такого нейтрального раствора пузырьки газа при добавлении соды не выделяются. После этого



остается только узнать количество неизрасходованной соды (от взятой вначале навески) и найти, сколько соды прореагировало с кислотой. Метод, когда реагент небольшими порциями добавляют к исследуемому веществу, получил название титрования.

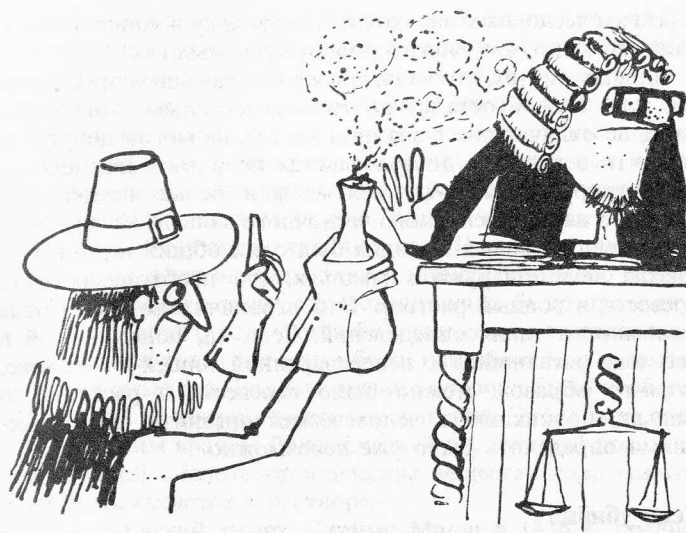
Путем титрования можно «подсчитать» число прореагировавших молекул. Этот метод можно сравнить с подсчетом числа людей, беспорядочно двигающихся по залу: из пачки бумаги с известным заранее определенным числом листов будем брать по одному листку и приклеивать на костюм каждого присутствующего в зале; тогда, подсчитав число оставшихся листков, сможем легко узнать, сколько листов роздано. Ну, а как убедиться, что все люди получили по листку и ни одного забытого нет? Попросим какого-нибудь постороннего заглянуть в зал и сообщить, есть ли там люди без бумажек. Вот и при титровании роль такого добровольного постороннего помощника играет индикатор. Сам по себе он участия в реакции не принимает; его задача — не пропустить момента завершения реакции и подать соответствующий сигнал.

В XVII в. точные расчеты расхода реагентов были неосуществимы. Ведь химикам (а правильнее алхимикам) того времени были еще неизвестны такие понятия, как относительные атомные массы, моли и т. д., и они не умели оперировать соответствующими соотношениями. Даже привычная для нас формульная запись соединений и уравнений реакций была тогда неизвестна. Все эти символы и понятия появились лишь в XIX в. В XVII в. мастера пользовались общими указаниями о затратах исходного сырья, в которых указывалось, сколько весовых частей соды должно поглотиться данным объемом уксуса и сколько соды должно остаться. Сравнивая допустимые затраты с фактическими, можно было контролировать качество товарного продукта.

Тем не менее методы анализов, разработанные в XVII–XIX вв., отличаются достаточной точностью, что позволяет использовать их и сегодня для проверки новых аналитических методик.

### Чесночный запах как улика

Поскольку жертвы отравления триоксидом мышьяка были далеко не единичны, один из самых выдающихся естество-



испытателей XVII в. Роберт Бойль\* решил приложить все свои усилия, талант и знания для разработки способа обнаружения мышьяка. Проводя опыты, он обнаружил, что если в раствор, содержащий мышьяк, добавить такое вещество, как хлорид ртути, то в растворе образуется белый осадок. В XVIII в. Торберн Бергман\*\*, автор одного из первых пособий по аналитической химии, обратил внимание, что при взаимодействии триоксида мышьяка с серой образуется осадок желтого цвета. Но эти наблюдения не легли в основу специфического и чувствительного метода обнаружения мышьяка; появлением такого метода общество обязано аптекарю Шееле\*\*\*. Растворив триоксид мышьяка в концентрированной соляной кислоте, Шееле получил мышьяковую кислоту, которую затем восстановил металлическим цинком до арсина (мышьяковистого водорода), обладающе-

\* Бойль Роберт (Boyle R.) (1627–1691) — английский физик и химик. «Бойль делает из химии науку», — так определил Ф. Энгельс его вклад. — *Прим. перев.*

\*\* Бергман Торберн Улаф (Bergmann T. O.) (1735–1784) — шведский химик и минералог. — *Прим. перев.*

\*\*\* Шееле Карл Вильгельм (Scheele C. W.) (1742–1786) — шведский химик, начинал изучение химии, работая в аптеке. Открыл мышьяковистый водород и мышьяковую кислоту в 1775 г. — *Прим. перев.*

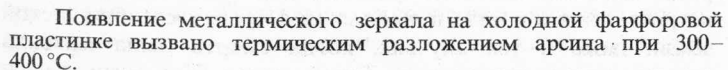
Однако для тех, кто занимался разоблачением преступников, этот способ остался почти незамеченным. Тогдашние судьи, не отличавшиеся знанием химии, не могли допустить того, что в качестве доказательства использования яда им демонстрируют какие-то желтые или белые осадки или говорят о наличии сильного чесночного запаха. Кроме того, у всех предложенных методик был один общий недостаток. Прежде чем обнаружить мышьяк, его необходимо было перевести в водный раствор. Это ограничивало экспертные возможности таких определений. Если яд, подсыпанный в хлеб или оставшийся с непереваренной пищей в желудке, каким-то образом можно было перевести в раствор, то мышьяк, проникший в человеческий организм, этими методами определить было уже невозможно.

В 1840 г. общественность Франции, да и всего мира, с напряженным вниманием следила за процессом по делу Мари Лафарж. Воспитанная в семье тщеславного, но бедневшего офицера, эта женщина польстилась на богатство грубого и неотесанного Шарля Лафаржа. Однако сразу после свадьбы выяснилось, что у Шарля нет никакого состояния и распущенные слухи о его богатстве не более чем обман; с помощью женитбы он хотел поправить свое отчаянное финансовое положение. В те времена развод был невозможен, и молодая жена решила подсыпать мужу «порошок для наследников». Мышьяк она в несколько приемов купила в аптеке, якобы приобретая крысиный яд. Всю эту отраву она складывала в отдельную коробочку, а под видом крысиной приманки разбрасывала обыкновенную соду. Закончив все приготовления, Мари приступила к осуществлению своего плана и стала добавлять в пищу супруга смертельную «приправу». Врач не смог вовремя распознать симптомы отравления, но родственники больного заподозрили неладное. Однажды они припрятали остатки обеда, приготовленного Мари для супруга; правда, это не смогло предотвратить

24

Доказательства отравления можно считать неопровержимыми только в том случае, если в организме покойного удастся обнаружить наличие яда. Наиболее надежные результаты дают анализы тканей или содержимого желудка и печени. Однако такие определения надо было проводить на фоне большого количества биологического материала, а все имевшиеся тогда методики были разработаны для неорганических объектов. Биологический материал было необходимо отделить от неорганических соединений. Это и было сделано берлинским врачом Валентином Розе, который показал, что в азотной кислоте органические вещества разрушаются, а мышьяк остается в растворе.

\* В основе пробы Марша лежит реакция восстановления цинком растворимых соединений мышьяка в кислом растворе, в результате которой образуется арсин. Схематически реакцию можно изобразить следующим образом:



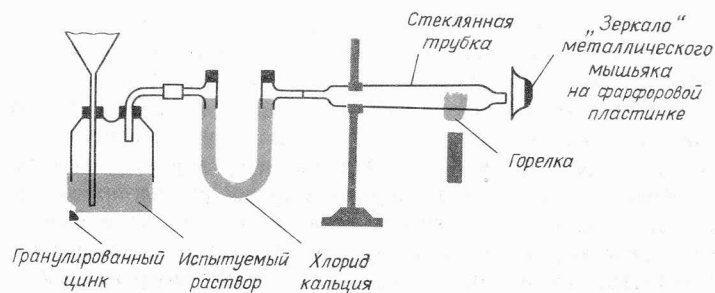


Рис. 1.1. Установка для определения мышьяка по методу Марша.

пластинку, и мышьяк осаждался на ее поверхности в виде блестящего металлического зеркала. Эта методика позволяет обнаружить мышьяк при содержании порядка тысячной доли миллиграмма (микрограммовые количества) (рис. 1.1). При работе с прибором Марша требуется определенный навык, так как появление металлического зеркала на фарфоровой пластинке, а не в другом месте зависит от правильного режима нагревания. Однако очень скоро было показано, что, хотя методика Марша определения мышьяка очень чувствительна, ее нельзя считать специфичной, так как в присутствии сурьмы появляется такое же металлическое зеркало. Марш устранил и этот недостаток. Он предложил растворять осаждающееся металлическое зеркало, а затем для открытия мышьяка использовать какую-нибудь характерную реакцию. Например, при растворении металлического зеркала мышьяк переходит в раствор в виде мышьяковой кислоты, которая, реагируя в аммиачной среде с нитратом серебра, дает желтую муть. В случае сурьмы этого не происходит. Подобный комбинированный метод анализа был и специфичен, и чувствителен.

Возможность использовать новые методы анализа для обнаружения мышьяка в самых разных объектах привлекла внимание парижского врача Маттье Жозеф Бонавентюр Орфили. Выполняя анализы многих природных объектов, он вскоре установил, что мышьяк весьма распространен в природе. Согласно его наблюдениям, этот элемент очень часто встречается и в костях покойных, и в пробах кладбищенской земли даже в тех случаях, когда смерть была вызвана естественными причинами. Такой вывод был очень важен для криминалистики. Орфила считал, что при расследовании отравлений надо определять содержание мышьяка не только

в эксгумированных останках покойного, но и в почве вокруг могилы. Только в том случае, если мышьяк присутствует в почве в значительно меньших концентрациях, чем в останках человека, можно предполагать наступление смерти от отравления.

Таков был уровень развития химической науки в 1840 г., когда погруженная в глубокий траур Мари Лафарж предстала перед судом. Все то, что происходило в зале суда, можно назвать беспощадной дуэлью двух вовлеченных в процесс людей — прокурора и адвоката. Прокурор твердо настаивал на виновности обвиняемой, адвокат решительно отвергал все обвинения. Для выяснения истины были использованы самые современные (по тем временам) методы исследования. Вначале сделать заключение о составе сохраненной родственниками пищи\* и остатков содержимого желудка поручили двум врачам. Они ничего не знали о методике Марша и действовали, как привыкли. Так, на основании простого осмотра порошка, рассыпанного по дому в качестве крысиного яда, эти врачи подтвердили, что в порошке содержится мышьяк, хотя в действительности это была чистая сода и никакого мышьяка там быть не могло. Прокурор поставил под сомнение достоверность их выводов, но не по тому, что врачи не воспользовались последними достижениями в анализе мышьяка, а из-за нескольких ошибок, допущенных при оформлении протокола «экспертизы». Привлеченные новые эксперты, по счастью, уже знали о методике Марша. Однако, как следует из их отчета, обнаружить мышьяк в пище им тоже не удалось. Правда, в отчете они забыли упомянуть одну «мелочь»: прибор Марша попал им в руки впервые и обращаться с ним они не умели.

Надо сказать, что к тому времени уже весь мир следил за этим судебным процессом. Прокурор не желал мириться со своим поражением, и ему удалось добиться того, что суд назначил новое рассмотрение; причем на этот раз было решено довериться авторитету знаменитого Орфили.

Орфила был не только хорошим токсикологом, но и отличался острым умом. Для того чтобы исключить любую случайность, он распорядился проводить анализы только в его присутствии. Тщательно выполненные анализы позволили обнаружить высокие концентрации мышьяка в каждом

\* По нашим нормам процессуально не зафиксированные объекты не являются вещественными доказательствами и, следовательно, источниками доказательств. — Прим. ред.

исследуемом образце. После этого адвокат уже никого не смог убедить в невинности подсудимой. Мари Лафарж получила по заслугам, а Орфила вошел в историю криминалистики как «отец токсикологии».

## 1.4. Три этапа развития аналитической химии

Можно считать, что к концу XIX в. разработка классических методов анализа завершилась. Ученые уже располагали надежными методиками качественного и количественного анализа практически для любого неорганического вещества. Но применение этих методов в криминалистической практике тормозилось, с одной стороны, тем, что для анализа требовались сравнительно большие количества (0,01–1 г), а с другой – необходимостью переводить эти вещества в раствор (т.е. разрушать образец). Было необходимо научиться анализировать предметы, взятые в качестве вещественных доказательств, не подвергая их разрушению.\*

### Судебный следователь Ганс Гросс

В 1893 г. в Граце, на территории бывшей Австро-венгерской империи, вышла в свет книга «Руководство для следователей как система криминалистики». Автор Ганс Гросс\*\* обобщил опыт, накопленный за 20 лет работы в качестве судебного следователя, а также сформулировал свои взгляды на развитие криминалистики.

Он ясно осознал, какую пользу при расследовании уголовных дел может принести использование последних достижений естественных наук. Он стал активным сторонником применения в криминалистике новых технических средств и, в частности, оптического микроскопа и впервые сделал вывод о том, что пыль, с которой мы ежедневно сталкиваемся, образуется в результате разрушения окружающих нас материальных предметов. Изучение частиц пыли под микро-

\* Это важно для последующего расследования и судопроизводства (а вдруг выводы экспертизы ошибочны?). – *Прим. ред.*

\*\* Гросс Ганс (Gross H.) (1847–1915) – австрийский юрист, один из основоположников криминалистики и судебной психологии. – *Прим. перев.*

скопом может помочь восстановить обстановку на месте преступления и сыграть важную роль в его раскрытии. Гросс по существу заложил основы современной криминалистики, высказав замечательную мысль о том, что любое материальное взаимодействие оставляет вещественные доказательства. Таким образом, изучение следов (на языке криминалистов, микрообъектов) дает возможность установить вызвавшие эти следы объекты. Важность этих высказываний по достоинству была оценена только через сорок лет, а сама реализация идей Гросса затянулась почти на целое столетие.

### Мечты становятся реальностью

В тридцатых годах нашего столетия аналитическая химия вступила в новый этап своего развития, связанный с внедрением *инструментальных методов анализа*. В химических лабораториях появились физические приборы. Регистрирующие устройства этих приборов, или детекторы, были способны воспринимать сигналы, связанные с изменением таких параметров, как сила тока или напряжение, которые человеческий организм не может оценивать по величине. Тем самым был расширен круг физических явлений, используемых в аналитических целях. Кроме того, благодаря новым инструментам химии впервые смогли следить за очень слабыми изменениями концентраций веществ, которые находятся за пределами чувствительности классических методов. Открылась возможность определять вещества, концентрации которых очень малы. Теперь можно было проверить на практике многие идеи, выдвинутые Гроссом.

Однако до реального воплощения этих идей было еще очень далеко. Слишком велик оказался разрыв между глубиной мыслей Гросса и уровнем развития криминалистики. Гросс, например, считал, что в пыли балльного зала содержится больше текстильных волокон, чем в библиотечной пыли. Но в то время не проводились столько кропотливых, как мы знаем, исследований строения различных текстильных волокон, а без этого блестящая догадка австрийского юриста не могла найти выхода к следственной практике и помочь решать многие важные вопросы, связанные с анализом вещественных доказательств. Приведем хотя бы один пример. В комнате произошло убийство; на одежде человека, подозреваемого в преступлении, нашли остатки волокон того же типа, что и волокна одежды жертвы. Означает ли





это, что доказана его причастность к убийству? Подобные вопросы очень часто возникают в ходе следствия.

Но пока криминалисты обсуждали проблемы исследования вещественных доказательств, в аналитической химии произошли большие перемены. Начиная с 60-х годов в повседневную практику передовых химических лабораторий внедряются ЭВМ, которые все в большей степени осуществляют контроль за процессами измерения, планированием эксперимента, а также за надежностью экспериментальных результатов. В современных лабораториях работа аналитика в основном сводится к подготовке образцов и проведению анализа, а расчет результатов и оценка их достоверности выполняется с помощью ЭВМ.

В результате стремительного развития техники инструментального анализа стало возможным без особых трудностей регистрировать присутствие соединений, содержание которых не превышает  $10^{-12}$  г. Уже сейчас есть приборы, с помощью которых можно обнаружить  $10^{-16}$  г вещества. В жизни трудно представить себе такие количества. Попробуем все же это сделать. Пусть нам надо погрузить в железно-

дорожные вагоны  $1 \cdot 10^{16}$  штук игральные кубики, каждый объемом  $1 \text{ см}^3$  и массой 1 г; поезд, составленный из этих вагонов, сможет 200 раз опоясать земной шар. Так вот, обнаружить  $1 \cdot 10^{-16}$  г вещества это все равно, что отыскать спрятанный в таком длинном составе один-единственный меченный любым способом игровой кубик. Или еще одно сравнение. Масса типографской краски, израсходованной на печатание точки над буквой *i*, составляет  $\sim 10^{-9}$  г. Десяти-миллионная доля массы этой краски и есть  $1 \cdot 10^{-16}$  г вещества.

## 1.5. Волосы Наполеона

### Умер ли император от отравления?

Взятый в плен Наполеон в сопровождении своего эскорта 15 июля 1815 г. прибыл на остров Св. Елены. Опальный император в то время все еще отличался завидным здоровьем. Однако вскоре у него стали проявляться первые признаки недомогания, а в 1821 г. Наполеон скончался. Еще при жизни, чувствуя, как постепенно уходят силы, Наполеона стали мучить подозрения, что его пытаются отравить; врачи же констатировали смерть от рака желудка. Остается добавить, что пряди волос умершего были острижены и розданы в качестве реликвий преданным сторонникам императора. Прошло совсем немного времени, и в обществе все громче заговорили о насильственном умерщвлении бывшего монарха; слухи эти стали быстро множиться.

В 1961 г. в научном журнале *Nature* появилось сенсационное сообщение об исследовании волос Наполеона на содержание мышьяка. В руки авторов этого сообщения попало небольшое (1,5 мг) количество волос Наполеона, и они исследовали этот образец методом нейтронно-активационного анализа. Опираясь на полученные данные, ученые пытались дать ответ на вопрос: «Действительно ли император пал жертвой отравления?»

Возможность использования активации элементов нейтронами в химическом анализе впервые предложил в 1936 г. венгерский радиохимик Дьёрдь Хевеши\*, удостоенный за это открытие Нобелевской премии (1943 г.). Широкое распространение метода началось, однако, не сразу, а при-

\* Совместно с венгерским химиком Г. Леви.—Прим. перев.

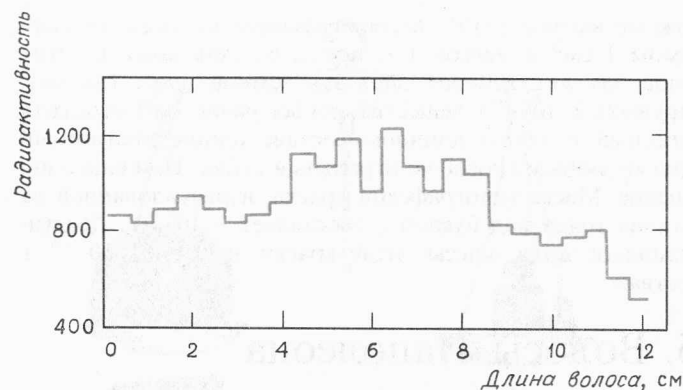


Рис. 1.2. Данные нейтронно-активационного анализа, полученные на различных участках волоса Наполеона.

близительно через 20–30 лет после создания соответствующей измерительной аппаратуры.

И вот в химической лаборатории наконец-то новый оригинальный прибор!\* Какие же задачи теперь можно решать с его помощью? Придумывались всякие мыслимые и даже немыслимые задания. Погруженные в эксперименты исследователи чем-то напоминали детей, которые не могут расстаться с новой игрушкой. Такая на первый взгляд не очень серьезная работа оказалась очень полезной: постепенно наметились области применения нового метода и были получены представления о трудностях, ожидающих экспериментаторов; было ясно показано, что нейтронно-активационный анализ — это весьма перспективный метод определения очень малых, так называемых следовых, концентраций вещества.

Однако, для того чтобы подтвердить факт отравления мышьяком, недостаточно располагать очень чувствительным методом и просто провести анализ; необходима еще другая информация\*\*. Прежде всего эта информация касается распределения мышьяка по различным органам человеческого организма. Какая часть попавшего в организм мышьяка

\* Речь идет о спектрометрах радиоактивных излучений, но не о ядерном реакторе, используемом для облучения проб. — Прим. ред.

\*\* В том числе и такая: действительно ли исследуемые волосы принадлежали Наполеону? — Прим. ред.

задерживается в волосах? Известно, что человеческий волос растет со скоростью 0,35 мм в сутки. Значит путем исследования коротких отрезков волос нельзя выяснить, в какой период жизни мышьяк поступал в организм.

Итак, методом нейтронно-активационного анализа было установлено, что содержание мышьяка в волосах Наполеона очень сильно, примерно в 10 раз, превышает фоновую концентрацию этого элемента. Но можно ли отсюда сделать вывод, что слухи подтвердились и ссыльного императора действительно отравили, потому что считали опасным человеком? Вскоре в руках ученых оказался более длинный локон Наполеона, и они несколько изменили методику исследования. Новый образец был разрезан на кусочки и проанализирован. Данные о повышенном содержании мышьяка, полученные на первом образце, были подтверждены. Более того было установлено, что по мере продвижения от начала волос к периферии (в направлении их роста) содержание мышьяка закономерно менялось в соответствии с известной теперь формой графика для периодических колебаний физических величин (рис. 1.2).

Однако повышенное содержание мышьяка в волосах все

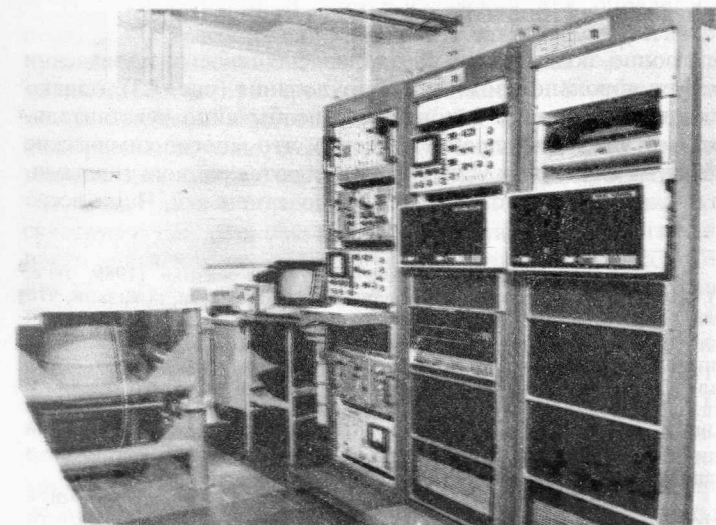


Рис. 1.3. Аппаратура для нейтронно-активационного анализа.

еще не дает основания безоговорочно утверждать факт умышленного отравления, потому что такие же данные могли быть получены, если бы Наполеон систематически использовал лекарства, в состав которых входит мышьяк.

В 1982 г. в печати появилась очередная интригующая статья. Нейтронно-активационному анализу был подвергнут еще один локон волос, на этот раз из третьего источника. Согласно этим новым данным, в волосах императора мышьяка довольно мало, но зато много сурьмы! Как известно, Наполеон жаловался на боли в желудке и принимал лекарства, содержащие сурьму. Анализируя все имеющиеся данные (свои и ранее опубликованные), автор последней статьи обращал внимание на то, что методика, использованная при анализе первых двух образцов, не позволила определить раздельно мышьяк и сурьму при совместном присутствии.

Так как же все-таки выяснить правду? Очевидно, что тайна смерти Наполеона должна привлечь внимание не только историков, но и химиков-аналитиков\*. Не исключено, что на помощь может прийти метод анализа, еще более надежный, чем нейтронно-активационный\*\*.

### Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно-активационный анализ для своего проведения требует довольно сложного оборудования (рис. 1.3), однако принцип, лежащий в основе этого необычайно чувствительного метода, очень прост. Известно, что многие химические элементы в обычных условиях не являются радиоактивными, но после облучения становятся радиоактивными. Чаще всего

\* Как сообщается в журнале «Наука и жизнь» (1989, № 8, 76), более точные измерения, проведенные в 80-е годы, показали, что количество мышьяка, найденное в волосах Наполеона, слишком мало для отравления. Повышенное содержание яда в волосах императора скорее всего можно объяснить тем, что в домике, где жил Наполеон, стены были оклеены обоями зеленого цвета, а зеленый краситель готовили в то время с добавлением соединений мышьяка. При отсырении таких обоев мог образоваться летучий триметилмышьяк, который, по-видимому, попадал в организм и накапливался в волосах.— *Прим. перев.*

\*\* Лучше говорить не о новом методе либо более совершенной методике, а о комплексном подходе к познанию происшедшего события, используя исторические данные, архивы, знания и опыт юристов, медиков и химиков-аналитиков.— *Прим. ред.*

для облучения используют нейтральные частицы — нейтроны атомного реактора либо радиоактивного источника. Ядра стабильного элемента, взаимодействуя с нейтронами, превращаются в ядра радиоактивного элемента и начинают испускать излучение с характерной энергией. Регистрируя это излучение, можно установить, какому радиоактивному элементу оно принадлежит.

Следовательно, радиоактивное излучение возникает при распаде атомных ядер. Для аналитических целей особый интерес представляет  $\beta$ -излучение (испускание электронов или позитронов), которое может сопровождаться  $\gamma$ -излучением, электромагнитным по своей природе и имеющим аналогию с видимым светом, но отличающимся от него более высокой энергией.

Распад ядер химических элементов подчиняется статистическим законам. Для каждого элемента характерным параметром является время, в течение которого число данных ядер в образце уменьшается наполовину, следовательно, за это время изменяется на 50% и интенсивность излучения. Этот период времени называется периодом полураспада; у одних элементов он составляет несколько секунд, а у других — миллионы лет.

При регистрации  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения для определения периода полураспада надо построить зависимость регистрируемой радиоактивности образца от времени и по этим данным рассчитать требуемый параметр. В том случае, когда излучение данного образца обусловлено радиоактивным распадом одного-единственного элемента, получаются ясные и однозначные результаты. Предположим, однако, что мы имеем дело с образцом, в котором одновременно присутствуют два радиоактивных элемента, причем интенсивности излучения для каждого из них различны. Тогда источник сильного излучения создаст мощный фон и регистрация изменения радиоактивности от слабого источника будет очень затруднена. Нелегко интерпретировать результаты измерения, если в одном образце одновременно находятся два источника, близкие как по интенсивности излучения, так и по величине периода полураспада. Немало неудобств доставляет регистрация радиоактивности элементов с очень коротким (1–2 мин) периодом полураспада, но если период полураспада очень велик и превышает, например, несколько лет, то продолжительность этих экспериментов чрезвычайно возрастает. Шестидесят лет назад подобные проблемы ре-

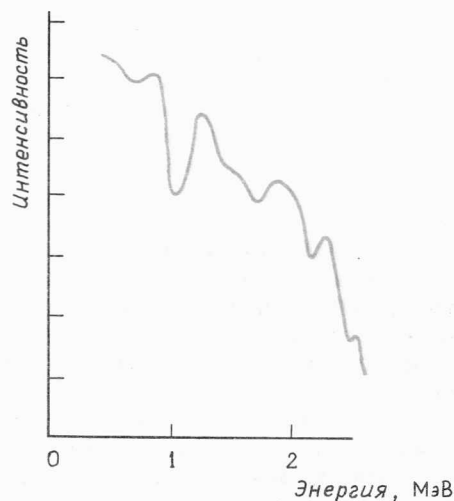


Рис. 1.4. Гамма-спектр образца волос.

шать не удавалось, однако в настоящее время эти эксперименты уже не вызывают особых затруднений благодаря тому, что на помощь исследователям пришли ЭВМ.\*

Измерения  $\gamma$ -излучения дают возможность не только определить период полураспада, но и получить важные сведения о составе исследуемого вещества. По энергии  $\gamma$ -излучения можно достаточно ясно различить отдельные элементы. После появления ЭВМ и полупроводниковых детекторов оказалось возможным изучать  $\gamma$ -спектры различных образцов, т.е. измерять энергию излучения только  $\gamma$ -квантов, а энергетические характеристики других видов излучения при этом не учитывать. В  $\gamma$ -спектре легко выделить отдельные пики, различающиеся между собой по энергии излучения (рис. 1.4); каждый пик может указывать на присутствие определенного элемента. Измерение интенсивности этих пиков позволяет получить достоверные сведения о концентрации соответствующих элементов.

Как мы теперь знаем, внедрение в криминалистику метода нейтронно-активационного анализа было значительно более стремительным, чем любого другого метода анализа.

\* И спектрометры высокого разрешения.—Прим. ред.

## Ошибки экспертов

В начале 50-х годов, когда в ряде стран нейтронно-активационный анализ делал только первые робкие шаги, в Канаде широким фронтом уже начали проводить исследования, направленные на то, чтобы использовать новый метод в судебной экспертизе. Во многих случаях при возникновении версии об отравлении мышьяком образец волос очередной жертвы направлялся для анализа в химическую лабораторию. Канадским ученым Робертом Джервисом выполнена серия исследований волос; на основе полученных данных вычислено содержание мышьяка в волосах в норме. Если концентрация мышьяка превышает этот «фон» (выше нормы), можно уверенно говорить, что смерть наступила от отравления. В ходе этих работ были получены данные о содержании и других элементов, которые встречаются в волосах человека в следовых концентрациях. Предполагается, что содержание в волосах этих элементов-примесей, попадающих в организм при жизни человека, наследственно обусловлено, а также определяется составом пищи и особенностями окружающей среды. Значит, состав волос—это такая же индивидуальная характеристика человека, как его отпечатки пальцев, что можно использовать в качестве одного из признаков при идентификации. Этот вывод был сделан на основании анализа волос множества людей. Однако все это были скорее теоретические разработки. И вот в 1958 г. судебные эксперты обратились к ученым с просьбой помочь им в одном конкретном уголовном деле.

В одной из шахт было найдено тело убитой шестнадцатилетней девушки Гетан Бушар. Подозрение пало на некоего Джона Вольманна, с которым эту девушку в последний раз видели на шоссе. Полиции, несмотря на все усилия, не удалось найти никаких вещественных доказательств, кроме клочка волос, который остался в руке жертвы. Используя традиционные подходы, следователь сделал вывод, что у подозреваемого точно такие же волосы; далее необходимо было более объективное заключение. Следователь обратился в лабораторию к Джервису; лабораторные исследования подтвердили подозрение, и суд приговорил Вольманна к смертной казни (позднее смертный приговор заменили пожизненным тюремным заключением).

За шесть лет, прошедших после завершения этого процесса, Джервис проанализировал 1000 образцов волос и



определил в них значительно больше элементов, чем при анализе волос по делу Вольманна. В итоге он пришел к выводу, что волос, как любой живой объект, развивается в соответствии с какими-то пока нам неизвестными закономерностями. А в 1964 г., выступая в суде в качестве свидетеля защиты по делу о новом убийстве, он вынужден был заявить, что «мы не можем взять на себя смелость установить идентичность волос с помощью имеющегося у нас в распоряжении метода, как, впрочем, не должны были делать этого и в прошлом». Тем самым он как бы дал оценку своему первому выступлению в качестве судебного эксперта.

Итак, при исследовании волос Наполеона на содержание мышьяка, проведенном в 1961 г., была использована неправильная методика. Когда экспериментаторы подбирали условия анализа, они не выяснили, какие факторы могут исказить результаты. Получив ненадежные данные, они даже не попытались проверить их достоверность. Приступая к экспертизе по делу Вольманна, химики предварительно тщательно разработали условия анализа и получили вполне достоверные результаты. Думается, однако, что интерпретация результатов анализа при решении криминалистических вопросов в обоих случаях была сделана поверхностно. В конечном счете на свет появились неточные и недостаточно обоснованные заключения экспертов. Если очень строго оценить результаты, полученные Джервисом, то они позволяют сделать вывод лишь о том, что исследованный им образец волос не отличается от волос Вольманна. Правда, для суда решающим аргументом в пользу признания виновности подозреваемого была не столько достоверность химического анализа, сколько совпадение выводов, сделанных с применением двух независимых методов (микроскопии и нейтронной активации). К тому же сам подозреваемый в преступлении полностью признал свою вину и его показания подтвердили предположения, сделанные Джервисом.

Неудачные попытки использовать новый метод аналитической химии в криминалистике отмечались и в последующие годы. Большие надежды, связанные с внедрением в криминалистику крупного научного открытия, оказались в значительной степени иллюзорными. Так как же тогда оценить роль нейтронно-активационного анализа в криминалистике? Вот что писала об этом известный бельгийский судебный эксперт Рита Корнелис: «Прежде восторги, с которыми принимали новый метод, были преждевременны». В целом

опыт, накопленный за эти годы, позволяет следующим образом оценить возможности использования нейтронно-активационного анализа: метод пригоден для доказательства самого факта отравления; с его помощью можно обнаружить следовые количества яда\*, однако пока нельзя использовать данные этого метода для опознания людей\*\*.

### «Неоплаченный долг» ученых

Вспомним еще один давний пример применения нейтронно-активационного анализа в судебной экспертизе. В 1949 г. была арестована некая Мари Беснар. Ее подозревали в том, что в 1947 г. она отравила мышьяком своего мужа. Вскоре после ареста среди жителей деревни, где проживала взятая под стражу женщина, все настойчивее стала распространяться новость о том, что Мари отравила не одного своего мужа, а одиннадцать человек. При расследовании любого преступления следователь собирает вещественные доказательства, а также пытается установить мотивы поступка обвиняемого. Но в данном случае для доказательства оставался единственный способ — изучение эксгумированных останков жертв. Используя методику Марша, эксперты обнаружили в предъявленных им образцах высокое содержание мышьяка. Однако, по заявлению адвоката, заключение экспертизы, основанной на неоднозначных данных, было признано необоснованным и назначена повторная экспертиза. Новые эксперты отнеслись к поручению очень ответственно. Исследование проводилось методом нейтронно-активационного анализа. Было взято несколько образцов кладбищенской почвы и обнаружено, что содержание мышьяка в образцах почвы значительно ниже, чем в останках. Казалось бы, можно уверенно говорить об отравлении.

Между тем при анализе почвенных вод на мышьяк было показано, что почвенные микроорганизмы могут переносить мышьяк в погребенное тело, где он поэтому может накапливаться, т.е. его содержание в останках может быть выше, чем в окружающей среде. Основываясь на этом, адвокат Мари Беснар «послал в нокаут» и вторую «команду» экспертов. С 1954 г. по 1961 г. исследованием почв

\* У этого метода сфера применения в криминалистике заметно шире. — *Прим. ред.*

\*\* Такую оценку можно распространить на любой метод химического анализа. — *Прим. ред.*

злополучного кладбища занималось множество экспертов. Они разрывали могилы покойников, умерших естественной смертью, и проводили микробиологические исследования. Плоды семилетней работы дали скромные результаты: если почва содержит соответствующие микроорганизмы, то никаких надежных данных о распределении мышьяка в останках покойника вообще получить нельзя. Суд оправдал Мари Беснар за отсутствием доказательств преступления.

Несмотря на то что очередные группы экспертов вели расследование очень вдумчиво и выбор методов экспертизы всесторонне обосновывался, решение по делу Мари Беснар показало, что к достижениям науки надо относиться весьма критически. Ведь если Мари Беснар действительно убила своего мужа, значит, кто-то убил и остальные одиннадцать жертв и этот кто-то гуляет на свободе. Если же согласиться с невиновностью Мари, надо признать, что по отношению к ней правоохранительные органы действовали несправедливо. Приговор не снял с нее подозрение в убийстве, потому что освобождена она не ввиду отсутствия состава преступления, а только ввиду отсутствия доказательств убийства.

Конечно, случай этот нельзя назвать типичным, но он основательно поколебал веру во всемогущество науки\*.

## 1.6. Эксперт приступает к работе

### Блестящая «операция» будапештского полицейского

В первые годы после войны экономика Венгрии переживала трудности из-за отсутствия достаточного золотого запаса; как всегда, в экономически трудное время появилось много ловкачей и мошенников (попросту преступников), которые набивали свои карманы. Полиция прилагала все усилия для их поимки.

В один из осенних дней 1950 г. сотрудник главного полицейского управления столицы обратил внимание на двух людей, расположившихся в будапештском кафе. Судя по разговору, собеседники промышляли спекуляцией, а возможно, и контрабандой. В подобных случаях лучше всего было постараться захватить нарушителей закона на месте

\* А разве нельзя считать всемогуществом науки оправдание невиновного на основе комплексного исследования? — *Прим. ред.*

преступления\*. Не желая вспугнуть подозрительных типов, полицейский терпеливо выжидал и продолжал наблюдение. Наконец, оба спутника закончили разговор, расплатились и разошлись. «За кем же продолжать наблюдение?» Ведь крайне важно установить личности подозреваемых и узнать места их обитания.

Внезапно взгляд полицейского остановился на смятом оплаченном счете; мелькнула мысль отправить эту бумажку на экспертизу. А вдруг на бумажке, которую смял в руках один из незнакомцев, остались отпечатки пальцев? Конечно, бумага не самый лучший материал для их фиксации, но на гладкой поверхности отпечатки пальцев сохранить в общем и не так сложно. На бумаге, побывавшей в руках человека, на месте прикосновения образуется пятно потожировой смеси, которое можно сравнить с ловушкой, потому что на этом месте отпечатываются мельчайшие выпуклости поверхности пальца в виде рельефного рисунка. Затем этот рисунок перемещается в поверхностный слой бумаги, где может быть закреплён.

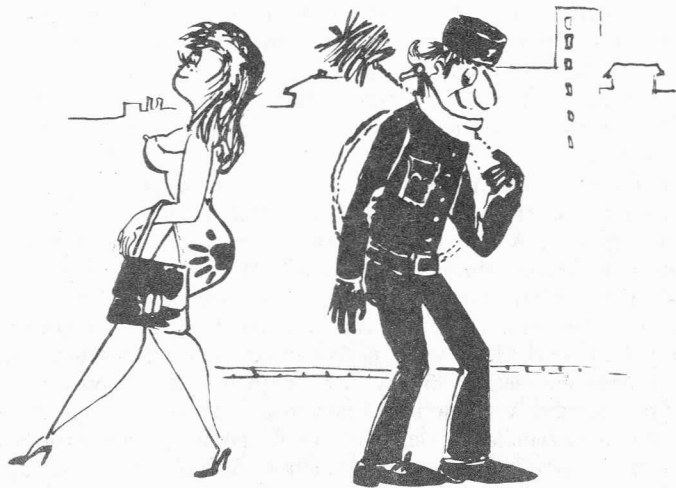
Надо отдать должное эксперту, который нашел способ зафиксировать отпечатки. После обработки бумаги парами иода, место касания пальца не окрасилось. На ней ясно обозначились отпечатки, которые и были идентифицированы. Владелец этих отпечатков, некий Иштван Ш. еще в 1947 г. был арестован за кражу со взломом и незаконный перевоз людей за границу. Установление личности ускорило дальнейший разворот уже новых событий. Оба правонарушителя были пойманы с поличным и вскоре отправлены в тюрьму.

Успех этой операции в данном случае зависел от искусства эксперта, но оно бы не пригодилось, если бы сотрудник полиции во время не позвал его на помощь. Описанный случай, завершившийся поимкой преступников, является наглядным примером того, как должна строиться совместная работа следователя и судебного эксперта.

### Чем же занимается химическая экспертиза?

В общем-то этому и посвящена наша книга. Прочтя первые страницы, читатель может подумать, что после любого происшествия остаются легко различаемые следы и при

\* И обязательно с поличным. — *Прим. ред.*



расследовании преступления достаточно внимательного осмотра, чтобы с помощью тут и там находящихся вещественных доказательств сразу же восстановить картину случившегося. После этого полицейскому (или следователю) только и остается, что составить описание места происшествия и установить личность виновного.

К сожалению, совсем не часто водитель, совершивший наезд и бросивший жертву на произвол судьбы, оставляет на месте преступления свой номерной знак, хотя такая рассеянность могла бы значительно облегчить жизнь работников полиции! И все-таки нарушители закона, как правило, оставляют свои «визитные карточки», но, для того чтобы их найти и расшифровать, требуется немалое искусство. Следователи и эксперты должны проявить особую наблюдательность и не упустить ни одной мельчайшей подробности, если это способствует выходу на след преступников. Ведь речь идет о том, что преступник обязательно оставляет тот или иной след на месте происшествия, но это почти невозможно заметить невооруженным глазом. Приступая к работе, следователь и эксперт прежде всего осматривают одежду, затем другие предметы. При этом они пытаются найти на них признаки присутствия посторонних веществ или каких-то изменений состояния самих предметов — словом все, что имеет отношение к совершенному преступлению. Затем

эксперт тщательно анализирует находки, старается обнаружить в них такие индивидуальные черты, по которым можно однозначно сделать выводы об их происхождении. Помимо общих задач перед экспертом могут быть поставлены конкретные вопросы, связанные с определением свойств найденных предметов, например расшифровать текст, оставшийся на сожженном клочке бумаги.

В ходе расследования эксперт часто использует методы аналитической химии. Однако этими методами далеко не исчерпывается арсенал приемов, которые находятся на его вооружении. Вот что сказал по этому поводу Блеклокот — сотрудник лаборатории химической экспертизы Скотленд-Ярда: «Работа с неизвестными и трудными образцами в практике обычного химика-аналитика — скорее исключение, чем правило, судебный эксперт имеет дело с такими образцами практически ежедневно».

Экспертам приходится исследовать самые разнообразные объекты. Люди, не имеющие отношения к судопроизводству, всегда удивляются, как один и тот же специалист ухитряется вести совершенно непохожие дела. Авторы данной книги





часто с улыбкой вспоминают, как в одном канадском приключенческом телефильме отображена работа эксперта. Вот его действия: в лаборатории вооруженный оптическим микроскопом он разглядывает в окуляр грязь, которую он же только что соскреб с ботинка подозреваемого. Одновременно он умело руководит полицейскими, преследующими преступников с вертолета. Естественно, что, руководствуясь этими ценными указаниями, блюстители порядка прибыли именно туда, куда надо, и, конечно, в самый нужный момент! «Подвиги» такого суперэксперта, пользующегося самыми современными приборами, можно оценить только как сильное преувеличение. Однако здесь, как и во всякой гиперболе, в основу положена здравая мысль: высокое мнение о работе эксперта.

В нашей книге нам хотелось показать, как аналитическая химия служит правосудию. Мы совершенно не стремились к исчерпывающей полноте изложения материала, но все же надеемся, что читатель почувствует, насколько разнообразные задачи приходится решать эксперту.



## 2.

### В поле зрения — невидимое

Известно, что преступники оставляют на месте происшествия различные предметы или просто какие-то следы своих действий, присутствия. Подобные «немые свидетели» после соответствующей экспертизы очень часто служат важными доказательствами при расследовании преступления. Вот почему место происшествия можно рассматривать как настоящую арену, где происходит напряженная борьба между следователем и преступником, разделенная во времени. Следователь прилагает профессиональные умение и талант, чтобы выявить хоть какие-нибудь «следы» и улики (вещественные доказательства), а преступник старается их не оставлять. Чем более совершенными методами вооружаются следователи и эксперты, тем старательнее изошряются правонарушители, чтобы не оставить за собой улик. Когда еще делались первые попытки идентификации личности по отпечаткам пальцев, многие профессиональные преступники шли

на мучительные операции, пытаясь изменить рисунок на поверхности кончиков своих больших пальцев; однако при заживании узор линий на коже через некоторое время восстанавливался. Тогда-то у взломщиков и появилась идея «работать» в перчатках. При этом они старались обходиться такими инструментами, которые изготавливаются большими партиями и могут быть приобретены в магазине. Если подобные предметы, лишённые индивидуальных признаков, случайно остаются на месте преступления, они мало чем могут помочь следователю. Можно буквально по пальцам перечислить случаи, когда тщательно выполненный анализ забытых предметов вывел следствие сначала на их изготовителя, а затем и на преступника.

Вот пример. Время — прошлый век. Был обнаружен труп мальчика. Преступник сжег одежду и даже все школьные принадлежности ребенка. Осталась одна-единственная тетрадка, которую преступник почему-то не стал сжигать. Он вырвал из нее все исписанные страницы и поэтому, очевидно, не считал ее опасной уликой. Изодранная тетрадь валялась рядом с обнаженным трупом ребенка. Прошло много времени пока жители одной из окрестных деревень не наткнулись на останки мальчика, и труп уже невозможно было опознать при простом осмотре. Прибывший на место происшествия следователь осмотрел тетрадь, сшитую, как это было принято в прошлом веке, руками матери из отдельных листков. Ему бросилось в глаза, что нитки, которыми были скреплены листки, скручены каким-то особым способом. Он обошел все дома в окрестности этого страшного места, откуда за последнее время пропали дети, и в каждом доме расспросил, каким образом хозяйка сшивает школьные тетради. В конце концов по этой тетради следователю и удалось установить личность убитого ребенка.

Сегодня уже никто не скручивает нитки дома, да и тетради свободно продаются в магазине. Если бы подобное преступление было совершено в наши дни, его пришлось бы расследовать совершенно по-иному. Вот, например, в уже недавнее время на месте убийства был найден клочок от одежды. При внимательном осмотре этого клочка было замечено, что строчка на нем имеет какой-то дефект, связанный, как выяснилось, с пропусками в стежке швейной машины. Эта особенность и помогла в конце концов изобличить преступника.

Оба расследования были проведены с подлинным блеском,

но для современной криминалистики они уже нетипичны. Сегодня следователи в содружестве с экспертами все в большей степени опираются на достижения естественных наук и им все чаще удается идентифицировать мельчайшие следы, которые преступники не в состоянии ликвидировать, поскольку их просто нельзя различить невооруженным глазом.

Со временем все предметы вокруг нас изнашиваются, и от них отделяются мельчайшие частицы, едва заметные невооруженному глазу или различимые только с помощью оптического микроскопа. И хотя размер этих частичек ничтожно мал, они сохраняют основные признаки, характерные для предметов, к которым они когда-то имели отношение. Так, при непрерывном хлопании двери от нее отслаиваются кусочки краски, если разбит стакан, от него остаются стеклянные осколки, при старении от истертого коврика отделяются волокна, а при пилке дерева отлетают опилки. Все эти частички попадают на нашу одежду и на другие окружающие нас предметы. Зная, как трудно бывает стряхнуть с себя несколько мелких крошек, легко понять, что полностью выбить из одежды все приставшие к ней частицы практически невозможно.

Восстанавливать происхождение случайно найденных частичек особого интереса не представляет, так как скорее всего при этом обнаруживаются обломки стандартных предметов обихода. Другое дело, если обследовать одежду вполне определенного интересующего нас человека. Снимем с одежды всевозможные микрочастицы, сортируем их по группам в зависимости от того, где они могли попасть на одежду: дома, на работе или в кругу друзей. Тогда многое станет известно о человеке: где он бывал, с кем общался, с чем соприкасался, хотя для того, чтобы проследить за «историей» каждой частицы необходимо проявлять большое терпение и, конечно, обладать обширными знаниями.

После того как микрочастицы попадают на одежду, человек в свою очередь начинает переносить эти «следы» на те предметы, с которыми он соприкасается. Когда преступник совершает насильственные действия, он, с одной стороны, оставляет свои «следы» на всех предметах, которых касается, а с другой — сам воспринимает и уносит на себе чужие «следы». Таким образом, преступник как бы обменивается «визитными карточками» и не только со своей

жертвой, но и с предметами, находящимися на месте преступления.

Происходит, на языке криминалистов, пересечение следов. Этому явлению придается большое значение при сборе доказательств; оно играет важную роль при расследовании многих тяжких преступлений. Для того чтобы выявить и правильно оценить факт пересечения следов, требуется специальная естественнонаучная подготовка.

### На след выводит кварцевая пыль

Обнаружение и идентификация мельчайших частиц оказывают неоценимую помощь в следственной практике, в том числе при расследовании злостных преступлений, к которым относятся убийства. Приведем один из примеров.

Неоднократно судимый преступник с патологическими сексуальными наклонностями надругался над мальчиком. По-видимому, несчастный ребенок пытался оказать сопротивление, громко звал на помощь, и садист его задушил. Обеспокоенные отсутствием сына родители после бесполезных поисков обратились в полицию, но к тому времени мальчика уже не было в живых. При вскрытии трупа выяснились некоторые обстоятельства. Преступник все-таки оставил свою «визитную карточку», но ее расшифровка стоила больших усилий. Так, врач при вскрытии обратил внимание на странные мелкие окрашенные частички в дыхательных путях ребенка. Химическая экспертиза идентифицировала эти частички как кварцевую крошку. Предположили, что кварцевая крошка могла попасть в дыхательные пути мальчика незадолго до его смерти, когда жертва пыталась оказать сопротивление насильнику. Следствие направило усилия на установление цели и места «изготовления» кварцевых частичек, чтобы тем самым наметить круг подозреваемых лиц. Оказалось, что из материала этого состава отливают мозаичные плитки для украшения полов.

В период следствия жертвой садиста стал еще один мальчик. После совершения второго убийства преступник едва не попался почти на месте преступления. Следователь, который занимался осмотром места первого преступления, заметил одинокого мужчину с детским велосипедом в руках; однако при виде спешащего ему навстречу человека сомнительная личность почему-то скрылась в зарослях кустарника. В этих зарослях вскоре и нашли вторую жертву преступника.

Хотя убийца ускользнул и на этот раз, он понял, что его личность стала известна полиции; он решил воспользоваться старым «рецептом» уголовного мира: после тяжких преступлений ему нужно было «засыпаться» на каком-нибудь мелком деле и отсидеться в тюрьме, пока пыл следователей поостынет. Инсценировав неумелое похищение чемодана на вокзале, преступник попался и получил небольшой срок за кражу. Но следователь и эксперты тоже времени не теряли. Сопоставив оба убийства, они поняли, что их совершил один и тот же человек. Они внимательно исследовали все, что удалось найти на одежде второй жертвы. Правда, теперь они уже не удивились находке окрашенных кварцевых частичек. На одежде второго ребенка разноцветного кварца было особенно много.

Напряженные поиски места изготовления кварцевого материала привели на завод керамических изделий. На заводском дворе стояла тачка, в которую были уложены оранжевые плитки. Точно такого же цвета были частички с одежды второго несчастного мальчугана! На экспертизу было взято несколько плиток из этой тачки, а заодно и несколько образцов продукции прямо от формовочной машины. Из лабораторного заключения следовало, что различия между вещественными уликами, изъятыми с одежды детей, и заводскими изделиями, взятыми на экспертизу, не обнаружено. Следователь занялся выявлением всех лиц, кто так или иначе имел дело с тачкой и формовочными машинами. Таких людей оказалось, конечно, очень много, но следователь упорно раскручивал нить поиска и вскоре обнаружил в своем списке фамилию рабочего, неоднократно судимого в прошлом. За несколько дней до совершения первого убийства этот рабочий уволился, а вскоре был осужден за кражу. Отыскав преступника в тюрьме, следователь попытался выяснить, чем же подозреваемый занимался в промежуток времени, когда произошли убийства; тем временем его одежду отправили на экспертизу. Как, по-видимому, и ожидает читатель, на одежде подозреваемого, конечно же, оказались частички окрашенного кварца, но, кроме того, на ней были обнаружены частички краски, отслоившейся от тачки и от формовочной машины, а также частички какого-то трехслойного окрашенного покрытия, отставшие от какой-то деревянной поверхности. Такая же трехслойная краска была обнаружена и на одежде второго мальчика. Встал вопрос о происхождении этих «следов». Снова упорный поиск и кро-



потливый труд экспертов. Опустим подробности. В конце концов следователь побывал в школе, где учились оба убитых мальчика; трехслойная краска была, как оказалось, с одной из дверей кабинок школьного туалета, где краска была основательно ободранной. Как выяснилось, во время перемен учащиеся, закрывшись в этой кабинке и прислонившись к этой двери, тихонько покуривали. Экспертиза подтвердила, что краска с этой двери не отличалась от найденной на одежде.

Таким образом, на одежде подозреваемого обнаружены следы засохшей краски, происхождение которой связано с окружением школьников, а на детской одежде и в дыхательных путях детей найден материал, который четко указывает на характер и место работы подозреваемого. При таком пересечении следов убедительность выбранной версии увеличивается, если исключить возможность того, что убийца мог бывать в школе, а ребята могли каким-то образом испачкаться в кварцевой пыли, побывав на керамическом заводе, где работал преступник. Для проверки на экспертизу была направлена одежда обоих школьников и подозреваемого рабочего, которую они носили еще до того времени, когда преступник совершил убийства. Вывод был однозначен: пересечение следов произошло лишь в ходе преступления.

Из приведенного примера можно понять, какую огромную кропотливую работу приходится проводить, чтобы собрать вещественные доказательства путем исследования частичек различных материалов, которые криминалисты называют «микроследами» (мельчайшими остатками или, на языке криминалистов, микрообъектами). В самом начале расследования эксперты занимались анализом материалов, найденных на одежде подозреваемого и обеих жертв, а также образцов, взятых при вскрытии. Далее нужно было выяснить источник (происхождение) этих материалов; ниточка следствия привела к двери школьного туалета, в корпуса и во двор завода. Кроме того необходимо было убедиться в том, что краска, содранная с поверхности двери, не могла быть перенесена каким-то посторонним лицом, а предметы одежды, которые ребята в тот роковой день оставили дома, не содержат частичек кварцевой крошки. Пусть теперь читатель попробует только представить себе, сколько самых разных предметов, окрашенных в зеленый, красный и другие цвета, экспертам пришлось внимательно рассмотреть и сколько времени пришлось потратить на изучение способов окраски

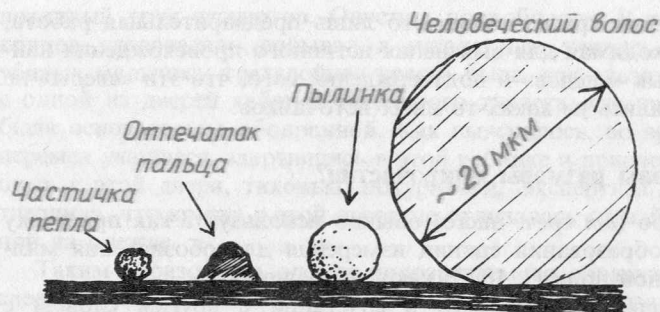
и сортов краски! А все это лишь предварительная работа, необходимая для выяснения истинного происхождения найденных «следов» и подтверждения того, что эти «следы» не появились из каких-то иных источников.

### Каковы размеры микрочастиц?

Микро (от греч. *micro*) обычно используют как приставку при образовании единиц измерения для обозначения миллионной доли ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) какой-то величины.

Однако чаще всего в сочетании с другим словом с помощью этой приставки собираются подчеркнуть, что речь идет об очень небольшом предмете или явлении. Микрочастицы и микроследы — это значит, что мы имеем дело с очень небольшими количествами вещества, но, кроме того, и размеры отдельных таких частичек («следов») так малы, что они оказываются на грани возможностей органов чувств человека, так что уже не могут быть различимы без напряжения. Для того чтобы разглядеть и исследовать микрочастицы, необходимо прибегать к помощи различных приборов и инструментов. При благоприятных условиях наблюдения человеческий глаз способен различать частицы массой не менее 1 миллиграмма (0,001 г). Вероятно, размеры частиц с такой массой и есть верхняя граница, когда следует говорить о микрочастицах. Эти размеры выбраны довольно условно, тем более что сама возможность различить отдельные частички зависит не только от размера, но и от характера окружения этих частиц.

Обратимся еще к одному примеру из следственной практики. На грязном дворе обнаружена жертва зверского убийства. После того как руки жертвы были тщательно отмыты от грязи, все промывные воды были собраны и отправлены в лабораторию на анализ. В лаборатории путем фильтрования отделили жидкость от твердых частиц, остаток на фильтре высушили и затем внимательно исследовали с помощью микроскопа. Орудия очень тонкими иголочками, скальпелями и пинцетами, прямо на предметном стекле под окуляром микроскопа были отобраны такие предметы, которые могли иметь хоть какое-то отношение к участникам трагедии и среди таких предметов клочки волос оказавшиеся в руках жертвы. В конце концов именно по этим волосам и удалось опознать убийцу. Обычно волосы можно различить невооруженным глазом. Но в данном случае волосы вначале



надо было отделить от прилипшей к ним земли и именно для этого потребовались микроскоп и различные приспособления для фиксации микрочастиц.

Нижняя граница, когда еще частицы можно обнаружить с помощью микроскопа или другими методами, также довольно условная величина. Известно, что с помощью оптического микроскопа можно различать вещества массой не менее 10 пикограммов ( $1 \text{ пг} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ г}$ ). Применяя иные, более чувствительные методы и более чувствительную аппаратуру, удается выделить предметы (и подготовить их для более подробного анализа), масса которых на несколько порядков ниже этого предельного значения.

Теперь читателю должно быть понятно, почему для обнаружения и исследования микрочастиц требуются специальные познания, оборудование и приборы с высокой чувствительностью. Вот почему следователь в своих действиях постоянно опирается на помощь специалистов — врачей, биологов, физиков и химиков.

## 2.1. Немые «свидетели» начинают давать «показания»

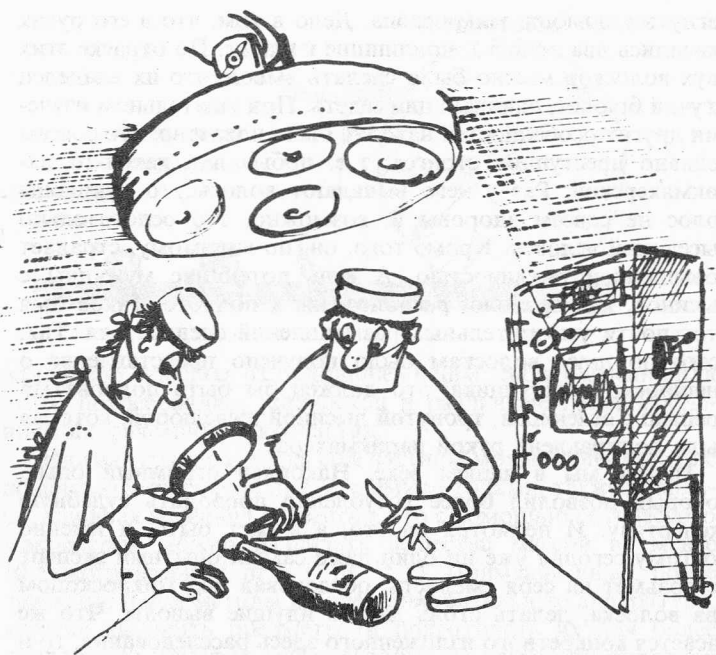
Микрочастицы как «свидетели» — такие примеры в следственной практике известны еще из прошлого.

Налетчик, совершив ограбление, благополучно скрылся под покровом ночи, но в спешке потерял свою шапку. Следователь, который значительно раньше своих коллег оценил преимущества современных приборов, решил при-

бегнуть к помощи микроскопа. Дело в том, что в его руках оказались два волоска, прилипшие к шапке. По окраске этих двух волосков можно было сделать вывод, что их владелец жгучий брюнет, начинающий седеть. При тщательном изучении других особенностей находки было показано, что совсем недавно преступник стригся, т.е. побывал в какой-то парикмахерской. Раз у него выпадают волосы, то луковицы волос не совсем здоровы и, возможно, это основательно лысеющий человек. Кроме того, он, по-видимому, страдает повышенной потливостью. А ведь потеющие мужчины с лысиной, как правило, расположены к полноте. Таков был итог почти умозрительных размышлений следователя. Так, всего по двум волоскам было получено представление о внешности преступника: это должен бы быть полноватый крепыш с седеющей, тронутой лысиной шевелюрой, которая была подправлена рукой парикмахера.

И вот мы в нашем веке. Накоплен огромный опыт, который позволил более углубленно проводить судебную экспертизу. И несмотря на это, а может быть, и именно поэтому сегодня уже ни один даже самый опытный эксперт не возьмет на себя смелость, обследовав под микроскопом два волоска, делать столь далеко идущие выводы. Что же касается конкретного изложенного здесь расследования, то и в книге, из которой взят этот пример и которая также опубликована в прошлом веке, о результатах этого впечатляющего расследования, увы, ничего не говорится. И до сих пор нам неизвестно, узнал ли следователь, кто был вором, а также то, насколько же точным оказался портрет, «расшифрованный» под микроскопом.

Какими же способами следователь, наш современник, осматривая многочисленные судебные улики, ухитряется выявить, зафиксировать и исследовать микрочастицы? На самом первом этапе работы он часто с помощью эксперта отбирает такие предметы, которые скорее всего могут содержать множество остатков веществ и материалов, обладающих доказательной силой. На методике отбора мы остановимся ниже, а пока отметим, что отобранные предметы отправляют в лабораторию. Конечно, если речь идет о нетранспортабельных предметах большого размера, например о зданиях, то к ним приходится отправлять самого эксперта. Но суть в том, что в самом начале предметы, попавшие в поле зрения следователя, будь то автомашина, кусок кирпича, одежда, чайный стакан и т.д., проходят

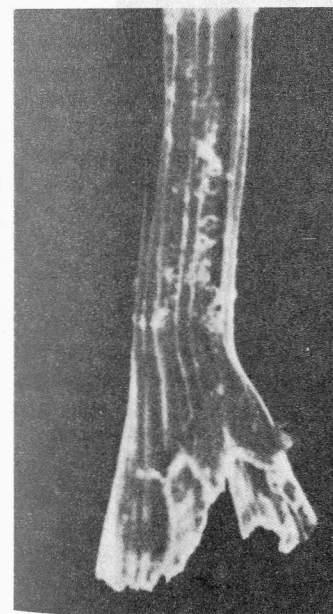


предварительный осмотр. При этом применяются операционные лампы, которые дают сильное, бестеневое, рассеянное освещение в любом выбранном направлении. Каждый квадратный миллиметр рассматриваемого предмета исследуется как при прямом, так и при боковом освещении. Особенно подробно осматриваются поврежденные, деформированные участки, а также мазки, которые образуются под действием мощных ударов, связанных со столкновением, наездом и т. д. Если предполагается, что мазки могут иметь отношение к совершенному преступлению, то их надо изучать очень внимательно, потому что это может оказать очень большую помощь в расследовании. Мазки возникают тогда, когда два предмета с огромной силой прижимаются друг к другу и, хотя при наезде или столкновении двух автомобилей такая «встреча» продолжается считанные секунды, след от скольжения одной поверхности о другую остается. Дело в том, что в результате трения обе соприкасающиеся поверхности мгновенно разогреваются, и отдельные частички начинают от-

слаиваться от одной поверхности и прилипать к другой. Тугоплавкие вещества, например металлы, образуют тонкие наплывы, по которым уже нельзя восстановить их первоначальную форму. Материалы с невысокой температурой плавления, например краски, текстильные изделия, закрепляются на поверхности в виде густых мазков. В месте соприкосновения с поверхностью металла эти материалы часто очень сильно деформированы, но исходную структуру металла они не нарушают.

Если при осмотре какого-то предмета эксперт замечает признаки повреждения или деформации, но невооруженным глазом не может разглядеть следов мазков, ему приходится прибегать к помощи оптического микроскопа. Но случается и так, что на поверхности имеются натеки металла, которые неразличимы даже под микроскопом. Тогда приходится обнаруживать эти следы другими методами.

а



б



Рис. 2.1. Фотографии разрезанных волокон в растровом электронном микроскопе. Увеличение  $\times 1000$ . а — вискоза; б — шерсть.



а



б



### Не рой другому яму...

Однажды в декабре 1968 г. в помещение одного из сельских полицейских участков ворвался разъяренный крестьянин. Долго и путанно рассказывал он о происшествии, суть которого сводилась к тому, что накануне вечером в него дважды стреляли. В темноте различить злоумышленника он не смог, но подозревает, что это дело рук его старого заклятого врага. Доставил он в участок и вещественные доказательства. На его пальто и шапке можно было насчитать тринадцать мелких круглых отверстий. Получалось, что только каким-то чудом сам посетитель остался невредим. Он отвел полицейского на место происшествия и указал на направление выстрелов. При осмотре этого места удалось найти одну-единственную дробишку. «Трофеи» были, конечно, невелики, но ничего другого на грязной деревенской улице они отыскать не смогли. Показания пострадавшего, как полагается, занесли в книгу происшествий, а одежду отправили на экспертизу.

Обычная экспертиза простреленной одежды должна включать ответы на вопросы о том, из какого оружия и с какого расстояния сделаны выстрелы. Однако, согласно заключению экспертизы, в данном случае выстрелов вообще не производилось. Этот вывод основывался на следующих соображениях. Пуля и дробишки имеют в полете большую скорость и, попадая в мягкий материал, испытывают торможение под действием очень большой силы трения; в результате выделяется много тепла. Если одежда пробита выстрелом, то вокруг дырки волокна должны иметь обгорелый или оплавленный вид. А на одежде, отправленной на экспертизу, по краям всех дырок можно было разглядеть ровные, незатронутые огнем текстильные волокна. Как показано на снимках разрезанные (рис. 2.1), обожженные (рис. 2.2) и разорванные (рис. 2.3) волокна выглядят совершенно по-разному. Кроме того, дробишки должны были бы пробить в

Рис. 2.2. Фотографии волокон с оплавленными краями в растровом электронном микроскопе. а — вискоза. Увеличение  $\times 1000$ ; б — шерсть. Увеличение  $\times 250$ .

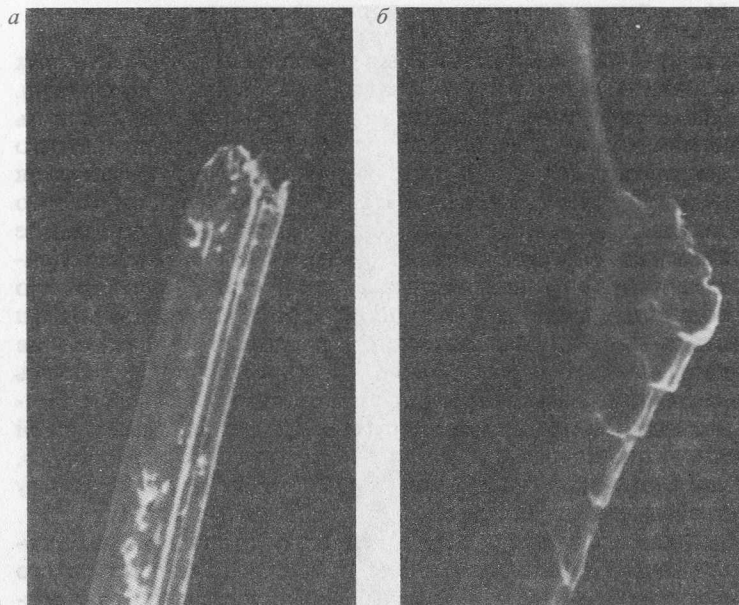


Рис. 2.3. Фотографии волокон с разорванными краями в растровом электронном микроскопе. Увеличение  $\times 1000$ . *a* – вискоза; *б* – шерсть.

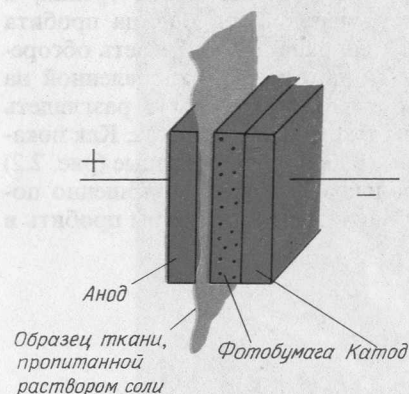


Рис. 2.4. Принципиальная схема исследования с помощью электрографа.

одежде ровные круглые отверстия, а те тринадцать дырок в одежде «жертвы» покушения по размеру были неодинаковы, и края отверстий отличались зигзагообразными очертаниями.

Изучив фотоснимки, сделанные с большим увеличением, установили что дырки в одежде были проделаны вручную и скорее всего с помощью ножниц. Если такое предположение правильно, то твердый материал – сплав из которого изготовлены ножницы – должен при резании оставить свои «следы» на текстильных волокнах, но с помощью оптического микроскопа металлические «следы» различить невозможно. Эксперт решил использовать электрограф. Принцип работы этого прибора ясен из рис. 2.4. Если образец (в данном случае кусок одежды) пропитать раствором электролита (соли), погрузить в этот мокрый образец электроды, включить в цепь источник тока и анод присоединить к электролизеру, то частички металла, застрявшие в текстильных волокнах, начнут растворяться, а образующиеся при этом ионы устремятся в сторону катода, где они разряжаются и образуют слой металла. Поместив между двумя электродами толстый слой фильтровальной бумаги, можно собрать на этой бумаге, как на экране, слой металла. Всего через каких-нибудь две минуты станет заметно, что на бумаге проступают пятна, точно повторяющие металлический рисунок на образце. Чтобы добиться лучшего проявления пятен, бумагу надо обработать соответствующим реактивом. В случае, о котором идет речь, бумагу обрабатывали диметилглиоксимом, после чего пятна приобрели ярко-красную окраску, что указывало на присутствие на одежде металлического никеля, хотя его количества на поверхности одежды были не более 1 мг. Форма пятен не оставила никаких сомнений в том, что ткань действительно была прорезана и «пробитые дробью» отверстия на самом деле были проделаны с помощью никелированных ножниц. Тот, кто хотел ввести суд в заблуждение и чужими руками свести счеты с противником, сам вынужден был занять скамью подсудимых за клевету.

### Ценные загрязнения

После внешнего осмотра судебные улики отправляют в «чистку». Что касается предметов одежды, то при проведении судебной экспертизы их приходится чистить в бук-



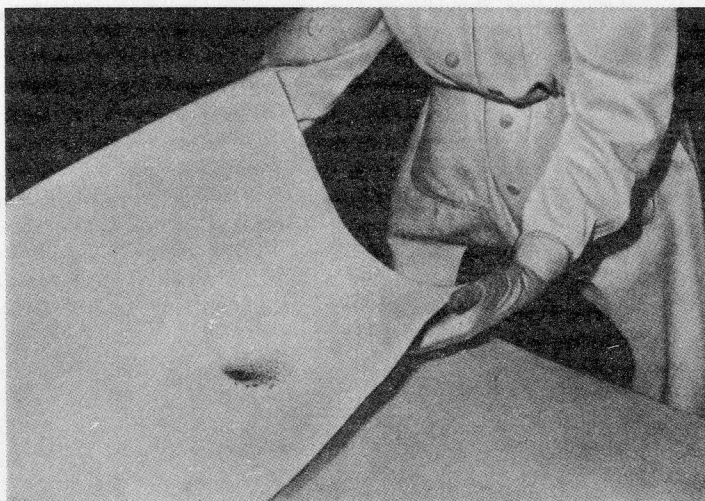


Рис. 2.5. Микрообъекты («следы»), оставшиеся на одежде.

вальном смысле этого слова, хотя эксперты и работники химчистки имеют совершенно разные цели. Ведь для эксперта наибольшую ценность представляет, конечно, не сама одежда, а та «грязь», которую удастся извлечь из одежды. Остается только удивляться, насколько разнообразен набор веществ, извлеченных с одежды, побывавшей в этой «экспертной химчистке» (рис. 2.5). Не надо обладать какими-то необыкновенными умственными способностями, чтобы представить себе одежду человека, пострадавшего в дорожно-транспортном происшествии, да еще на грязной улице; что только не окажется на одежде в таком случае.

После снятия с предмета «грязь» поступает на сортировку. Методика сортировки зависит от характера преступления и от того, какие вопросы поставил перед экспертизой следователь или, иначе говоря, все-таки от того, насколько умело ведет дело следователь. Мы уже рассказывали о том, как следователю в попытках доказать факт убийства пришлось искать вещественные остатки в ближайшем окружении и подозреваемого, и жертвы. При расследовании дорожно-транспортных происшествий схема сортировки упрощается. На одежде пешехода, пострадавшего в этом происшествии,

ищут «следы» машины, совершившей наезд, например следы лакокрасочного покрытия, осколки стекол, кусочки пластмассы, резины, металла, а на машине — обрывки одежды жертвы происшествия. Конечно, приведенный план работы эксперта только в общих чертах отражает направление следственных действий, а в каждом конкретном случае в нее вносят соответствующие коррективы. Так, подозреваемый в убийстве может утверждать, что он не мог быть в это время и вообще никогда на месте преступления; чтобы опровергнуть его показания и подтвердить выдвигаемое обвинение, может оказаться необходимым взять пробу почвы, прилипшей к ботинкам, определить минералогический состав, а затем его сравнить с результатами анализа почвы, найденной на месте преступления.

Интересно вспомнить еще один случай. По подозрению в убийстве мельника, совершенном на мельнице в центре села, был задержан некий мужчина. Подозреваемый категорически отрицал, что заходил на мельницу. Тогда его ботинки отправили на экспертизу; эксперты очень осторожно отделили от ботинок комки грязи, прилипшие к ранту подошвы. Выяснилось, что владелец ботинок дважды прошелся по главной сельской улице\*. Но самую главную улику, изобличившую преступника, нашли между двумя слоями грязи. Это были следы муки\*\*.

Вернемся к обсуждению хода самой экспертизы. Вот частички, полученные при чистке, рассортированы, эксперт проводит общий осмотр всех своих «микронаходок» и принимает решение о том, нужно ли привлекать для более подробного анализа какие-то другие методы исследования.

До сих пор мы описывали следственные действия, которые выполняют люди непосредственно; люди выполняют те или иные операции, наблюдают за различными предметами и, наконец, оценивают причины тех или иных явлений. Но в настоящее время в криминалистике и следователь, и эксперты уже не могут обойтись без помощи специальных инструментов и приборов.

\* Вероятно, надо было указать, что подозреваемый не был жителем этой деревни и к тому же никогда не бывал в ней. — *Прим. ред.*

\*\* По-видимому, авторы для краткости не дают информации о морфологических и других признаках муки. Иначе можно с успехом утверждать, скажем, о попадании муки на подошвы обуви при приготовлении пиццы в доме. — *Прим. ред.*



## Оптический микроскоп

Микроскоп оказался первым инструментом, взятым на вооружение судебными экспертами. За длительную историю своего применения оптическая микроскопия стала универсальным и очень эффективным методом получения судебных доказательств. Даже простой осмотр различных предметов под микроскопом выявляет множество деталей, очень важных для проведения следствия. Рассмотрим принцип действия простейшего оптического светового микроскопа.

Увеличительная, или выпуклая, линза дает изображение двух типов: действительное и мнимое. Действительное изображение можно спроектировать на какой-нибудь экран, а мнимое изображение возникает только в нашем сознании, которое воспринимает изображение, создаваемое не оптическими лучами, а их продолжениями.

Важнейшим параметром выпуклой линзы является ее фокусное расстояние. Фокусом называется особая точка, в которой пересекаются после прохождения линзы лучи, падающие на линзу в виде параллельного пучка. При помещении в эту точку источника света после преломления должен возникнуть пучок параллельных лучей (рис. 2.6). Если по одну сторону выпуклой линзы поместить объект так, чтобы он находился между фокусным и удвоенным фокусным расстоянием, по другую сторону линзы возникает обратное, действительное увеличенное изображение. Если же объект поместить между фокусом и линзой, по эту же сторону линзы возникает прямое мнимое увеличенное изображение (рис. 2.7). Это явление положено в основу применения простейшего визуального прибора — лупы. Увеличение лупы тем больше, чем меньше фокусное расстояние, т. е.

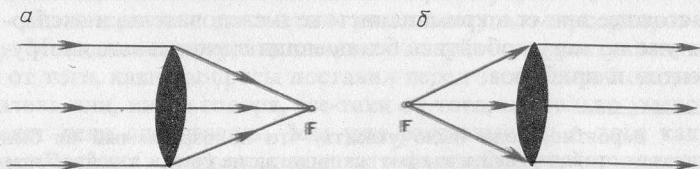
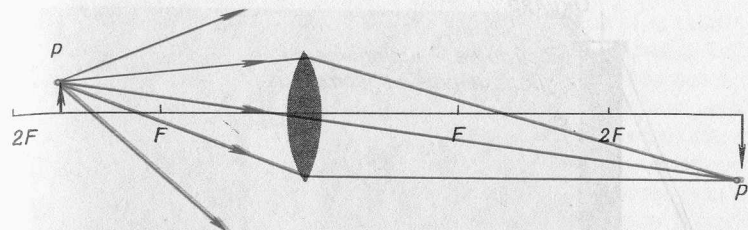


Рис. 2.6. Ход лучей через выпуклую линзу. а — параллельный пучок света, проходя через линзу, собирается в фокусе  $F$ ; б — расходящийся из фокуса  $F$  пучок света, проходя через линзу, образует параллельный пучок.

а



б

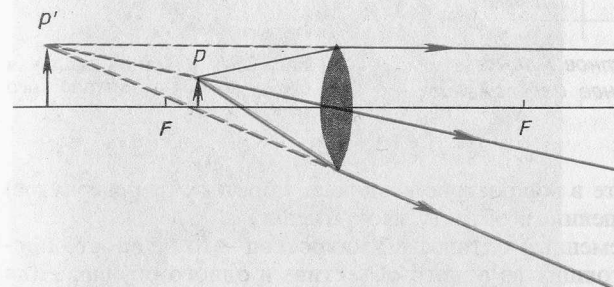


Рис. 2.7. Два примера возникновения изображения при использовании выпуклой линзы. а — точка  $P'$  — действительное обратное (перевернутое) увеличенное изображение точки  $P$ ; б — точка  $P'$  — мнимое прямое увеличенное изображение точки  $P$ .

чем больше ее кривизна. В принципе с помощью лупы можно добиться любого увеличения, но на практике возникает множество ограничений. Прежде всего из-за технических трудностей нельзя изготовить линзу очень большой кривизны, которая бы давала четкое изображение объекта, а расстояние от глаза до линзы уменьшить практически невозможно.

Преодолеть эту трудность помогла одна простая идея, автором которой был Левенгук еще в XVII в. Идея понятна из рис. 2.8. Для получения больших увеличений надо использовать сразу две линзы. Одна из них — объектив — дает действительное обратное увеличенное изображение объекта, а вторая — окуляр — используется как лупа. Рассматривая через окуляр картину, полученную с помощью объектива, мы видим увеличенное мнимое изображение объекта. Таким образом, большое увеличение достигается в две ступени, и в

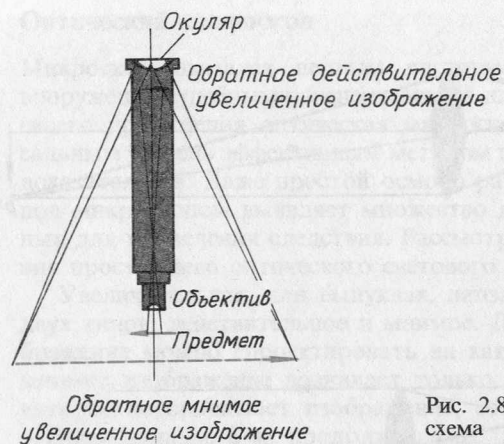


Рис. 2.8. Принципиальная схема работы оптического микроскопа.

результате в микроскопе возникает обратное (перевернутое) по отношению к объекту изображение.

Современный оптический микроскоп — это не просто прибор, состоящий из одного объектива и одного окуляра. Для того чтобы изображение не портилось из-за различных недостатков линз, микроскоп приходится делать в виде сложной системы, состоящей из множества линз. Максимальное увеличение является одной из важнейших характеристик микроскопа, но важнейшим его параметром надо признать разрешающую способность, которая показывает, на каком минимальном расстоянии две точки, разрешенные с помощью данной системы объектива и окуляра, воспринимаются глазом раздельно. Если расстояние между двумя точками равно разрешающей способности, то на этом приборе уже нельзя улучшить изображение. Точно так же нельзя, например, восстановить изображение детали, неразличимой на плохом негативе, путем увеличения этого негатива до размеров огромного стенда. Теоретически оптический микроскоп (рис. 2.9) позволяет разрешить (увидеть) объекты, отстоящие друг от друга на расстоянии, близком половине длины волны лучей света, используемого для освещения. В видимой области спектра (т. е. это «белый» свет) наименьшую длину волны (400 нм) имеют ультрафиолетовые лучи. Рассматривая предметы в таких лучах, можно различить

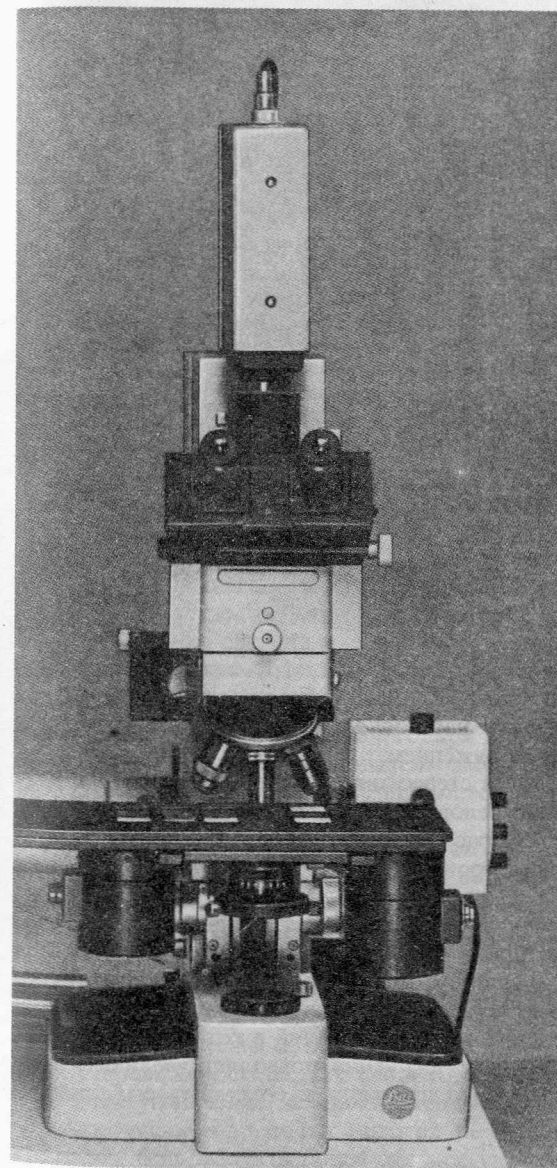


Рис. 2.9. Оптический микроскоп.



объекты, удаленные друг от друга на расстояние 200 нм (0,2 мкм)\*. При работе с оптическим микроскопом в качестве источника освещения используют белый свет, основные компоненты которого отличаются большими длинами волн, чем ультрафиолетовое излучение. К тому же из-за особенностей прохождения оптических лучей через различные участки даже самых качественных линз неизбежны дефекты изображения объектов. Поэтому разрешающая способность даже очень хороших оптических микроскопов не превышает 1 мкм. Объекты, удаленные друг от друга на расстояние 0,8–1 мм, различимы невооруженным глазом достаточно хорошо, поэтому для целей криминалистики вполне достаточно иметь микроскоп с 800–1000-кратным увеличением.

Для того чтобы выявить и отобрать для изучения в оптическом микроскопе микрочастицы, а также подготовить их для более подробных исследований, судебные эксперты пользуются стереомикроскопом (рис. 2.10). В отличие от изображений, которые получаются с помощью микроскопов других типов, изображение в стереомикроскопе является объемным и прямым. Эти особенности очень важны, потому что, работая со стереомикроскопом, объекты можно перемещать на предметном столике, а при необходимости даже обрабатывать теми или иными инструментами. Ясно, что такие операции были бы очень утомительны, если бы их пришлось проводить, наблюдая в окуляре не за прямым, а за перевернутым изображением.

Оптическая схема стереомикроскопа моделирует систему объемного зрения человека. Представим себе, что мы держим на небольшом расстоянии перед собой какой-то текст и наши глаза зафиксированы на какой-то точке. Тогда угол между направлениями от этой точки к каждому из глаз будет равен  $14^\circ$ . Каждый глаз воспринимает и передает в мозг свое собственное изображение, но в мозгу оба изображения складываются в единую объемную картину. Стереомикроскоп представляет собой по существу систему из двух микроскопов, направление оптических путей в которых составляет угол  $14^\circ$ . Подобная конструкция позволяет увеличить изображение исследуемого предмета и сохранить его привыч-

\*  $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ ;  $1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^3 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . — Прим. перев.

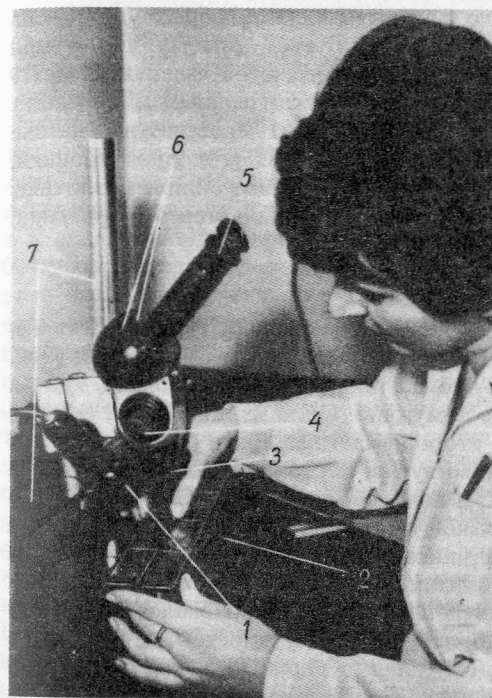


Рис. 2.10. Стереомикроскопический микроскоп. 1 — вращаемый осветитель; 2 — предметный столик; 3 — объектив; 4 — наводка на резкость; 5 — окулярные линзы; 6 — оборачивающие призмы; 7 — штатив.

ный для наблюдения облик. Благодаря встроенным в окуляр переводным призмам наблюдатель имеет возможность наблюдать прямое изображение предметов, рассматриваемых в стереомикроскоп.

Для создания объемных эффектов очень важно уметь использовать «игру» светотени. У обычного оптического микроскопа осветительное устройство дает почти параллельный поток лучей, которые направлены к объекту практически под прямым углом. Стереомикроскоп позволяет осветить объект с любой стороны. Тем самым удастся рассмотреть многие детали объекта, обычно скрытые в тени, и сохранить светотеневые эффекты.

У стереомикроскопа, как правило, нет сменных объективов, хотя увеличение можно постепенно изменять. Максимальное увеличение почти никогда не бывает больше 50-кратного, использовать более сильное увеличение нецелесообразно, потому что при этом начинает падать резкость



изображения. Однако для выявления судебных улик очень сильного увеличения и не требуется, потому что и при 50-кратном увеличении размер предметов увеличится от 10 мкм в натуре до 0,5 мм при рассмотрении в микроскопе. Такие размеры уже вполне различимы человеческим глазом. Сейчас мы приведем одну историю из уголовной хроники, которая дает представление о том, какое обилие различных «следов» удастся обнаружить с помощью стереомикроскопа.

### Побег назад

Однажды в кабинете дежурного Главного управления городской полиции в Будапеште раздался телефонный звонок. Очевидец сообщил, что на площадке перед домом, где он живет, подрались двое мужчин. Один из них упал и остался лежать на земле, а второй участник драки отполз в кусты. Уже через несколько минут на место происшествия прибыла патрульная машина, и полицейские увидели быстро убегающего мужчину в грязной майке. Патрульные видели, как он наткнулся на забор, ногой распахнул ржавые ворота, на которых кое-где сохранилась выцветшая краска, пересек улицу, перемахнул через изгородь, вскарабкался на кабину разбитого ЗИЛа, по ней на крышу киоска, который примыкал к жилому дому, и тут вдруг мужчина мгновенно исчез, словно испарился. Бросившиеся было за беглецом вернулись ни с чем. Пущенная по следу служебная собака вскоре привела к порогу квартиры того самого дома, к которому вплотную был пристроен киоск. Дверь открыл хозяин, на шум вышла его жена, и оба они в один голос начали уверять, что вот уже несколько часов, как они не выходили из дома. Полицейские не стали спорить, но попросили хозяина ненадолго проехать с ними в Главное управление городской полиции.

Труп другого участника драки нашли под кустом. Личность убитого удалось довольно легко установить. Он, как оказалось, работал на одном предприятии с задержанным человеком, отправленным в Главное управление полиции. Для опознания преступника очевидцу, позвонившему в полицию, показали несколько человек, среди которых был и задержанный. Свидетель сразу же опознал в задержанном участника драки. Это, однако, не означало, что сбор других доказательств по этому делу больше не требуется. Как подозреваемый в убийстве, так и убитый работали вместе, и

вполне естественно, что остатки веществ и материалов, изъятые из их одежды, по составу во многом совпадали. Но ведь подозреваемый в который раз повторял, что в день убийства он из дома не выходил. Для того чтобы проверить эти показания, эксперты приступили к исследованию ботинок и носков заподозренного. Согласно данным метеорологической службы, в городе долгое время не было осадков, а в день убийства был первый после засухи дождь. И на ботинках подозреваемого обнаружили комки грязи; уже сам этот факт опровергал его попытки доказать свою непричастность к убийству\*. Комки грязи, налипшие на ботинках, передали на экспертизу геологу. С помощью особого (петрографического) микроскопа эксперт разделил материал на отдельные фракции и определил их минералогический состав. Он установил, что комки грязи, прилипшие к ботинкам, по составу и содержанию отдельных фракций точно соответствуют образцам почв, отобранным на площадке перед домом, где произошло убийство. Далее, на ботинках были обнаружены также следы краски и ржавчины от ворот, которые беглец распахнул ударом ноги. Крошки этой же краски просыпались в ботинки и даже прилипли к носкам. Нашли на ботинках и следы краски от изгороди, через которую он перепрыгнул, и крошки от краски, отслоившейся от ступенек ЗИЛа. К подошве ботинок пристали крохотные обломки черепицы с крыши киоска. Такие же обломки были обнаружены в комочках грязи на маленьком пустыре вблизи жилого дома. Все это доказывало, что владелец этих ботинок в день убийства проделал тот же самый путь, что и убийца. Так была доказана ложность показаний подозреваемого. При разбирательстве в суде выводы экспертизы, фигурировавшие вместе с другими следственными документами, сыграли важную роль в доказательстве виновности обвиняемого.

## 2.2. Разноцветные «свидетели»

Вот что случилось однажды в начале 1973 г. Окончился рабочий день, и один из служащих отправился с работы домой. Хотя до дома он должен был добираться на поезде, в

\* Пока это может доказать только то, что подозреваемый выходил из дома в день убийства. — Прим. ред.

запасе у него было некоторое время и он особенно не торопился. В вагоне нашлось свободное место. Удобно устроившись в кресле, он уже через две минуты задремал, а когда проснулся, то понял, что только что проехал свою станцию. Выйдя на ближайшей станции, он выяснил, что ближайший поезд в обратную сторону пойдет только через час. Прикинув, что за это время он успеет дойти до дома пешком, решил так и поступить. Но вначале этот незадачливый пассажир завернул в станционный буфет, выпил там небольшой стакачик водки и только после этого зашагал по дороге, ведущей к дому. На этой дороге его и увидел водитель проезжавшей автомашины. Пешеход лежал чуть в стороне от проезжей части на краю канавы. В нем еще теплилась жизнь, но в сознание он так и не пришел. Какой-то мощный удар разрезал его шляпу, кожу на голове и пробил черепную коробку. Рана на голове, вероятно, была нанесена каким-то острым предметом, может быть, даже лезвием топора. Правда, следователи с трудом могли допустить, что убийца с топором в руках мог поджидать свою жертву именно в этом месте, ведь пешеход оказался на дороге чисто случайно. Вместе с тем полученная рана была нетипичной для травм, наносимых при дорожно-транспортных происшествиях. Тем не менее следователи решили проверить как предположение о том, что какой-то шофер совершил наезд и бросил жертву, так и версию о преднамеренном убийстве.

Вскрытие показало, что в области рассечения черепной коробки имеются следы темно-зеленой краски. Микроскопический анализ краски не прояснил никаких подробностей в обстоятельствах преступления. На основании данных по цвету и составу этой двухслойной краски нельзя было сделать вывод о том, попала ли она в рану в результате удара автомашиной или же проникла туда после удара топором. Такую же рану можно нанести и новеньким топором, только что приобретенным в магазине, и старым ржавым колуном. Не исключен был и еще один вариант. Краска перенесена на рану не топором, а иным режущим инструментом, который до этого испачкали краской, вогнав его в некое деревянное изделие, окрашенное в зеленый цвет. Но определенную помощь эксперты все-таки сумели оказать следователям даже после первого осмотра раны. По сохранившимся следам они изготовили модельный образец краски, которая должна была быть на поверхности предмета, совершившего смертельный удар.

Следователи напряженно работали. У всех людей из ближайшего окружения покойного пешехода они изыкали все колющие и имеющие хоть какое-то сходство с топорами предметы со следами зеленой краски. На некоторых топорах следов краски невооруженным глазом не было видно, но следователи надеялись отыскать их под оптическим микроскопом. Однако из лаборатории все эти топоры вскоре отправили обратно их владельцам. Ни на одном из них не было следов краски, сходной с искомой. Одновременно шла проверка путевых листов водителей местных грузовых автомобилей. Иногда у следователей возникало сомнение в том, где действительно находилась в ту роковую ночь данная машина, и тогда с ее бортов брали соскобы и отправляли в лабораторию для сравнительного исследования. Многие проверенные соскобы краски, на первый взгляд неотличимые от искомого образца, под микроскопом выглядели иначе, чем краска, проникшая в черепную коробку.

Наконец, в руках эксперта оказалась краска, однородная по виду с образцом сравнения. Обрадованный своей находкой, эксперт решил на месте внимательно осмотреть грузовик, с которого был взят образец краски. Прежде всего он осмотрел конструкции, выступающие за борта машины и, в частности, держатели брезентового тента, которым обтягивают кузов. Эти стальные стойки крепятся на нижней раме и поэтому как бы торчат по бокам грузовика. Со времени трагического инцидента прошло уже два месяца, но эксперт верил, что «немые свидетели» должны были сохраниться. И действительно, на одном из шурупов он заметил текстильные волокна, вероятно оторванные от шляпы. Конечно, проводя осмотр, эксперт еще не мог с абсолютной уверенностью говорить о том, что эти волокна попали на шурупы со шляпы покойного пешехода, но предчувствие такого разворота событий у него сложилось, и в соответствии с ним он и повел дальнейшее расследование. Если шляпу прорезала выступающая стойка, размышлял эксперт, значит, и в рану попали частички краски, отслоившиеся от этой стойки. Он очень тщательно отобрал с нее образцы краски и убедился в своей правоте. По всем характерным признакам краски, отобранная с поверхности шурупа и поблизости от него, точно соответствовала искомой. На судебном заседании были представлены неопровержимые доказательства того, что водитель грузовика видел идущего впереди человека, однако повел машину в опасной близости от него, и в



результате тот получил черепное повреждение от удара стальной стойкой.

Исследование красок является частью повседневной работы криминалистов, ведь нас окружает огромное количество окрашенных предметов. Металлические и деревянные изделия окрашивают либо для того, чтобы обеспечить их долговечность, либо в декоративных целях. Жидкая краска представляет собой многокомпонентную систему, в состав которой входят пленкообразователи, связующие вещества, наполнители, вещества, содержащие красители и добавки. Одни добавки улучшают способность краски закрепляться на поверхности окрашиваемых предметов, другие придают прочность окрашенному слою. Если красящее вещество растворяется в других компонентах данного лакокрасочного изделия, его называют красителем, если не растворяется — пигментом.

При изготовлении красок твердые компоненты измельчают до состояния мелкой пыли с частицами, имеющими диаметр меньше чем 1 мкм. Эта величина соответствует разрешающей способности оптического микроскопа. Подобные тонкодисперсные частицы смешивают с жидкими компонентами красок. Поэтому в высококачественных красках отдельные компоненты практически неразличимы в окуляр оптического микроскопа.

Краска, нанесенная на поверхность, покрывает ее сплошным слоем. В процессе высыхания краски на воздухе некоторые пленкообразователи окисляются, а другие компоненты, в основном синтетические смолы, вступают в химические реакции. В твердых лакокрасочных покрытиях поэтому, как правило, возникает множество химических связей, ориентированных друг к другу под разными углами, и создается сплошной трехмерный каркас атомов. При высыхании некоторых сортов красок система связей образуется путем соединения длинных нитевидных (цепочечных) молекул в продольном направлении. Важную роль при формировании твердого слоя играют условия испарения растворителя. Удаление молекул растворителя сопровождается необратимыми структурными изменениями, и поэтому затвердевший слой краски приобретает устойчивую трехмерную структуру, которую уже нельзя разрушить путем повторного добавления растворителя. Добавление растворителя приводит не к растворению затвердевшей краски, а лишь к набуханию ее отдельных слоев. Однако процессы структуро-

образования в лакокрасочном слое не прекращаются и после полного высыхания (затвердения) краски, что сопровождается возникновением полимерных молекул, между которыми остаются изолированные полости (пустоты).

Процессы перераспределения химических связей в лакокрасочном слое продолжают протекать по-разному в зависимости от того, находится ли окрашенная поверхность постоянно в закрытом помещении (под крышей) или же она подвергается воздействию атмосферных осадков и перепадов температуры. Хорошо известно, что кузов автомобиля, равномерно окрашенный на заводе, очень скоро приобретает неприглядный вид из-за потери однородности поверхностного покрытия, если одна часть машины будет находиться в основном под солнцем, а другая — в тени.

В заводских условиях перед окраской кузов прежде всего очищают, затем фосфатируют, т. е. покрывают тонким слоем фосфатов (в несколько микрон). Слой фосфатов служит основой для многослойного лакокрасочного покрытия. Затем на поверхность наносят грунтовку в один-два слоя; толщина слоя грунтового покрытия, отличающегося рыхлой структурой, равна 15–30 мкм. Основное покрытие наносят в несколько слоев, и его толщина составляет около 50 мкм. В конце концов на поверхность наносят слой светлого лака толщиной 10–20 мкм.

По каким же характерным признакам, располагая одним лишь кусочком кузова, можно установить марку автомобиля, а также деталь кузова, от которой так или иначе отделен этот кусочек? Опытный эксперт может выделить в любом обломке автомашины множество таких признаков. Эксперты располагают сведениями о том, какие сорта красок используют на тех или иных заводах, в какие цвета окрашиваются машины различных марок; как специалисты высокого класса они хорошо знакомы с технологическими характеристиками процессов окрашивания автомобилей. Представление о том, как выглядит в поперечном срезе слой заводского лакокрасочного покрытия легкового автомобиля «Лада-1200» песочного цвета, дает фотография на рис. 2.11.

Еще больше интересных сведений можно получить при исследовании перекрашенных автомобильных покрытий. Для исправления повреждений покрытия на поверхность наносят свежую краску, предварительно зачистив мелкие царапины и выровняв вмятины. Если возникает необходимость устранить царапины глубиной больше 1 мм, обычно



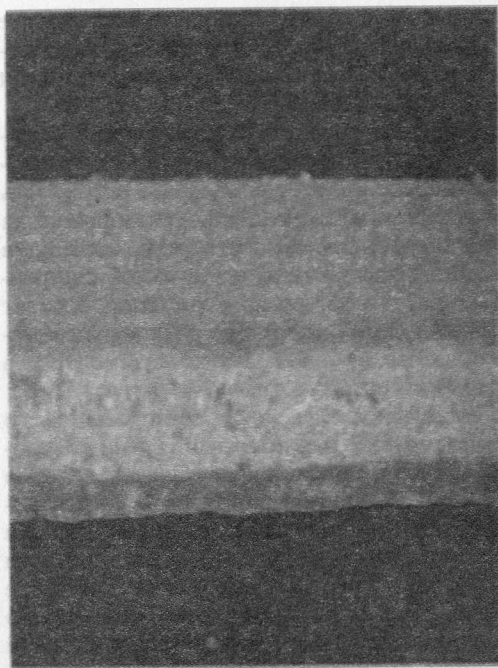


Рис. 2.11. Поперечный срез кусочка лакокрасочного покрытия с автомобиля «Лада». Красный и серый слои грунтового покрытия заметно отличаются от нескольких верхних слоев краски песочного цвета, которые можно различить между собой только очень натренированным глазом.

прибегают к помощи специалиста, который проводит многослойную покраску. Пример получающегося при этом слоя приведен на рис. 2.12. Небольшие вмятины вначале присыпают порошком затвердевшей краски, а при более мелких дефектах поверхности краску сразу наносят кисточкой. Для того чтобы ликвидировать небольшие неровности на поверхности автомобиля, ремонтируют не весь кузов, а только отдельные места. Как при таком ремонте могут распределяться слои лакокрасочного покрытия, видно на приведенной фотографии (рис. 2.13). Иную машину ремонтируют не один раз, и каждый раз после ремонта обновляют краску. В результате поверхность такого автомобиля или некоторых его частей бывает покрыта десятками слоев краски. На

рис. 2.14 приведена фотография среза лакокрасочного покрытия автомобиля, который перекрашивали «всего» пять раз и при этом не заботились о том, чтобы предварительно выровнять отдельные вмятины.

Если окраска автомобиля проведена с нарушением технологических условий, а это чаще всего случается не на заводе, а в небольших мастерских, на окрашенной поверхности появляются новые индивидуальные признаки. Даже непосвященный человек понимает, что на рис. 2.12 приведен пример очень продуманной, квалифицированной работы, а на рис. 2.14 — небрежно выполненной покраски. Среди индивидуальных признаков, помогающих идентифицировать автотранспортные средства, можно отметить следующие: откло-

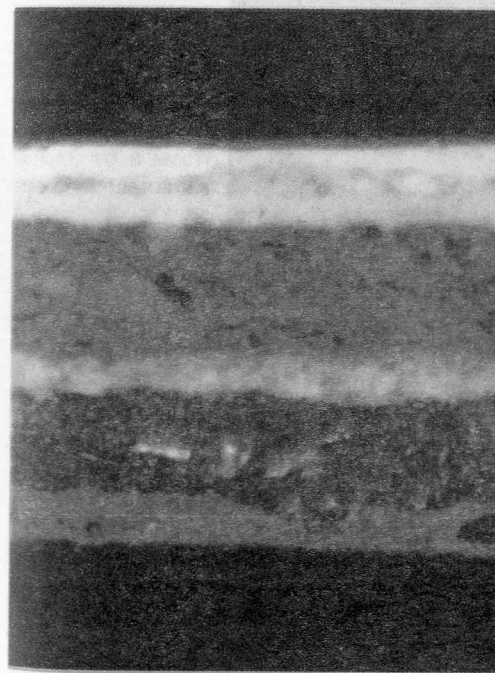


Рис. 2.12. Поперечный срез кусочка лакокрасочного покрытия при квалифицированной перекраске кузова автомобиля. Существенные неровности поверхности тщательно скрыты под многослойным покрытием. Видны слои — красной, серой, бежевой и снова красной красок. Верхняя белая краска нанесена в три слоя.

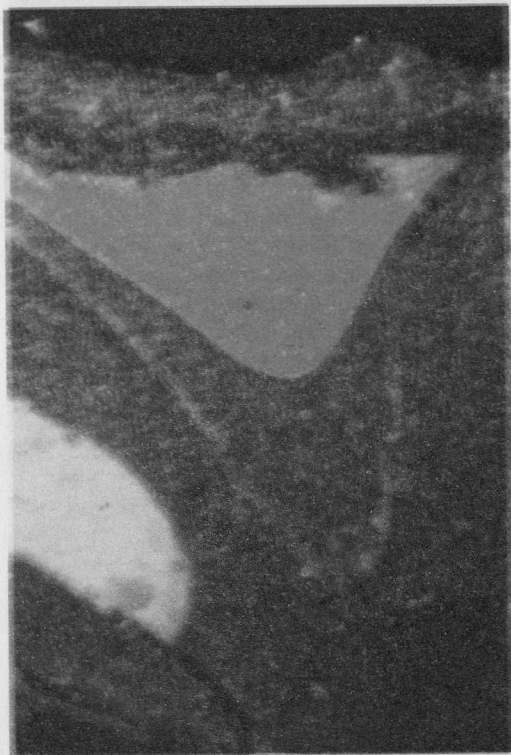


Рис. 2.13. Срез кусочка лакокрасочного покрытия с перекрашенного участка при небольшой площади перекрашиваемой поверхности. Слева внизу можно заметить на серой грунтовке остаточный фрагмент белого слоя, который внезапно прерывается. В этом месте произошло повреждение поверхности. Следующий, серый слой не сгладил неровности, под белой линией раздела нанесен мазок серой краски, который значительно уменьшил глубину вмятины. После этого «мастер» потерял терпение и залил вмятину красной краской. Два верхних слоя серой краски появились уже при следующей перекраске.

нение толщины окрашенного покрытия от принятого стандарта, отслаивание краски от недостаточно тщательно подготовленной поверхности, трещины внутри покрытия и, наконец, загрязнение окрашенного слоя следами краски от плохо очищенной поверхности. Часто случается так, что

краски нужного оттенка в продаже нет, и тогда владелец машины смешивает несколько эмалей, пока не получает подходящий оттенок. Однако приготовленная таким образом смесь никогда не бывает однородной, и, внимательно рассматривая слой такой «самодеятельной» краски, в нем всегда можно различить агломераты или разнородные частицы, окрашенные в самые разные цвета. На рис. 2.15 приведена фотография среза краски после четырехкратной перекраски лакокрасочного покрытия при использовании «зеленой» краски, изготовленной из нескольких компонентов. Видно, что при каждом перекрашивании (а всего их было четыре) к зеленой краске, изготовленной на заводе, добавляли, чтобы получить нужный оттенок, краски красного и желтого цветов. Индивидуальные признаки таких деталей автомобиля возникли в данном случае из-за ошибок в технологии покраски, поскольку добавленные цветные пигменты были плохо перемешаны с основой и обособились; кроме того, верхний слой покрытия был нанесен на не полностью просохший нижний слой.

Если какому-то автомобилю при аварии нанесено повреждение, то в месте столкновения от наружного окрашенного слоя отслаиваются частицы краски, одни из которых за-

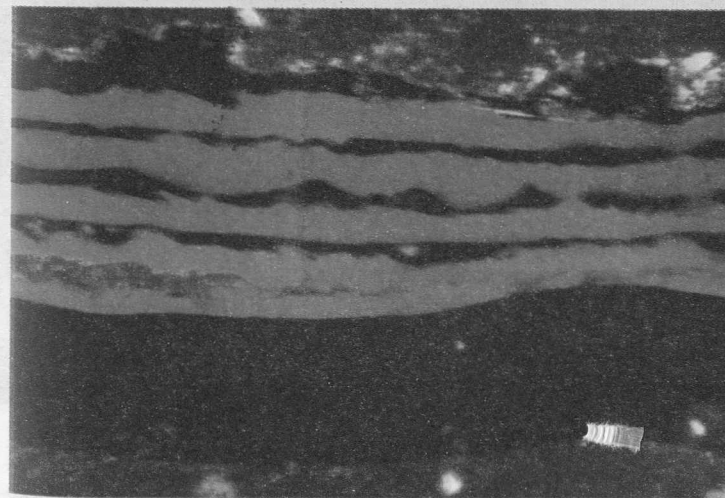


Рис. 2.14. Пример непродуктивной, неквалифицированной пятикратной перекраски поверхности.



метны невооруженным глазом, а другие различимы только под микроскопом. Множество таких частиц остается на месте происшествия, но одновременно они переносятся на остальных участников инцидента. Следы краски прилипают, например, на резиновые шины колес велосипеда, сбитого машиной (рис. 2.16), или же задерживаются на поверхности кузова другой машины. Кусочки отслоившейся краски могут оставаться и на одежде пострадавшего в дорожно-транспортном происшествии. Обнаружить такие следы могут только опытные эксперты. Исследование одежды или частей и деталей автомобиля проводят в лабораторных условиях, причем, для того чтобы обнаружить «немых свидетелей», приходится внимательно просматривать под микроскопом в прямом смысле каждый квадратный сантиметр поверхности. Впрочем, следователю приходится вести поиск и среди объектов, расположенных под открытым небом, не оставляя вниманием километровые столбы и придорожные деревья.

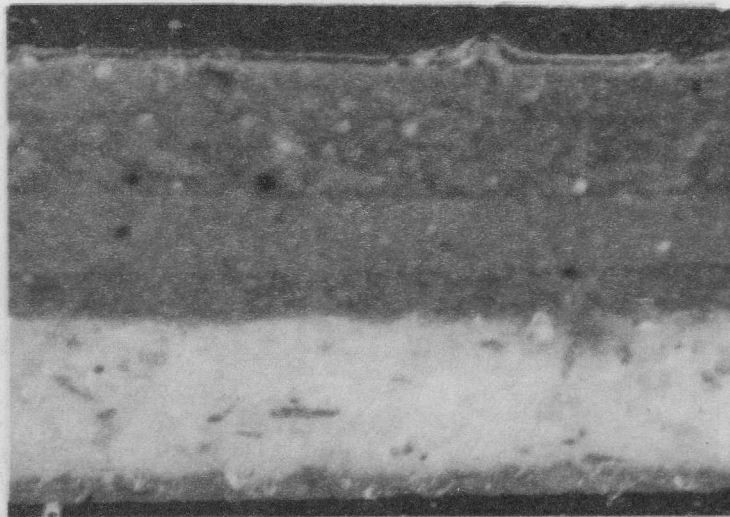


Рис. 2.15. Образец лакокрасочного покрытия с поверхности грузового автомобиля. На заводскую грунтовку, состоящую из красного и белого покрытий, нанесены четыре слоя краски, легко различимые на фотографии. На основном зеленом фоне — цвет, обычный для грузовиков, — заметны вкрапления красной и желтой красок.



Рис. 2.16. Следы желтой краски, оставленные на резиновой покрышке велосипеда автомашиной, совершившей наезд на велосипедиста.

### «Авторалли» на рыхлом снегу

Однажды очень молодой и, по-видимому, очень легкомысленный автогонщик торопился на соревнования и лихо мчался на своей автомашине; на шоссе лежал небольшой слой рыхлого снега. При очередном обгоне машину занесло, и она задела крыло чужой автомашины. Однако возбужденный ездой «с ветерком» (а может быть, и винными парами) наш водитель не посчитал нужным несколько сбавить скорость и уладить этот небольшой дорожный инцидент. Напротив, прибавив газу, он постарался уйти подальше от поврежденной машины. Вскоре от приподнятого настроения не осталось и следа, потому что на следующем же повороте его машина зацепила корпус такси. Правда, и на этот раз он не пожелал остановиться, но теперь ему не удалось уйти безнаказанно. В такси, которое он задел, не было пассажиров, и водитель решил догнать незадачливого спортсмена. Преследование продолжалось на пути в несколько километров. С оживленного шоссе машины свернули на узкую улицу, пересекающую рабочий поселок, и здесь-то торопли-





Рис. 2.17. Образец лакокрасочного покрытия (ЛКП) с крыла автомашины такси, окрашенного в зеленый цвет, со следами ЛКП машины, совершившей неправильный обгон. Мазок от пострадавшего такси находится в плоскости рисунка. Читатель видит в первую очередь отпечаток светлой грунтовки машины-нарушителя, сквозь грунтовку проступают отдельные красные пятна основной краски.

вый гонщик попал в ловушку. Стремясь сократить свой путь, он завернул в переулок, на выезде из которого, как оказалось, стояли два бетонных столба. Столбы отстояли друг от друга на таком расстоянии, что машина нашего «героя» хотя и смогла пройти между ними, но у нее оказались сильно поцарапанными оба крыла. Номерной знак машины, выигравшей эту «гонку», был так сильно забрызган грязью, что преследователю (водителю такси) удалось различить всего две цифры.

На первых порах следствие по делу располагало всего лишь этими двумя цифрами номерного знака; известна была также марка автомобиля-нарушителя. Но вскоре на помощь пришли эксперты, установившие порядок послойной окраски искомого автомобиля. Для этого они собрали следы краски, которая отслоилась от машины лихача при столкновении с двумя бетонными столбами и осталась в виде мазков на корпусе такси (рис. 2.17), а также корпусе первой пострадавшей машины. Круг поисков значительно сузился, и уже через две недели лихой автогонщик давал показания. Вначале он полностью отрицал, что по его вине могло произойти какое бы то ни было дорожное происшествие или что он мог принять участие в «гонке» с такси.

Эксперты продолжали работать. Дело в том, что чадолюбивый отец нашего «гонщика» полностью перекрасил его машину и явных следов повреждений на кузове машины не было заметно. Но богатый опыт подсказал одному из экспертов, на какой высоте от земли могло произойти

касание машин и какие части кузова при этом могли пострадать. Эксперт снова и снова осматривал все места, вызывающие подозрение. И вот под свежей краской левого заднего крыла он обнаружил следы той же краски, что осталась на корпусе первой поврежденной машины, а на правом переднем крыле заметил краску, оставившую мазки на корпусе такси. На обеих передних дверцах проступала краска, которой были выпачканы бетонные столбы. После того как эксперт обозначил места повреждений, самоуверенности у молодого гонщика заметно поубавилось, и он, не дожидаясь дальнейших вопросов, сам признался в обоих дорожных инцидентах.

Случай, о котором мы только что рассказали, помогает понять так называемый метод распознавания по «отпечаткам пальцев», который очень часто применяют в криминалистике при экспертизе различных объектов. Эксперт в этом случае не должен определять абсолютные характеристики данного объекта; требуется только дать ответ на вопрос, например, обладает ли данное вещество теми же характеристиками, что и краска машины, водитель которой подозревается в аварии. Применение этого метода на практике с целью сопоставления объектов требует чрезвычайной осторожности и глубоких профессиональных знаний, так как успешный результат здесь зависит от правильного выбора и оценки сравниваемых индивидуальных характеристик и методов анализа. Что же касается красок, то эксперту, который занимается образцами красок, необходимо не только уметь ориентироваться в соответствующих аналитических методиках и уметь выполнять анализ по выбранной методике, но и иметь достаточно обширные знания вообще о лакокрасочных покрытиях. В настоящее время нет ничего удивительного в том, что эксперт, вооруженный очень чувствительной аппаратурой, вполне может различить даже самые тонкие цветовые гаммы. В то же время интересно сравнить такие способности у разных людей с техническими возможностями. Нормальный человек с хорошим зрением способен различать до 7000 оттенков. Приблизительно таким же цветовым разрешением характеризуется спектрофотометр в видимой области спектра. Но натренированный глаз опытного эксперта может уловить почти 10 000 различных оттенков!

На первой стадии сравнительного исследования, проводимого методом распознавания по «отпечаткам пальцев», определяют характерные признаки интересующих объектов. Если

такие признаки находят и при сравнении двух объектов (обнаруживается совпадение признаков) исследуют и другие признаки сравниваемых объектов. Может случиться, что при более подробном исследовании расхождение между двумя объектами станет очевидным, и тогда необходимость в дальнейшей работе отпадает. Например, при просмотре двух окрашенных образцов в микроскопе с небольшим увеличением создалось впечатление, что они покрыты одной и той же краской. Однако при более сильном увеличении выяснилось, что в одном случае краска совершенно однородна, а в другом тот же самый травянисто-зеленый оттенок получен путем смешивания сине-зеленой и желтой красок. Дальнейшее определение состава красок на этих образцах проводить уже не пришлось, потому что выявленных различий было вполне достаточно для того, чтобы исключить принадлежность обоих образцов к одному и тому же покрытию.

Однако, как мы уже смогли заметить, возможен и такой случай, когда значительные различия между двумя объектами обнаруживаются уже при первичном осмотре, но все-таки приходится проводить более подробное исследование. Вот, например, при расследовании обстоятельств гибели пешехода от удара стальной стойкой эксперт правильно оценил, почему образцы краски, отобранные с кузова машины и краев травмы черепной коробки, друг от друга отличаются. По оценке специалистов, покраска автомобиля была проведена неравномерно с многочисленными отклонениями от технологических требований. В таких случаях надо сделать не один, а несколько соскобов и, исследуя текстуру покрытия, в конце концов установить место, откуда отделилась краска, фигурирующая в качестве вещественного доказательства. Наконец, возможна и такая ситуация, когда различия между искомым и проверяемым объектами обусловлены уже изменениями, возникающими в ходе самого преступления. Здесь уже приходится выяснять, в каких условиях был обнаружен объект, используемый в качестве вещественного доказательства, и какие из этих условий могли вызвать заметные изменения его свойств.

Попробуем проследить, например, как действует, специалист, прибывший для расследования наезда автомобиля на пешехода. Что он осматривает для того, чтобы собрать «следы» — микрочастицы веществ и материалов? Прежде всего он знакомится с описанием картины происшествия, где обязательно содержатся сведения о месте, времени и обсто-

ятельствах совершенной аварии, о характере травмы, нанесенной пешеходу, а также с данными об одежде, отправленной на экспертизу. Так, врач, осматривая пострадавшего, может заметить кровотокающую рану и обрезать рукав пальто, который мог бы задеть травмированный участок. Эксперт должен представлять себе характер травм, связанных с наездами, и затем уже по виду травмы определить, с каким наездом он имеет дело. При осмотре одежды он в первую очередь обращает внимание на те места, которые могли быть задеты транспортным средством. В результате наезда обычно ткань в этих местах рвется. Повреждение ткани необязательно связано с очевидным разрывом материала, иногда происходит надрыв текстильных волокон, а если одежда изготовлена из синтетического материала, то наблюдается оплавление волокон. Такие места, кроме того, бывают выпачканы краской.

### Безответственные «благодетели»

Если речь зашла о следах краски, стоит здесь рассказать о случае, который произошел однажды во время пасхальной недели в небольшом городке. Водитель легковой автомашины, очень медленно следовавшей по улице, вдруг заметил лежащего прямо на мостовой мужчину; водитель резко затормозил и вышел из машины. Тут же к нему подошел проезжавший мимо велосипедист. Вдвоем они нагнулись над незнакомцем и сразу поняли, что тот в праздники времени не терял, поскольку был мертвецки пьян. Решив, что в таком состоянии человек должен прежде всего отоспаться, они перетащили его в довольно глубокую придорожную канаву и с чувством исполненного долга разбежались.

А на следующий день ... из канавы извлекли труп. При вскрытии было установлено, что причина смерти — перелом затылочной кости черепа. Переломы такого типа очень часто возникают в следствие удара машины ниже центра тяжести человека, например удар бампера машины по ногам. Тогда тело пострадавшего нередко подбрасывается вверх и затылок повреждается при ударе о стекло или крышу автомобиля. Вызывало удивление, однако, что в данном случае врач, производивший вскрытие, не отметил повреждений на ногах, хотя на фоне темной одежды покойного отчетливо выделялись натеки белой краски. Следователь разыскал



сначала велосипедиста, а затем и шофера, машина которого, как оказалось, окрашена в белый цвет. Вполне логично было предположить, что водитель машины совершил наезд, а затем бросил свою жертву на произвол судьбы в канаву. Однако эта версия не подтвердилась. На пальто потерпевшего с помощью микроскопа никаких следов столкновения с движущимся автомобилем обнаружить не удалось, а под мазками краски просматривались совершенно неповрежденные волокна ткани. Далее, пятна краски были на пальто с поверхности, а в объем ткани краска не проникла. Отсюда эксперт сделал вывод, что к пальто пристала свежая краска, когда пострадавший прислонился к какому-то свежеекрашенному предмету. Но кузов автомобиля, водитель которого подозревался в наезде, был покрыт абсолютно затвердевшей и давно высохшей краской, и никаких повреждений не было. Значит, о наезде автомобиля на человека речи быть не могло.

Следователь ознакомился с мнением эксперта и согласился с показаниями велосипедиста и шофера, которые в один голос утверждали, что пострадавший оказался на мостовой не в результате наезда, а вследствие сильного опьянения. По-видимому, травма затылка произошла уже позднее, когда, желая найти для пьяного незнакомца удобное место, где бы он мог спокойно «отдохнуть», они оттащили его в глубокую яму и не заметили камня на дне.

### Дальнейшие «шаги» следствия

После того как все заметные натеки на одежде потерпевшего обнаружены и удалены с поверхности, одежду отправляют в «чистку», где из нее извлекают множество микрочастиц. Значительная часть таких частичек никак не может помочь в раскрытии преступления, но при внимательном осмотре и сортировке можно наткнуться и на такой материал, который мог попасть на одежду только от какого-то поврежденного окрашенного покрытия, скажем от краски, осыпавшейся от кузова автомашины, попавшей в аварию. От других «следов» эти частички отделяют, используя особые приемы; отслоившиеся окрашенные крупинки представляют огромный интерес для эксперта, так как в отличие от натеков они очень хорошо сохраняют структуру первичного лакокрасочного покрытия.

При исследовании остатков краски их прежде всего просматривают под стереомикроскопом и определяют цвет, число слоев, толщину и последовательность нанесения отдельных слоев. На основе этих наблюдений можно дать ответы на вопросы о том, была ли окраска поврежденного покрытия выполнена в заводских условиях, в какой цвет окрашен автомобиль, совершивший наезд, и, наконец, попытаться определить марку автомобиля. Если выясняется, что поврежденная поверхность уже побывала в перекраске, то при осмотре под микроскопом можно оценить, насколько квалифицированно был сделан ремонт. Иногда изучение с помощью стереомикроскопа не позволяет обнаружить различий между двумя образцами краски, один из которых взят с проверяемого автомобиля, а второй — «след» с места происшествия. Тогда образцы изучают в поле оптического микроскопа с более мощным, например 500-кратным, увеличением. Однако при таком сильном увеличении нельзя исследовать образцы красок, отскочивших от неоднородно окрашенной поверхности, потому что с увеличением изображения ухудшается глубина резкости. При рассмотрении отколовшихся кусочков краски под сильным увеличением видны лишь маловыразительные точки.

Для того чтобы выяснить свойства отдельных слоев краски и их очередность, поступим следующим образом. Поместим на предметный столик стереомикроскопа обломок многослойного покрытия и разрежем его поперек чередующихся слоев каким-нибудь очень острым предметом. Наклеим с помощью смолы один из этих кусочков на предметное стекло; путем механической обработки с помощью мелкозернистых шлифовальных инструментов изготовим из подготовленного образца очень тонкую прозрачную пластинку, так называемый шлиф. Поверхность такого шлифа можно изучать под микроскопом при любом увеличении; однако и тут возникает затруднение, связанное с тем, что падающий на гладкую окрашенную поверхность свет отражается от нее, как от зеркала, и при увеличении больше, чем 50-кратное, отраженный свет имеет настолько большую интенсивность, что ослепляет наблюдателя и глаз не видит не только мелких деталей объекта исследования, но не различает и цвета. Ситуация в этом случае напоминает ту, когда человек рассматривает картину, находящуюся под стеклом. Посетителям музеев приходится по несколько раз менять место наблюдения до тех пор, пока их глаза не



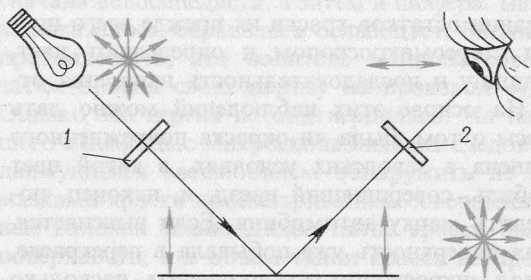


Рис. 2.18. Поглощение зеркально отраженных волн с помощью двух поляризаторов. Красными стрелками обозначены плоскости колебания световых волн.

увидят вместо отблесков от поверхности стекла произведение искусства.

Работая с микроскопом, мест наблюдения, конечно, изменить нельзя, но можно поставить на пути света особый фильтр. Речь идет вот о чем.

При зеркальном отражении света направления колебания световых волн не изменяются и в световом потоке, доходящем до наблюдателя, волны могут колебаться в самых различных плоскостях. Поставим теперь на пути светового потока поляроид (рис. 2.18) — оптическое приспособление, изготовленное из материала, который пропускает волны, колеблющиеся только в одной плоскости. Тогда и в световом потоке, падающем на образец, все колебания будут происходить в одной-единственной плоскости. В той же самой плоскости вначале будут колебаться и волны, зеркально отраженные от окрашенного образца. Однако вскоре поляризованный свет начнет взаимодействовать с материалом образца и в зеркально отраженном свете появятся волны, колеблющиеся в иных плоскостях, чем волны падающего света. Чем более неоднородна поверхность образца, тем больше различаются между собой положения плоскостей колебания в потоке отраженного света. В конце концов отраженный свет по своим свойствам приблизится к естественному, т. е. к неполяризованному, свету. Поместим на пути светового потока, отраженного от окрашенной поверхности, второй поляроид и расположим его так, чтобы он пропускал только световые волны с плоскостью колебаний, перпендикулярной плоскости колебаний светового потока, падающего

на образец после первого поляризатора. Второй поляроид устранил главную помеху наблюдению, поскольку отсекает поток зеркально отраженных световых волн, а в глаз попадут только те лучи, которые и создают изображение окрашенной поверхности.

Правда, в поляризованном свете существенно ослабляется общая интенсивность выходящего светового потока, потому что второй поляроид — это не только барьер на пути «ненужного», зеркально отраженного света, он отсекает и часть светового потока, который дает изображение поверхности. Этот дефект, однако, легко исправить, если работать при искусственном освещении с использованием мощного осветительного устройства. С помощью поляризационного микроскопа можно исследовать окрашенные поверхности при очень больших (вплоть до 500-кратных) увеличениях.

Что же дает исследование тонкого поперечного среза окрашенной поверхности в микроскопе с таким большим увеличением? Прежде всего можно определить число слоев, их последовательность, а кроме того, видно, каким способом\* проведена окраска автомобиля. Изучение шлифов позволяет выяснить, получен ли данный оттенок наложением готовой заводской краски, изготовленной на заводе, или же его добились, смешивая краски различного цвета в «домашних» условиях. Таким же образом можно выяснить, разбавляли ли краску перед употреблением, было ли перед окраской проработано старое покрытие или новый слой наносили на старый без всякой подготовки и, наконец, успели ли высохнуть нижние слои, прежде чем их покрыли свежей краской.

О том, как было создано лакокрасочное покрытие одного автомобиля, можно проследить по фотографии, приведенной на рис. 2.19. В нижней части фотографии видно, что из-под нижнего слоя песочного цвета кое-где проступают островки заводской белой краски, песочный цвет затем сменяется красным. Вероятно, решение перекрасить машину было принято после происшествия. На это указывают остатки старого двухслойного покрытия, затертые между песочным и первым красным слоями. После того как первый красный слой был нанесен, его покрыли краской песочного цвета. Но «свидетели» аварии — следы старой двухслойной краски — и здесь

\* Имеется в виду заводским способом или в кустарных условиях. — Прим. ред.

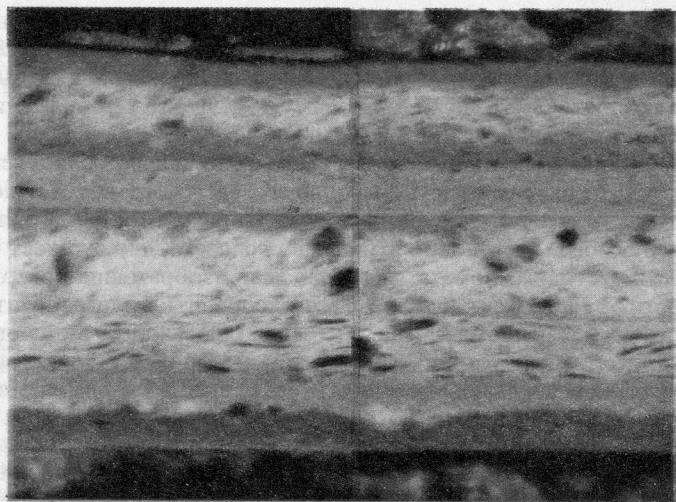


Рис. 2.19. Срезы двух обломков окрашенной поверхности. *Слева* — срез обломка, обнаруженного на одежде пострадавшего человека; *справа* — срез соскоба краски с машины, совершившей наезд. Чередование слоев и их цветность на обоих образцах повторяют друг друга.

видны довольно ясно. В конце концов это многослойное «украшение» завершает тонкое покрытие красного оттенка. Если бы не была заметна линия, проходящая поперек фотографии, можно было бы подумать, что перед нами образец одного кусочка краски. Однако на самом деле на фотографии совмещены два окрашенных куска: один был найден на месте происшествия, а второй взят с машины, совершившей наезд. Видно, что когда-то оба эти кусочка составляли единое целое. В распоряжении у следователя были и другие доказательства того, что оба образца принадлежали одному и тому же участку лакокрасочного покрытия автомобиля.

Если характерные признаки двух сравниваемых между собой образцов совпадают, их вновь начинают изучать под стереомикроскопом. На этой стадии эксперта интересуют свойства отдельных слоев, и он, вооружившись острым скальпелем, прямо под микроскопом разделяет образец на отдельные слои. Затем с помощью обычных методов ана-

лиза, например методом ИК-спектроскопии, определяется химический состав каждого слоя. Только после того, как расхождений и здесь обнаружить не удастся, можно уверенно утверждать, что в руках эксперта находятся два одинаковых образца.

В большинстве случаев, когда идентичность двух кусочков когда-то целого многослойного покрытия установлена точно, оснований сомневаться в достоверности такого вывода нет. Однако, если оба образца откололись от поверхности, покрытой лишь однажды заводской краской, к заключению об идентичности надо подходить очень осторожно и постараться найти какие-либо дополнительные характеристики сопоставляемых образцов. Нельзя забывать, что в транспортных потоках, например, такой страны, как Венгрия, одновременно движутся тысячи одинаково окрашенных автомобилей. Правда, эксперты уверены в том, что при расследовании аварии им не придется осматривать ни тысячи, ни даже сотни машин. Вероятность того, что в момент несчастного случая вблизи от места происшествия окажется сразу несколько машин-близнецов (а тем более тысяча!), ничтожна. К тому же каждый владелец машины постарается затем по-своему отремонтировать поврежденное место. И наконец, когда на одежде пострадавшего эксперт находит частицы краски, он знает, что как раз этих кусочков и не хватает на каком-то участке окрашенной поверхности машины, попавшей в аварию.

Изучение следов (кусочков) краски играет важную роль и при расследовании краж со взломом. При вторжении в помещение грабитель волей-неволей касается окрашенных предметов, он взламывает окна или двери, и при этом частички краски прилипают к орудиям преступления и попадают на его одежду.

Однажды лаборатория Скотленд-Ярда провела интересное исследование. Сотрудники лаборатории обработали 100 предметов одежды, сданных в чистку; усилия были направлены на извлечение оттуда микрочастиц, т. е. следов различных метериалов, в частности кусочков краски. Такие загрязнения удалось найти в 97 предметах одежды, в среднем в каждом предмете содержались частицы краски 11 различных типов; и по извлеченным частицам можно было восстановить характер окружения владельца одежды. А у одного грабителя из ткани пиджака удалось извлечь более 1000 кусочков краски 200 различных сортов. Поскольку проводив-



шим эту экспертизу было ясно, что все эти находки попали в свое время на пиджак с окрашенных предметов, либо поврежденных при взломе, либо разрушенных временем, родилась идея рассортировать кусочки краски на отдельные образцы. Так была составлена своеобразная «картотека красок», поопавшись в которой можно было разобраться не только в последних, но и в давно совершенных ограблениях. Этот способ реконструкции картины преступления оказался очень эффективным; его успешно применяют сотрудники правоохранительных органов во многих странах.

Любой опытный эксперт может рассказать множество историй из своей практической работы, в которых ключ к разгадке преступлений был найден только благодаря тому, что микрочастицы («следы» или кусочки краски и других материалов) очень легко прилипают к самым разным предметам. Развязка таких историй почти всегда одинакова. Несмотря на скудность вещественных доказательств эксперт в конце концов все же обнаруживает «следы» преступления. Вот, например, как закончилось дело о розыске одного бывшего полицейского, который стал грабителем после отчисления из школы полиции. При планировании налетов он щедро делился своими профессиональными знаниями. В частности, за время учебы он хорошо усвоил приемы, с помощью которых эксперты при осмотре одежды изымают вещественные доказательства. Увидев однажды полицейского на пороге своего дома, преступник со злорадной ухмылкой спокойно предоставил в его распоряжение свою только что вычищенную одежду. Вскоре, однако, ухмылка сползла с его лица. Он понял, что несмотря на тщательную обработку на одежде остались полностью изобличающие его следы краски.

## 2.3. Показания «дают» волокна

Автомашина с деньгами, предназначенными для выдачи зарплаты служащим одного стокового завода, медленно двигалась по мосту. Вдруг путь ей преградил полицейский «Мерседес». Остановка; инкассаторы сохраняют спокойствие, они не видели ничего страшного в том, что к ним приближаются сотрудники полиции. Но это оказались грабители. За считанные минуты бандиты в полицейской форме быстро перекидали мешки с деньгами в свой «Мерседес». На

этой, как потом оказалось, накануне угнанной машине преступники примчались в ближайший ресторан, с размахом отметили там удачно проведенную операцию, а затем, бросив «Мерседес», прихватили деньги и исчезли. Опытные налетчики действовали в перчатках и даже в ресторане не оставили никаких отпечатков пальцев. Микрочастицы, пригодные для идентификации личностей преступников, можно было найти только в брошенном «Мерседесе».

Долгое время поиск был безуспешным: на чехлах сидений можно было обнаружить лишь маловыразительные текстильные волокна. Но однажды следователь обратил внимание на одно волокно из черной хлопчатобумажной ткани, прочно склеившееся с обрывком синей синтетической пленки. Волокно не случайно попало на поверхность пленки. В такой комбинации эти материалы использовались при изготовлении искусственной кожи. Инкассаторы единодушно показали, что один из грабителей был одет в синий пиджак из натуральной или синтетической кожи. Когда в поле зрения полицейских попало несколько подозрительных людей, они прежде всего усиленно искали владельца синего кожаного пиджака. Вскоре при обыске на квартире у одного из подозреваемых в ограблении такой пиджак был обнаружен. Он был изрядно поношен и местами сильно потерт. Естественно, после того как грабитель провел некоторое время в кресле автомобиля, на чехле остались «немые свидетели» — волокна. Далее выяснилось, что материал, из которого был сшит пиджак подозреваемого по всем признакам соответствовал волокнам, найденным на чехле сидения автомобиля. А вскоре и сам подозреваемый сознался в совершенном преступлении и выдал сообщников.

Мы уже говорили, в жизни нам часто приходится касаться окрашенных предметов. Но еще чаще мы имеем дело с текстильными материалами и в первую очередь с одеждой. На самой ранней стадии развития человек обходился шкурами животных. Первые изделия, которые можно отнести к текстильным, изготавливались из шерсти животных или льна очень давно, например в Древнем Китае и Египте. Изделия из хлопка имеют не такую древнюю историю. В Европу хлопок попал из Египта только в средние века. Коноплю завезли в Европу из Индии лишь в прошлом веке. Шелк стал известен в Китае еще в начале III тысячелетия до нашей эры, но долгое время секрет выделывания шелковой нити оставался тайной, а на экспорт шелковых изделий был



наложен строгий запрет. Предшественником современных синтетических тканей стала нитроцеллюлоза, освоенная промышленностью еще в конце прошлого века. Однако одежда, полностью изготовленная из искусственного волокна, поступила в продажу только в 1927 г. после того, как был налажен выпуск изделий из нейлона. В середине нашего столетия произошел стремительный рост производства синтетических тканей. Сегодня нам совершенно ясно, что все эти материалы нельзя исследовать, как в прежние времена, визуально или на ощупь. Для того, чтобы установить четкую групповую принадлежность волокон, необходимо широко использовать новейшие микроскопические методы и современные методы анализа.

Нитки, хлопчатобумажные и другие виды пряжи производят путем скручивания, или, иначе говоря, прядения, так называемых первичных волокон, поперечное сечение которых составляет 10–50 мкм. По мере того как текстильные изделия изнашиваются, первичные волокна отделяются от основы, выпадают и пристаивают к поверхности различных предметов. Человек проводит какое-то время, сидя на стуле, а в результате первичные волокна с материала его одежды переносятся на обивку стула, а волокна с обивки стула — на одежду сидящего. Едем ли мы в автобусе или в поезде, движемся ли в многолюдной толпе, к нам на одежду попадают тысячи первичных волокон. В результате поступления такого огромного числа «следов» на поверхность любого предмета одежды там образуется набор волокон, характеристики которых дают довольно четкое представление о людях и предметах, находящихся в непосредственном окружении данного человека.

### Убийцу «выдает» носовой платок

Однажды утром постоянные посетители деревенского кабачка безуспешно пытались достучаться в дверь, которую, вопреки давней традиции, гостеприимная пожилая хозяйка все никак не открывала. Ранние гости не хотели примириться с тем, что дверь так и остается запертой, потому что это было единственное место во всей деревне, где крепкие напитки отпускались в столь раннее время. Самые упорные клиенты продолжали стучаться, затем они перешли к более решительным действиям и, взломав дверь, протиснулись в

**Таблица. Перечень микрочастиц синтетических волокон и других материалов, обнаруженных на носовом платке, изъятом из одежды деревенского ремесленника**

Вид микрочастиц	Количество частиц
Крупинки синтетического материала красного цвета	27
Крупинки синтетического материала желтого цвета	9
Волокна набивного хлопка коричневого, красного и синего цветов	12
Волокна полиакрилонитрила толщиной 10 мкм синего цвета	6
Волокна полиакрилонитрила толщиной 24 мкм синего цвета	18
Волокна набивного полиакрилонитрила синего и белого цветов	5
Поливинилацетатные волокна бордового цвета	10
Шерстяные волокна коричневого цвета	254
Шерстяные волокна бежевого цвета	33
Шерстяные волокна лилового цвета	54
Шерстяные волокна белого цвета	13
Вискозные волокна желтого цвета	3
Вискозные волокна розового цвета	11
Найлоновые нити бежевого цвета	11
Найлоновые нити голубого цвета	5
Найлоновые нити набивной ткани, окрашенной в голубые, желтые, красные и черные цвета	3
Найлоновые нити набивной ткани, окрашенной в голубые, красные и черные цвета	7
Частички бумаги темно-синего цвета	4
Пылинки табака	25
Кристаллики поваренной соли	7
Кристаллики сахара	3
Осколки стекла	2
Древесные опилки	4
Кварцевая крошка	43
Частички алюминия	3
Частички растительного происхождения	12
Частички черного синтетического материала	1

помещение трактира. То, что они увидели, потрясло даже людей с крепкими нервами: хозяйка лежала на полу в луже застывшей крови.

Перед следователем стояла очень трудная задача, поскольку трактир был излюбленным местом времяпровождения

ния едва ли не всей мужской части деревни и, кроме того, ни для кого не было секретом, что в доме было много денег.

Осмотр места преступления привел к выводу, что преступник хорошо ориентировался в доме. В таких случаях признаки пересечения следов не имеют никакой доказательной ценности, потому что взаимный перенос микроостатков веществ и материалов происходит и при обычном каждодневном общении знакомых. Необходимо было разыскать такие следы, которые могли бы принадлежать одному-единственному человеку, совершившему это злодеяние. Особый интерес представляла бы, например, находка какого-то предмета, оставленного на месте преступления. При этом речь идет о предмете, которого раньше на этом месте никто не видел.

В помещении трактира были найдены два носовых платка, перепачканных кровью. На одном из них эксперты насчитали текстильные первичные волокна почти 200 типов, а также множество мелких древесных волокон. На другом платке следы были более разнообразны: пятьсот различных текстильных волокон, частички синей бумаги и тридцать шесть мелких цветных крупинок синтетического материала (см. табл.). Удалось установить, что текстильные волокна на первом платке принадлежат к той же самой группе волокон, из которых изготовлена одежда потерпевшей, а древесные волокна по составу однородны с собранными опилками дров, которыми топили печи в доме. При осмотре одежды убитой эксперт нашел в ее кармане еще один носовой платок, бывший в длительном употреблении. Исследования показали, что на его поверхности находятся практически те же текстильные и древесные волокна, что и на первом носовом платке. Стало ясно, что по всем признакам первый носовой платок должен был принадлежать хозяйке, убитой в трактире.

Второй платок, как выяснилось, был испачкан кровью убитой хозяйки, но на нем встречались первичные волокна и другие остатки, которые по многим характерным признакам отличались от волокон, найденных в вещах покойной. Возникло предположение, что этим платком пользовался убийца. В основном микрочастицы, обнаруженные на этом платке, представляли собой цветные пластмассовые крупинки (рис. 2.20). Подозрение пало на одного кустика, занятого переработкой синтетических материалов. При осмотре одежды подозреваемого было обнаружено, что первичные воло-

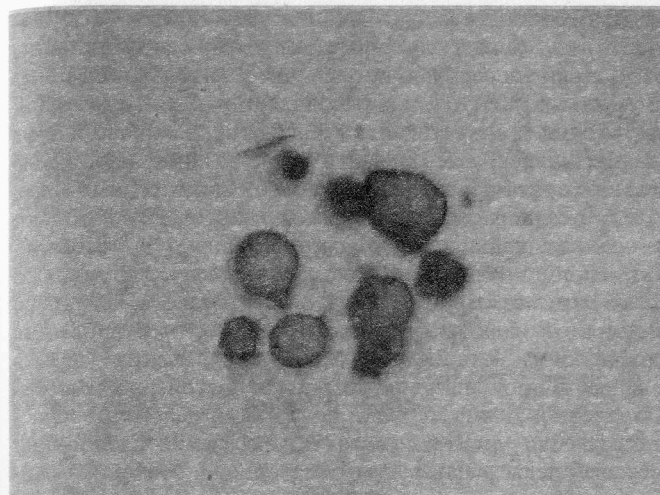


Рис. 2.20. Крупинки цветного синтетического материала, обнаруженные в носовом платке кустика, перерабатывающего синтетические материалы.

на, найденные на втором платке, встречаются на многих предметах его одежды; там же есть и разноцветные пластмассовые крупинки, впервые попавшие в поле зрения экспертов при исследовании второго платка. Облегчило поиск и еще одно немаловажное обстоятельство. Синтетический материал, из которого состояли обнаруженные крупинки, в этой местности имелся только в этой мастерской, и до момента совершения преступления мало кто из жителей деревни держал его в руках.

На основе всех этих данных эксперты пришли к единому выводу о том, что второй платок принадлежит именно подозреваемому, который позднее и признался в совершенном убийстве.

Подобные дела нередки в работе следователя, хотя последний пример по-своему уникален. Ведь преступление, о котором шла речь, удалось быстро раскрыть, потому что и жертва, и преступник пользовались давно нестиранными носовыми платками и за длительное время пользования эти платки успели пребывать во многих карманах их одежды.

Текстильные материалы по праву считаются товарами



массового производства, так как выпуск тканых материалов достигает десятки тысяч метров, а пряжи — миллионы метров. Большими сериями производят и автомобили, однако фрагменты (кусочки) лакокрасочных покрытий идентифицировать труднее, чем волокна тканей. Так, если машина не подвергалась перекраске, выявить какие-то индивидуальные характерные признаки ее покрытия очень сложно, тем более, что краска отслаивается с поверхности автомобиля только после того, как он попадает в аварию. Однако от текстильных материалов первичные волокна начинают отделяться со временем даже сами по себе, т.е. без всякого внешнего воздействия эти изделия оставляют «следы», пригодные для идентификации. Чем больше первичных волокон удастся найти на месте происшествия, тем более достоверно экспертное заключение. Доказательная сила таких находок возрастает также, если установлен факт пересечения следов или обнаружены следы очень редкого материала. Материал считается редким, когда он выпускается в количестве нескольких сотен, но не свыше тысячи метров или когда на нем сохраняется какая-то фабричная отметка либо брак. В частности, при производстве синтетических волокон довольно часто вертено, вытягивающее нить, изнашивается или разрушается, и тогда на поверхности волокна можно заметить характерные следы этих дефектов.

Собрать вещественные доказательства значительно легче, если на месте происшествия заметны следы сильного удара: текстильные волокна и обрывки материалов, прилипшие к различным предметам. Вспомним эпизод, когда удар металлической стойки грузовой машины оказался роковым для прохожего. При ударе стойка вначале пробила шляпу пострадавшего, и волокна этой шляпы, захваченные стойкой, сохранились на головке болта. В данном случае установлен факт перенесения обрывков волокон со шляпы на поверхность стойки и доказано пересечение следов, поскольку в месте перелома черепа были найдены мазки краски, отслоившиеся от поверхности грузовика.

Каким способом эксперту удастся отыскать первичные текстильные волокна на месте происшествия? Прежде всего он при ярком освещении внимательно осматривает поверхность, на которой, по его предположению, могут находиться текстильные волокна. Несмотря на то что первичные волокна очень малы, при соответствующем освещении их можно заметить невооруженным глазом, потому что их длина

обычно достигает нескольких сантиметров. После визуального осмотра найденные волокна исследуют с помощью стереомикроскопа, а затем поиск переносят на одежду или другие предметы. Все они проходят «чистку», и собранную «грязь» тщательно сортируют под микроскопом, разделяя ее на отдельные группы по цвету, свойствам исходного материала и толщине поперечного среза. При микроскопическом исследовании первичные волокна естественного происхождения разбивают на более мелкие группы по особенностям формы и поверхности, но определение состава синтетических материалов — задача следующей стадии экспертизы. Важную информацию дает микроскопический анализ прозрачных шлифов, в которых видны поперечные сечения первичных волокон.

Если эксперт имеет дело с первичными волокнами длиной больше, чем 1–2 мм, он считает, что в его распоряжении находится достаточно много материала для того, чтобы взять пробу волокна на анализ и применить так называемые разрушающие методы анализа, например выяснить устойчивость волокна к действию различных растворителей. При этом удастся проследить, в какой среде волокно обесцвечивается, остается ли материал волокна под действием растворителей без изменения или подвергается разрушению или растворению. Целью подобных опытов является получение лишь сравнительных характеристик волокон различных типов. Эксперта меньше всего интересуют абсолютные значения растворимости, и он не стремится определить, например, за какой промежуток времени испытуемое волокно растворится в бензоле, ему надо прежде всего ответить на вопрос, одинаково ли бензол действует на волокна, взятые из двух различных мест.

Много интересных данных о текстильных материалах получают при микроскопическом исследовании на предметном столике с обогревом. Волокна помещают на предметный столик, снабженный устройством для регулирования скорости нагревания, и начинают повышать температуру; через окуляр микроскопа наблюдают за изменением состояния волокон и отмечают, при какой температуре они начинают уменьшаться в объеме, плавиться или обугливаться. В целом ряде случаев высокотемпературные превращения волокон происходят без плавления. Для того чтобы охарактеризовать исследуемое вещество, необходимо узнать, каким превращениям оно подвергается при нагревании, и опреде-



лить температуру этих превращений.

Применение ИК-спектроскопии позволяет одновременно определить состав красителя и волокна. Если в распоряжении эксперта находятся волокна длиной в несколько миллиметров, у него есть возможность выяснить, в какой среде исчезает окраска волокна, и выполнить еще целый ряд конкретных анализов. В настоящее время известно очень много методов сравнительного исследования волокон, в особенности волокон текстильных материалов.

### Волокна «помогают» разыскать насильника

Это случилось в одном небольшом городке в 1976 г. На площадке перед входом в квартиру была обнаружена убитая 66-летняя женщина. Вскрытие показало, что смерть наступила от удушения, однако перед смертью жертва была жестоко избита и изнасилована. На потерпевшей были следующие предметы одежды: желтые панталоны из вискозного шелка, пестрая бирюзово-лиловая шелковая комбинация, домашняя блузка из материала с сочетаниями желтого и голубого цветов, банный халат из хлопчатобумажного махрового материала бордово-зеленой расцветки, в кармане был желто-зеленый носовой платок.

Происшествие сильно всполошило город. Беспокойство усилилось, когда стало известно, что таким же нападениям, правда без смертельного исхода, подвергся еще ряд пожилых женщин. Из показаний потерпевших вырисовывался портрет преступника. Вскоре в поле зрения полиции попал 22-летний парень, имевший судимость. Парня этого знали как завсегдатая всех городских питейных заведений. Приметы, сообщенные в свидетельских показаниях, соответствовали его внешности, но для того, чтобы взять подозреваемого под стражу, требовались более веские (прямые) доказательства его вины. На предварительных допросах он вначале все отрицал, затем неожиданно сознался в преступлении, но вслед за этим отказался от своих прежних показаний.

Пришлось обследовать весь гардероб задержанного. На подкладке коричневого пальто из искусственной кожи были найдены пятна крови, принадлежащие, как выяснилось, не владельцу пальто, а жертве. На том же пальто эксперт-химик нашел необычные первичные волокна. Изучив особенности этих волокон, эксперты изыали из гардероба еще два пред-

мета: пуловер в черно-белую клетку и синие кальсоны из смесовой ткани (шерсть с синтетикой). На поверхности всех этих трех предметов одежды удалось обнаружить разноцветные первичные волокна, связанные своим происхождением с одеждой погибшей.

В свою очередь на одежде погибшей были обнаружены первичные волокна, которые, судя по цвету и другим особенностям, относились к материалам одежды лица, подозреваемого в убийстве. Таким образом, несмотря на то что убийца и его жертва носили одежду, выпущенную для массовой продажи, и такой одеждой могло пользоваться множество людей, взаимный перенос частиц одной ткани на другую дал основание доказать наличие прямого контакта между предметами одежды обоих действующих лиц преступления. После того как было установлено, что ни убийца, ни его жертва до момента совершения преступления никогда друг с другом не встречались, суд в своем решении руководствовался заключением экспертизы.

### Растровый электронный микроскоп

При исследовании синтетических волокон очень важно выяснить их морфологические характеристики, и для этого используют данные, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Известно, что пучок электронов, так же как и поток света, в одних случаях проявляет свойства дискретных частиц, а в других — волновые свойства. Эти особенности лежат в основе получения изображения с помощью электронного микроскопа. Длина волны электронного пучка, который перемещается под действием электрических и магнитных полей, зависит только от энергии электронов. Чем выше эта энергия, тем меньше длина волны. У электронов, ускоряемых полем с напряжением 60 000 В, длина волны составляет 0,005 нм. Как и световые оптические приборы, электронные микроскопы позволяют «видеть» (т.е. разрешать) объекты, находящиеся друг от друга на расстоянии порядка половины длины волны. Однако на практике трудноустраняемые дефекты электронных микроскопов ограничивают предельное разрешение: разрешаются точки, отстоящие друг от друга на расстояние в несколько десятых нанометра. Это почти в 1000 раз лучше предельного разрешения оптического микроскопа.

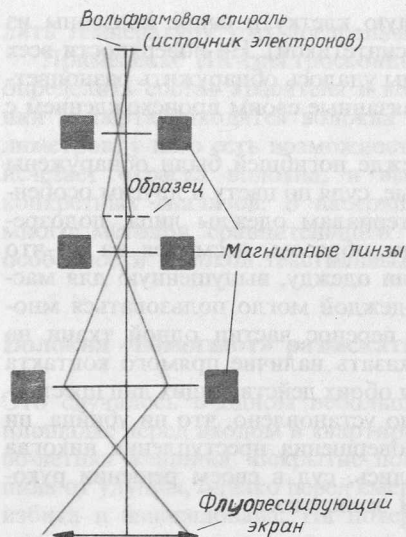


Рис. 2.21. Принципиальная схема электронного микроскопа.

В электронном микроскопе (рис. 2.21) источником электронов служит раскаленная вольфрамовая спираль. Испускаемые электроны ускоряются в электрическом поле при наложении напряжения в несколько десятков тысяч вольт. Роль, которую в световом оптическом микроскопе играют оптические линзы, у электронных микроскопов выполняют электростатические или магнитные поля. И в оптическом, и в электронном микроскопе изображение формируется в соответствии с законами геометрической оптики, однако в отличие от светового излучения, распространяющегося прямолинейно, пучок электронов перемещается в поле по спирали. Траектория движения электрона резко изменится, если на своем пути эта частица столкнется с газообразными атомами и молекулами. Поэтому, прежде чем начинать работу, надо добиться, чтобы пространство внутри микроскопа не содержало ни воздуха, ни других газов. С этой целью в микроскопе создается разрежение (давление  $< 10^{-7} - 10^{-8}$  атм), и в дальнейшем вся работа ведется в условиях так называемого глубокого вакуума.

Электронно-микроскопическое изображение создается потоком электронов, невидимых для человеческого глаза, и поэтому его нельзя воспринимать визуально. Чтобы полу-

ченное изображение сделать видимым для глаза, пучок электронов подают на специальные экраны, покрытые светящимися составами.

Особенности строения поверхности различных объектов чаще всего исследуют с помощью растрового электронного

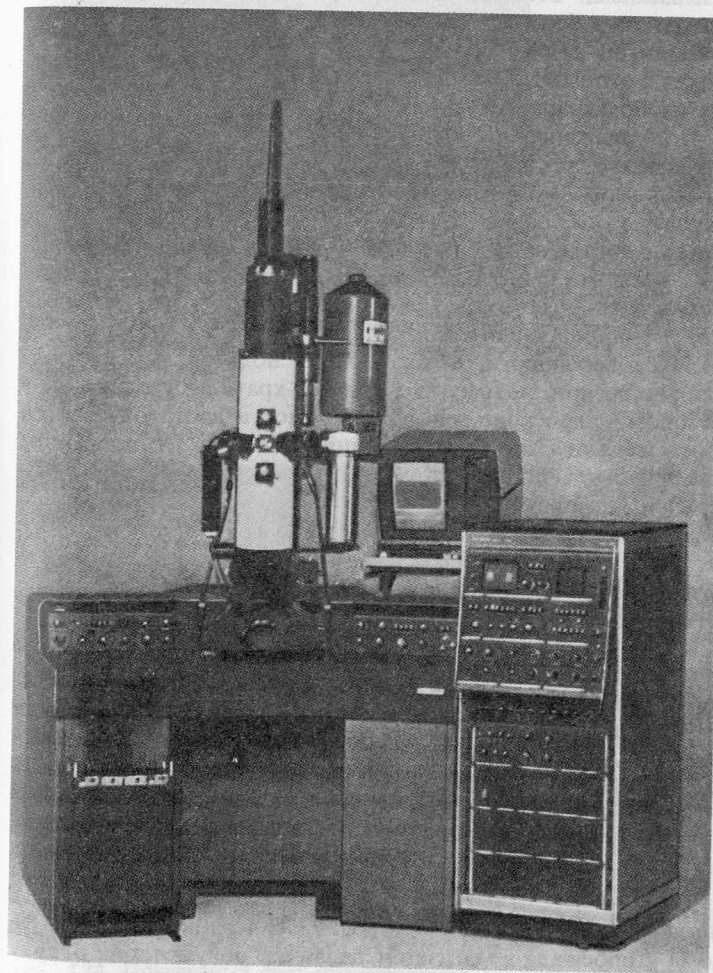


Рис. 2.22. Внешний вид растрового электронного микроскопа.



микроскопа (рис. 2.22). В этом микроскопе на объект падает очень тонкий пучок электронов. Такой пучок с помощью специальных полей отклоняется, последовательно («по строчкам») «обегает» все точки объекта и формирует изображение поверхности. Однако изображение создается не электронным пучком, который падает на образец, а так называемыми вторичными электронами; последние выбиваются из образца электронным «лучом», улавливаются приемником-коллектором и преобразуются в электрический сигнал, который затем усиливается и используется для создания изображения уже на экране.

По сравнению с оптическим растровый электронный микроскоп отличается не только более высокой разрешающей способностью, но и значительно лучшей глубиной резкости. Предположим, например, что на какой-то поверхности отдельные детали вполне различимы при 500-кратном увеличении. Если эта поверхность совершенно ровная, ее можно исследовать с помощью светового микроскопа, который дает большие увеличения. Однако, если на поверхности имеются неровности, необходимо использовать электронный микроскоп, потому что при 500-кратном увеличении в световом микроскопе рельеф поверхности достаточно четко прослеживается на глубину лишь 1–2 мкм от плоскости поверхности. Поэтому, наблюдая поверхность обрывков первичных волокон с сечением 20–30 мкм в оптическом микроскопе, можно различить только наиболее крупные детали, а многие особенности морфологии останутся неразличимыми. В электронном микроскопе мы увидим очень четкое объемное изображение такого волокна, и его поперечный срез можно исследовать очень подробно. На рис. 2.23–2.28 показаны полученные с помощью растрового электронного микроскопа снимки синтетических волокон одинакового состава, но с различной формой поперечного сечения. Каждое волокно показано как в продольном, так и в поперечном срезе.

### «Восьмёрка» разоблачает убийцу

В один из майских дней 1974 г. второклассница Н. вышла из дома и побежала в магазин. Сделав все покупки, она отправилась домой, но до квартиры не дошла. Обеспокоенные родители вначале сами бросились на розыски ребенка, но

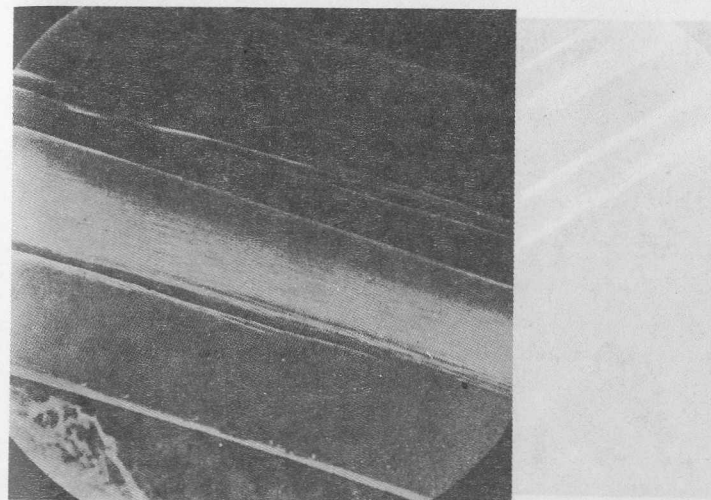


Рис. 2.23. Продольный срез поверхности синтетического волокна с трехлучевой формой сечения в растровом электронном микроскопе. Увеличение  $\times 540$ .

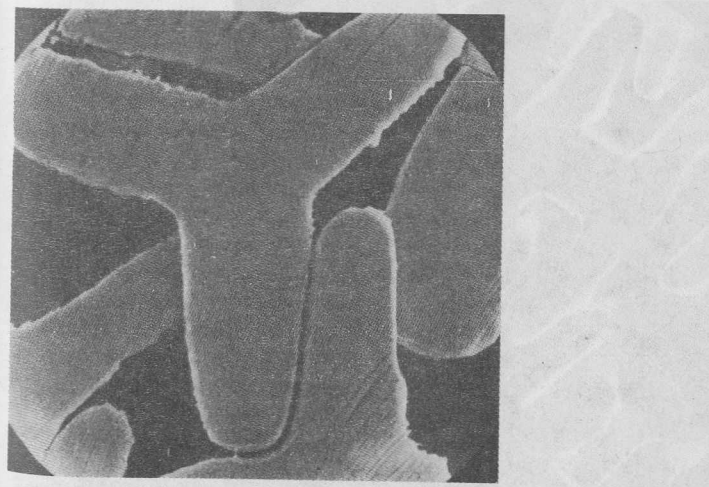


Рис. 2.24. Поперечный срез синтетического волокна с трехлучевой формой сечения. Увеличение  $\times 540$ .



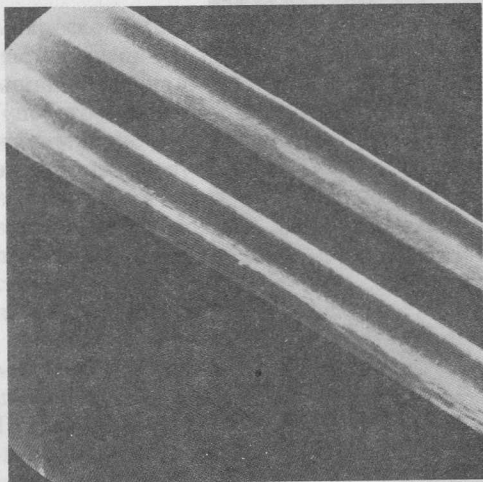


Рис. 2.25. Продольный срез поверхности синтетического волокна с Н-образным сечением: Увеличение  $\times 540$ .

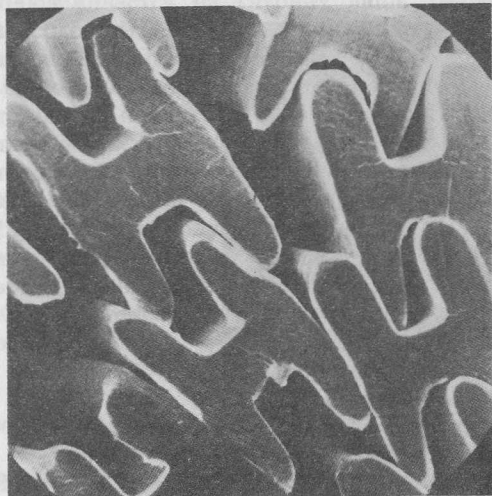


Рис. 2.26. Поперечный срез синтетического волокна с Н-образным сечением. Увеличение  $\times 540$ .

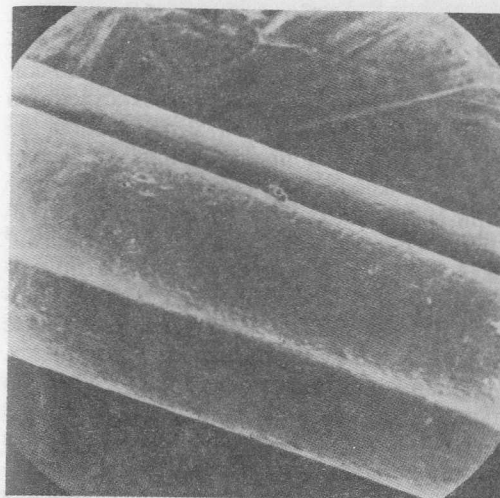


Рис. 2.27. Продольный срез поверхности синтетического волокна со сквозными отверстиями. Увеличение  $\times 540$ .

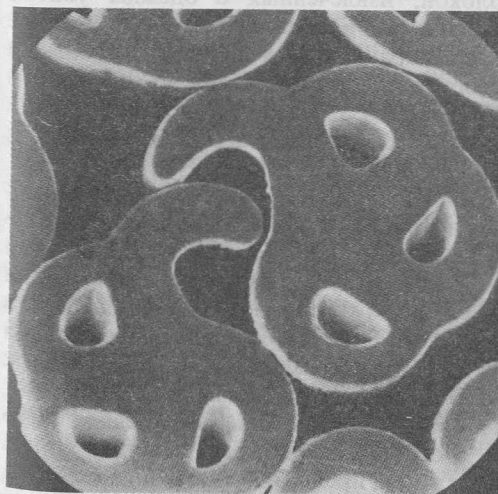


Рис. 2.28. Поперечный срез синтетического волокна со сквозными отверстиями. Увеличение  $\times 540$ .

затем, потеряв всякую надежду найти девочку, обратились за помощью в полицию. К выходу из магазина подвели служебную собаку, ей дали понюхать ботинок пропавшей девочки, и она взяла след. Вначале собака нашла хозяйственную сумку, перепачканную детской кровью, а затем вышла на маленький труп — жертву гнусного преступления. Согласно заключению медицинской экспертизы, смерть наступила от перелома черепа. При вскрытии было сделано предположение, что убийство было связано с сексуальными мотивами.

Прошло несколько месяцев. Полиция неоднократно пыталась выйти на след убийцы, но каждый раз поиски заходили в тупик. Много раз в полицию поступали различные сигналы, и любой такой сигнал тщательно проверялся. Только в октябре полиция получила информацию, которая вывела на правильный след. Вскоре подозреваемый был задержан. Прошло еще несколько месяцев. За это время экспертизу прошли одиннадцать предметов личного гардероба подозреваемого, но доказательства преступления выявить не удавалось. Тем не менее у следствия не было никакого сомнения в том, что «следы» (микрочастицы) материалов одежды жертвы должны остаться на одежде убийцы. Однажды при осмотре одежды подозреваемого эксперт обратил внимание на трусы из необычной ткани; среди остатков волокон, извлеченных с одежды убитой девочки, в отдельной кучке находились точно такие же синтетические волокна, окрашенные в лиловый, розовый и черный цвета со своеобразной формой поперечного сечения в виде «восьмерки». Между тем было установлено, что в гардеробе и девочки, и ее близких не было предметов, сделанных из такой же ткани.

Следователь с помощью эксперта решил выяснить происхождение этой ткани и узнать, насколько часто она используется для пошива. Ткань эта привлекала внимание необычной цветовой гаммой, орнаментом, кроме того, она имела редко встречающуюся форму волокон. Оказалось, что в Венгрию эта ткань завезена по импорту, она изготовлена на одном из предприятий западногерманской фирмы «Хехст». Стало известно, что с орнаментом, выполненном в лиловых, розовых и черных тонах, в ФРГ были изготовлены всего четыре куска ткани. В основном эта партия текстиля пошла на пошив женских костюмов, предназначенных для экспорта, и только небольшая часть ткани попала в Венгрию. Отсюда сразу же можно было сделать вывод, что трусы из столь

редкой ткани могли быть изготовлены только индивидуально. Эта находка была сделана уже через несколько месяцев после преступления. За это время владелец трусов (подозреваемый) неоднократно пользовался ими и, естественно, стирал, и тем не менее на их поверхности остались волокна различных типов. Они точно указывали на свою принадлежность к предметам, окружавшим убитую девочку. Эти следы, а также наличие на предметах одежды, принадлежащей двум разным лицам, очень специфических волокон суд посчитал убедительными доказательствами причастности обвиняемого к совершенному преступлению.

## 2.4. Цепкая «память» вольфрамовой нити

Растровый электронный микроскоп нашел применение и в другой важной области криминалистики — расследовании дорожно-транспортных происшествий. Здесь очень часто требуется выяснить, были ли в момент аварии включены осветительные приборы. От нарушителей можно сплошь да рядом услышать отговорки типа: «Наехал, потому что не заметил. Свет не горел» или «Ослепили фары». Проверить такие объяснения трудно, потому что в большинстве случаев фары транспортного средства после аварии разбиваются. Как же тогда на основании исследования осколков можно судить о состоянии осветительных приборов во время аварии?

В лампе свет испускает раскаленная вольфрамовая нить, нагретая до 2300–2700 °С. Для того чтобы вольфрам не окислялся, пространство внутри колбы лампы либо вакуумируется, либо заполняется инертным газом. При резком торможении в результате механического воздействия спираль разрушается. Если фары не включены, спираль холодная, при этих условиях вольфрам спирали хрупок и излом спирали происходит вдоль плоскости крепления спирали к цоколю; на снимке (рис. 2.29), сделанном с помощью растрового электронного микроскопа, хорошо различимы острые края излома. При разрушении раскаленной спирали наблюдается совершенно иная картина. После разрыва электрической цепи вольфрамовая нить не может охладиться мгновенно, она какое-то время имеет еще достаточно высокую температуру. В подобных условиях на свободных концах



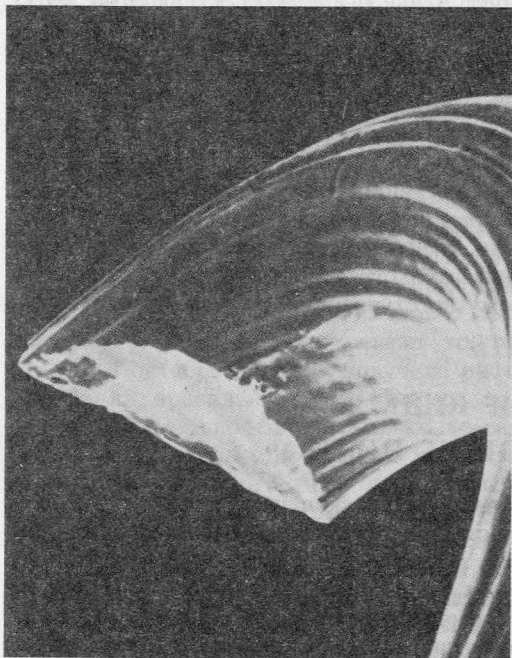


Рис. 2.29. Край излома холодной вольфрамовой спирали. Увеличение  $\times 1000$ .

образуются шарики или капельки расплава. Если обрыв происходит под влиянием очень сильного удара или в результате значительных перегрузок, раскаленная спираль разрушается на множество частей, которые разлетаются в виде мелких расплавленных шариков. Эти частицы плавляются в стекло колбы со стороны внутренней поверхности или в другие предметы, находящиеся вблизи лампы (рис. 2.30); обломки стеклянной колбы лампы в беспорядке разлетаются во все стороны. Если такой осколок стекла, имеющего температуру плавления  $800-1000^{\circ}\text{C}$ , попадает на раскаленную спираль, он сплавляется с проволокой (рис. 2.31). Кроме того, разрушение стеклянной колбы приводит к тому, что поверхность раскаленной металлической спирали приходит в контакт с кислородом воздуха и вольфрам окисляется до триоксида вольфрама  $\text{WO}_3$ , который



Рис. 2.30. Следы окисления вольфрамовой спирали, оборванной в горячем состоянии; на спирали видны образовавшиеся при обрыве шарики расплава. Стеклянная колба лампы осталась неповрежденной.

под действием высоких температур возгоняется и осаждается в виде желтого налета на более холодных поверхностях вблизи спирали. В окуляре оптического микроскопа этот налет можно узнать по характерной желтой окраске, а на экране электронного микроскопа — по специфической форме кристаллов триоксида вольфрама  $\text{WO}_3$ .

### Красный и желтый сигналы — проезд не разрешен

Однажды целью экспертизы было определение состояния дорожного светофора: на основании полученных данных надо было решить вопрос о том, какой свет был зажжен на перекрестке в момент дорожно-транспортного происшествия. Такие задачи не очень часты, но об этом интересном



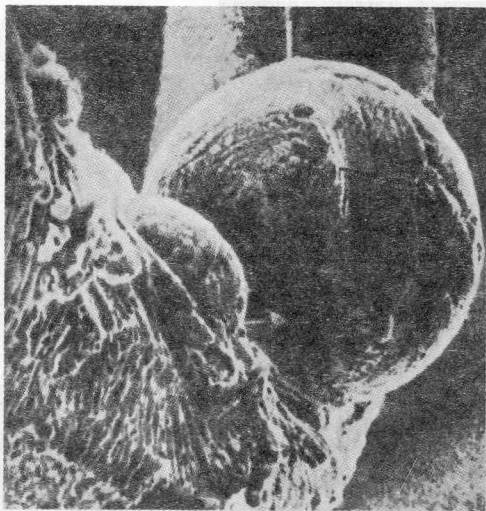


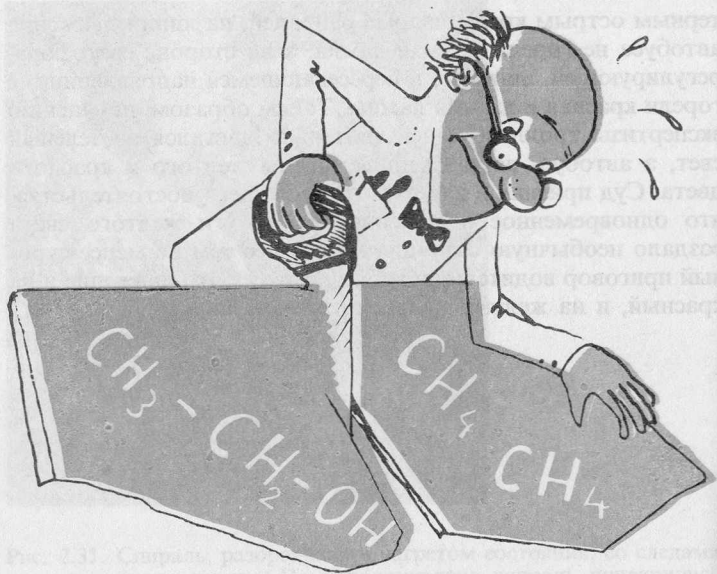
Рис. 2.31. Спираль, разорванная в нагретом состоянии, со следами осколков стекла лампы. На металлическую спираль приварились осколки стекла; на спирали с приваренными стеклянными осколками имеется налет кристаллического оксида вольфрама.

случае рассказать все же стоит. Вечером 9 июля 1976 г. на пересечении двух будапештских улиц произошло столкновение маршрутного автобуса и троллейбуса, автобус занесло, он оказался на тротуаре, опрокинув при этом столб светофора и врезавшись в жилой дом. В результате аварии один человек погиб, четверо тяжело ранены, еще четверо получили легкие травмы. Материальный ущерб также был значительным.

Водитель троллейбуса утверждал, что на светофоре горел зеленый свет, и поэтому он спокойно двигался к перекрестку со скоростью 40 км/ч. Шофер автобуса и другие свидетели не смогли определенно ответить на вопрос, какой сигнал светофора был виден на другой стороне перекрестка. В пункте, обслуживающем уличные светофоры, было получено разъяснение, что в тот июльский день в районе происшествия переключатели сигналов работали неудовлетворительно.

Настала очередь сказать свое слово экспертам. Осмотрев остатки лампы светофора, они заявили, что, судя по харак-

терным острым краям излома спиралей, на линии движения автобуса не горела зеленая лампа, а на стороне светофора, регулирующей движение в пересекающемся направлении, не горели красная и желтая лампы. Таким образом, по мнению экспертизы троллейбус действительно двигался на зеленый свет, а автобус — на зажженные лампы желтого и красного цвета. Суд признал в качестве смягчающего обстоятельства, что одновременное включение красного и желтого света создало необычную ситуацию, но вынес тем не менее суровый приговор водителю автобуса, потому что движение и на красный, и на желтый цвет запрещено.



### 3.

## Как разделяют смеси

Венгрия, 1980 г. Уголовная хроника зафиксировала странную серию пожаров, которые один за другим вспыхивали в венгерских гостиницах. Сразу же поползли слухи о поджогах. Дело в том, что при осмотрах мест происшествия и пожарные, и полицейские каждый раз убеждались в том, что причиной возникновения пожара никак не могли быть ни неисправности эксплуатируемого оборудования, ни повреждения в электросети. Зловещая регулярность возникновения новых очагов не позволяла поверить и в то, что пожар вызвала случайно брошенная горящая спичка или незатухенная сигарета. Напрашивался естественный вывод о поджогах. Но кто и как это делал? Первый вопрос еще долго оставался без ответа, а второй, это был также довольно трудный вопрос, удалось выяснить значительно быстрее. Всегда, расследуя причины пожара, эксперты стараются

изучить вещественные доказательства, найденные в очаге возникновения огня, потому что именно там, где зародилось пламя, и могут остаться «следы» злоумышленников. Поджигатели обычно чрезвычайно торопятся и стараются побыстрее унести ноги с места своего преступления. Вот почему, как правило, для поджога они на заранее выбранной территории разбрызгивают какое-нибудь легко воспламеняющееся вещество, так что потом достаточно одной горящей спички и вспыхнет пламя, которое мгновенно распространяется на площадь в несколько квадратных метров.

В подобных ситуациях эксперту приходится исследовать полностью или частично обгоревшие предметы, найденные на месте происшествия. Огонь очень сильно изменяет их первоначальный облик. Под действием высоких температур, господствующих при больших пожарах, органические вещества вступают в реакции. Если горение происходит в атмосфере, насыщенной кислородом, органические вещества превращаются главным образом в диоксид углерода (углекислый газ)  $\text{CO}_2$ , пары воды  $\text{H}_2\text{O}$ , диоксид азота  $\text{NO}_2$ , диоксид серы  $\text{SO}_2$  и в другие продукты полного сгорания. Но бывает и так, что огонь распространяется с большой скоростью, внутри зоны пожара возникает недостаток кислорода и тогда органические вещества полностью не выгорают. Поэтому в продуктах горения можно обнаружить низкомолекулярные углеводороды, спирты, кетоны и альдегиды. Точно такие же соединения и используют злоумышленники для поджогов. Поэтому факт обнаружения этих соединений на месте пожара совсем не обязательно указывает на то, что он вызван умышленным поджогом.

### Какие улики можно получить на месте происшествия

На коврике, расстеленном на полу, найдены «следы» бензина. Есть ли способ узнать, разбрызгал ли кто-нибудь его умышленно или соединения — главные компоненты бензина — могли возникнуть самопроизвольно при пожаре? Прежде всего необходимо по ряду признаков попытаться установить температуру, которая могла быть развита при горении материалов в зоне пожара. Такие признаки всегда есть, надо лишь уметь их правильно интерпретировать. Надежным температурным датчиком может служить глубина изменения материалов. Предметы, сделанные из органических материа-

лов, под действием огня могут полностью сгореть, обуглиться или только оплавиться. Представление о режиме пожара можно получить, анализируя степень изменения исходной структуры металлических предметов: чем выше температура, тем более заметны эти изменения; при очень высоких температурах металлические изделия нередко полностью расплавляются. Есть и множество других изменений, помогающих определить температуру. Но, прежде чем приступить к своей основной работе, эксперту надо выполнить одно важное задание — найти тот необгоревший или частично обгоревший предмет, с которым ему в дальнейшем придется сравнивать поврежденные огнем остатки. Как правило, такой предмет на месте пожара остается, если, конечно, в пламени не сгорело все до тла. Когда такого предмета найти не удастся, пользуются небольшими «стандартными» образцами со складов фирм, занятых производством мебели или текстильных изделий. Для того чтобы моделировать (т.е. попытаться повторить) условия пожара, от «стандартных» образцов отрезают маленькие кусочки, то есть отбирают для сравнения так называемые «холостые» пробы; все эти кусочки затем пропитывают каким-нибудь горючим материалом. По изменению этих образцов при горении с контролем температуры делают вывод о температуре и продолжительности настоящего, интересующего нас пожара. Хорошо, если образцы, на которых моделируется пожар, соответствуют образцам, взятым на месте пожара в качестве вещественных доказательств. На основе экспериментальных результатов, полученных при сопоставлении образцов, обработанных различными горючими материалами, с холостой пробой и с образцами, взятыми на месте пожара, можно выяснить, применялось ли для совершения поджога то или иное горючее вещество.

Подобные исследования можно проводить лишь тогда, когда в распоряжении имеются очень чувствительные методы контроля. Представим себе, например, что пожар вызван использованием горючего вещества, летучего даже при комнатных температурах. После продолжительного пожара при температурах в несколько сот градусов на месте возгорания это вещество останется в мизерных количествах и грубыми методами анализа его идентифицировать не удастся.

## Преступника выдает зажигалка

Вернемся к цепочке пожаров в венгерских гостиницах.

При моделировании условий горения выяснилось, что образцы, найденные на месте происшествия и полученные при сжигании холостых проб, между собой не отличаются. Означает ли это, что умышленных поджогов не было, или такое совпадение указывает на то, что злоумышленники могли использовать какое-то легколетучее вещество, не оставляющее никаких «следов»? Подозрение пало на официантов, потому что при подаче некоторых блюд на стол они часто используют эффект горящего пламени и имеют доступ к этиловому спирту. Поскольку этиловый спирт — необычайно летучее соединение, вполне возможно, что после пожара от него не осталось никаких следов. Эксперты проверили и это предположение с помощью очень чувствительных методов анализа, позволяющих обнаружить даже ничтожные следы этанола (т.е. спирт в следовых количествах\*). Тем не менее следов спирта на предметах, уцелевших после пожаров в гостиницах, найти не удалось. Значит преступник не использовал легко воспламеняющиеся вещества и не мог иметь ничего общего с образом «поджигателя с бидоном бензина в руках». В том, что преступление совершало одно и то же лицо, следователи не сомневались, так как признаки возникновения пожара во всех гостиницах были поразительно схожи.

Моделирование и экспериментальное исследование условий пожара заняло довольно много времени, но едва эксперты успели расследовать последний случай поджога, как поступил сигнал о следующем пожаре. На этот раз полиция была начеку. На новый вызов к месту происшествия — гостинице — были посланы не только пожарные, но и полицейские. Они оцепили улицы, прилегающие к гостинице, и устроили проверку документов у всех прохожих. Полицейские уже знали, что злоумышленник не должен распространять «аромат бензина», и поэтому они очень внимательно осматривали каждого встречного. От них не укрылось, например, что один некурящий мужчина имел при себе газовую зажигалку. Это подозрение оказалось вполне обоснованным, и вскоре

\* Следовые количества или просто следы — этот термин широко используется в химии для обозначения количеств веществ менее или порядка  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . — Прим. перев.



задержанный признался в том, что использовал свою газовую зажигалку для умышленных поджогов в гостиницах. Мотивы преступления были обусловлены психическими отклонениями личности злоумышленника.

При расследовании причин пожаров венгерские эксперты использовали необычайно чувствительный метод анализа, позволяющий доказать присутствие этанола на предметах, которые подвергались тепловому воздействию при температурах в несколько сот градусов. Этим методом была газовая хроматография (один из видов хроматографических методов анализа). Хроматографические методы применяются в криминалистике не только при расследовании пожаров, но и для решения многих других задач.

### 3.1. Молекулы замедляют ход

Рождение хроматографии связано с именем русского биолога Михаила Семеновича Цвета (1872–1920). Свои первые хроматографические эксперименты он поставил для того, чтобы разделить на отдельные пигменты хлорофилл – растительный экстракт, окрашенный в зеленый цвет. Ученый предположил, что хлорофилл представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь нескольких компонентов. Вот в чем заключались его опыты по хроматографии.

Прежде всего он очень мелко растер сухие зеленые листья, полученный порошок обработал этанолом, и вскоре спиртовая вытяжка (т.е. спиртовой раствор над твердым

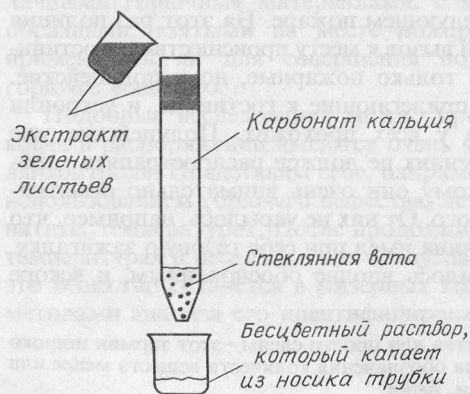


Рис. 3.1. Хроматографическая колонка Цвета.

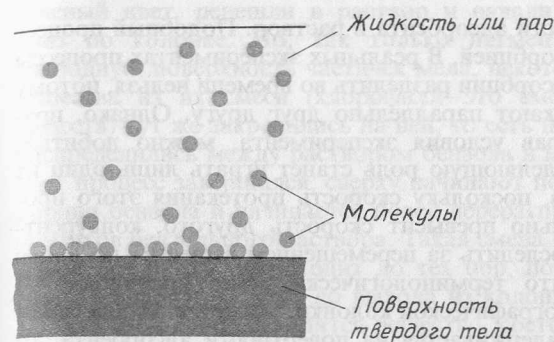


Рис. 3.2. Адсорбция на поверхности твердого тела.

остатком) окрасилась в зеленый цвет, потому что этанол извлек хлорофилл. Затем он взял стеклянную трубку, заполнил ее толченым мелом и сверху налил только что полученную окрашенную в зеленый цвет спиртовую вытяжку, содержащую хлорофилл (рис. 3.1). Верхний слой мела в трубке окрасился в зеленый цвет, получилось зеленое кольцо, а снизу из трубки начал капать бесцветный этанол. Затем в трубку был налит чистый бензол; по мере прохождения бензола зеленая кольцевая зона сначала увеличивалась, а затем разделилась на несколько разноцветных колец. Постепенно по длине трубки сверху вниз образовалось шесть самостоятельных кольцевых зон: желтая, желто-зеленая, темно-зеленая и три желтых кольца.

Что же произошло в трубке? Насыпанный в трубку мел (карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ ) задержал или, на языке химиков, адсорбировал из раствора отдельные компоненты смеси, которая придает листьям зеленую окраску. Напомним, что адсорбцией называется концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела твердого тела с газами, парами или жидкими растворами (рис. 3.2). В результате адсорбции вещества, находившиеся в растворе, могут полностью перейти на поверхность твердого тела. Такой переход хлорофилла на поверхность твердого тела (здесь мела) и наблюдал Цвет в своем эксперименте.

Если через слой адсорбированного вещества пропускать соответствующий растворитель, начнется процесс, обратный адсорбции, и часть адсорбированных молекул вновь перей-

дет с поверхности адсорбента в раствор. Подобный процесс называется десорбцией. В реальных экспериментах процессы адсорбции и десорбции разделить во времени нельзя, потому что они протекают параллельно друг другу. Однако, правильно подобрав условия эксперимента, можно добиться того, что определяющую роль станет играть лишь один из этих процессов, поскольку скорость протекания этого процесса значительно превысит скорость другого, конкурентного. Если проследить за перемещением вещества по длине трубки или, что терминологически более правильно, по высоте хроматографической колонки, окажется, что на своем пути оно то задерживается на поверхности адсорбента, то вновь переходит в раствор. О чем говорит такое поведение молекул этого вещества? Вещество, которое в виде раствора перемещается под действием силы тяжести по колонке, распределяется между поверхностью твердого тела (здесь мела) и растворителем (здесь бензолом). В результате одна часть молекул этого вещества как бы закрепляется на твердой поверхности, а другая — остается в растворе. Вопрос о том, сколько адсорбируемого вещества окажется на поверхности, а сколько в растворе, зависит от свойств этого вещества, а также от свойств твердого тела и особенностей его поверхности, от природы растворителя и количественного соотношения фаз, т. е. твердого вещества — мела, растворителя — бензола и разделяемого вещества — хлорофилла, и, конечно, от температуры колонки.

### Цветные кольца в колонке

Попытаемся теперь, используя наблюдения Цвета за адсорбцией компонентов хлорофилла на порошке мела, дать определения основным понятиям хроматографии. Первая стадия опыта проходила в условиях, благоприятных для процессов адсорбции: на порошке мела (карбоната кальция), то есть на так называемой неподвижной фазе, адсорбировались компоненты растворенные в этаноле, иначе говоря, компоненты подвижной жидкой фазы. При этом все окрашенные пигменты перешли из раствора на поверхность частичек карбоната кальция. Затем через ту же колонку стали пропускать бензол, а поскольку он очень легко растворяет пигменты хлорофилла, на этой стадии опыта определяющую роль играли процессы десорбции. Пигменты, придающие листьям

зеленый цвет, перешли в раствор и начали перемещаться вниз по колонке. Но, как только пигменты попали на свободную поверхность частичек мела, некоторые красящие вещества из их смеси (хлорофилл — это смесь нескольких веществ) тут же закрепились на ней, то есть пигменты вновь распределились между раствором бензола и мелом. Но едва этот процесс завершился, сверху начинают поступать новые порции бензола и начинается новое перераспределение компонентов бензольного раствора. Такая смена циклов адсорбции и десорбции происходит до тех пор, пока пигменты в конце концов не дойдут до выхода из колонки.

Если в колонке находится вещество, состоящее из молекул одинакового размера, то все эти молекулы перемещаются по высоте колонки приблизительно с одинаковой скоростью, потому что каждая молекула не отличается от другой ни по времени, проведенному на поверхности адсорбента, ни по времени пребывания в растворе. Если вещество состоит из различных молекул, эти параметры (времена) для молекул разные. По этой причине и отделились друг от друга различные пигменты в колонке, приготовленной Цветом, а затем они образовали отдельные кольцевые зоны. Самое нижнее кольцо, наиболее удаленное от входа (верха) колонки, принадлежало веществу, которое с карбонатом кальция связывалось наименее прочно, и большую часть времени его молекулы провели в бензольном растворе. А ближе всех к входу колонки расположилось кольцо с «медлительными» молекулами, потому что они очень прочно удерживались карбонатом кальция.

Получив на колонке отдельные кольцевые зоны, Цвет осторожно выдавил содержимое колонки из стеклянной трубки, вырезал эти кольца и растворил вещества, адсорбированные на карбонате кальция. После этого он легко доказал, что хлорофилл не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь двух пигментов — желто-зеленого и темно-зеленого. В кольце, окрашенном в желтый цвет, были обнаружены, кроме того, другие растительные пигменты — ксантофиллы. Так был открыт метод, который позволил не только установить качественный состав веществ, элюированных с колонки, но и определить количества этих веществ.

Этот метод Цвет назвал хроматографией, что по-гречески означает запись цвета. Символично, что предложенное Цветом название метода, увековечивает и фамилию самого

изобретателя. Окрашенной картине, которая возникает при разделении компонентов, он дал наименование «хроматограмма».

### Преступника «выдает» хлорофилл

Методика обнаружения растительных пигментов дошла до наших дней почти в неизменном виде. Эта методика оказала большую помощь в разоблачении одного молодого злоумышленника, который занимался поджогом стогов сена. Последовательность действий поджигателя была всегда одинакова. Вначале он оповещал дежурных о пожаре, причем делал это он часто еще до поджога, а убедившись, что огонь начинает полыхать, он выбирал отдаленное укромное местечко и оттуда наблюдал за развитием событий. Точно так же он вел себя и во время своего последнего «подвига» и, оповестив о пожаре, выбрал себе укромную полянку, укрылся за кочкой и «любовался» зрелищем пожара, а затем его тушением.

После того как пожар был потушен, полицейские стали прочесывать окружающую местность, и вскоре им в глаза бросилась примятая трава, которая сохранила форму лежащего человека. К тому же они сразу поняли, что с этой полянки было удобнее всего наблюдать и за пожаром, и за суматохой, связанной с тушением огня. Предположив, что они наткнулись на следы злоумышленника, полицейские ускорили поиски и вскоре задержали молодого человека в джинсах и свитере. Одежда этого человека была покрыта зелеными пятнами, которые, как показали результаты хроматографического анализа, представляли собой следы травяного покрова. После тщательной «чистки» одежды с ее поверхности были выделены остатки трав и частички земли, по составу не отличавшиеся от растений и следов почвы, найденных на том участке полянки, где полицейские наткнулись на примятый травяной покров. Как только подозреваемого ознакомили с доказательствами, которые ясно говорили, что именно он укрывался за кочкой, тот признался в совершении поджога скирды, а затем рассказал и о других поджогах.

## 3.2. Второе рождение хроматографии

Открытие Цвета долго не находило практического применения. О нем вспомнили лишь незадолго до начала второй мировой войны, то есть в те годы, когда начал стремительно развиваться промышленный органический синтез. Для того чтобы освоить новые технологические процессы, было необходимо усилить контроль и за соблюдением технического регламента, и за составом продуктов производства. Так, быстрое развитие фармацевтической промышленности стало возможно только после того, как были разработаны методики анализа лекарственных препаратов на содержание даже очень малых примесей; ведь эти примеси вместе с лекарствами попадают в организм человека. Во время поисков надежных методов анализа и вспомнили об уже забытых работах Цвета; хроматография возродилась как метод разделения разнообразных смесей.

Еще в прошлом веке был разработан целый ряд методов качественного и количественного анализа неорганических веществ, однако аналитическая химия органических соединений долгое время находилась на весьма примитивном уровне. Такой разрыв, вероятно, связан с тем, что число органических соединений необычайно велико, но по своему качественному составу, т. е. по набору элементов в молекуле, из которых построены органические соединения, они не столь сильно отличаются между собой, насколько это имеет место в неорганической природе. Органические соединения состоят из цепочек и замкнутых циклов углеродных атомов, длина и конфигурация этих цепочек меняются в очень широких пределах, а изменение строения углеродной цепи непременно влияет на свойства органического соединения. Иногда углеродные атомы замещаются на атомы других элементов; такие заместители называются функциональными группами. Конечно, способы определения органических веществ были известны давно, но все они были разработаны для анализа индивидуальных соединений и присутствие посторонних соединений приводило к искажению результатов анализа. Так, если смесь состоит из спиртов, содержащих 5 и 6 атомов углерода, и оба индивидуальных компонента находятся приблизительно в равных соотношениях, то состав клас-



сическими методами анализа установить трудно. Трудности возникнут и в том случае, если один из спиртов присутствует в очень большом избытке по отношению к другому. Ключом к решению задач такого рода является предварительное разделение смеси на отдельные компоненты, которые после разделения можно анализировать точно так же, как анализируют индивидуальные соединения.

### «Раскрытая колонка»

В первых работах по применению хроматографии методика Цвета подверглась усовершенствованию, но принцип разделения сохранился без существенных изменений. Твердую неподвижную фазу, которой в опытах русского биолога была набита колонка, некоторые исследователи стали насыпать тонким слоем на тонкую пластинку. В таких экспериментах можно было непосредственно наблюдать за тем, как разделяются даже неокрашенные соединения, и, для того чтобы видеть результаты разделения, им уже не надо было, как это делал Цвет, извлекать адсорбент из набитой колонки. Поскольку процесс разделения происходит в тонком слое предварительно высушенного адсорбента, который наносят на пластинку, метод получил название тонкослойной хроматографии.

Суть метода заключается в следующем. На слой адсорбента на расстоянии около 2 см от края пластинки (это место пластинки называется стартовой линией) наносят каплю исследуемого вещества. Затем на дно какой-нибудь плоскодонной емкости наливают растворитель (он выполняет в данном случае роль подвижной фазы) и, когда проба высохнет, пластинку подносят к раствору и закрепляют ее в таком положении, чтобы край пластинки лишь касался поверхности раствора. Жидкость смачивает адсорбент и попадает в его поры, где под действием сил поверхностного натяжения молекулы растворителя начинают продвигаться вверх подобно жидкости в стеклянных капиллярах, при этом молекулы растворенного вещества взаимодействуют с адсорбентом путем чередования циклов адсорбции и десорбции. Как и в опытах Цвета, различные соединения продвигаются по пластинке с разными скоростями и, когда это продвижение, или, как говорят специалисты, пробег, завершится, разделенные вещества будут находиться на максимальном расстоя-

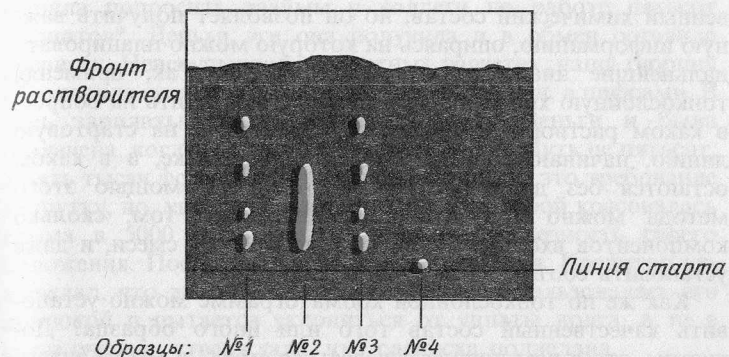


Рис. 3.3. Схема разделения смесей веществ на пластинке с тонким слоем адсорбента. Смесь в образце № 1 разделена хорошо; смесь в образце № 2 разделена плохо; образец № 3 идентичен образцу № 1; образец № 4 остался на линии старта.

нии друг от друга. Окрашенные вещества сразу же проступают в виде отдельных разноцветных пятен (рис. 3.3); в случае бесцветных веществ пластинку обрабатывают специальными реагентами, т.е. как бы проявляют, и затем они также появляются на пластинке в виде окрашенных пятен.

Когда аналитик приступает к хроматографическому анализу, ему необходимо знать, какие вещества может содержать данный образец, потому что в зависимости от предполагаемого состава он должен подобрать тип адсорбента — неподвижной фазы и состав растворителя — подвижной фазы, а также задать температуру и время разделения. Кроме того, необходимо подыскать индивидуальное вещество («свидетель»), которое также наносится на пластинку для сравнения. Обычно аналитикам заранее сообщают предполагаемый состав анализируемого образца и просят лишь подтвердить или опровергнуть это предположение. Как видно, химикам, работающим в криминалистических лабораториях, в сущности приходится сталкиваться с теми же самыми вопросами, с которыми ежедневно имеют дело аналитики при контроле за составом продуктов на химических предприятиях.

Тонкослойная хроматография приходит на помощь аналитикам и тогда, когда они не располагают никакими данными о составе образцов, поступивших на анализ. Правда, этот метод не дает возможности выяснить их количест-

венный химический состав, но он позволяет получить важную информацию, опираясь на которую можно планировать дальнейшие аналитические исследования. Так, применяя тонкослойную хроматографию, удастся ответить на вопрос, в каком растворителе вещества, нанесенные на стартовую линию, начинают перемещаться по пластинке, а в каком остаются без движения. Кроме того, с помощью этого метода можно получить представление о том, сколько компонентов входит в состав анализируемой смеси, и даже установить соотношение этих компонентов.

Как же по тонкослойной хроматограмме можно установить качественный состав того или иного образца? Допустим, что к нам попала неизвестная смесь, и мы не знаем, сколько веществ входит в ее состав. Нанесем эту смесь из капилляра на стартовую линию, а в стороне на эту же линию поместим каплю индивидуального вещества — «свидетеля», присутствие которого в данном образце мы хотим проверить. Конечно, для того чтобы сократить время, необходимое для исследования образца, лучше всего на пластинку нанести несколько индивидуальных веществ. Если мы видим, что обе зоны переместились на одинаковое расстояние от стартовой линии, можно предположить, что они обусловлены присутствием одного и того же вещества. Но чтобы доказать это предположение, надо провести какую-то специфическую реакцию, используемую для обнаружения этого вещества. Если предположение об идентификации правильно, после опрыскивания зон соответствующим реагентом изменения зоны «свидетеля» и определяемого вещества должны быть одинаковы.

### «Отзывчивый сотрудник»

А теперь расскажем о конкретном применении тонкослойной хроматографии для проведения судебно-химической экспертизы.

Главным действующим лицом нашей истории является одна молодая особа, которая постоянно испытывала финансовые затруднения, потому что была не способна устоять перед очередной модной новинкой, выставленной в витрине магазина. Израсходовав однажды все средства, необходимые для ведения хозяйства, она поняла, что до получения очередной заработной платы ей не дотянуть и поэтому

решила попросить займы у коллеги по работе пятьсот форинтов\*. Деньги эти она получила и в обмен оставила расписку. Неискушенная в денежных расчетах, наша героиня обозначила сумму, взятую займы, не словами, а цифрами. В день зарплаты она поспешила вернуть деньги и была озадачена, когда ее кредитор потребовал вернуть не пятьсот, а пять тысяч форинтов. Вначале она приняла это требование за шутку, но, увидев свою расписку, на которой красовалась сумма в 5000 форинтов, она поняла серьезность своего положения. Посыпались взаимные обвинения. Кредитор утверждал, что легкомысленная девушка воспользовалась его добротой и пытается уклониться от уплаты долга, а та в свою очередь утверждала, что расписка подделана.

Расписку передали на экспертизу. Вначале она попала к эксперту-графологу, и он попытался сравнить особенности написания последней цифры «0» (нуль) с почерком автора расписки. Однако установить наличие подделки в данном случае, когда речь идет об одном знаке, — практически неразрешимая для графолога задача.

Затем за дело взялся эксперт-химик, которому предстояло выяснить, написаны ли текст и все три нуля одними и теми же чернилами. Вот как происходило расследование. Прежде всего эксперт вырезал из расписки образцы — кружочки бумаги диаметром ~0,5 мм так, чтобы в образец попала часть каждой цифры «нуль»; затем кружочки были помещены на стартовую линию пластинки с тонким слоем адсорбента. Край пластинки погрузили в соответствующий растворитель, выдержали необходимое время и хроматограмму проявили. После проявления на пластинке выступило пять зон, но если зоны от двух нулей находились на том же самом расстоянии от стартовой линии, что и зоны от букв текста, то зона от третьего нуля находилась на значительном удалении от остальных пятен. На этом основании был сделан вывод, что последняя цифра в расписке написана совсем другими чернилами.

Осталось разобраться, почему так сильно различаются между собой цифры на расписке. На пластинку нанесли образец чернил, которыми обычно пользуется девушка, и по положению пятен на хроматограмме было установлено, что точно такими же чернилами написан текст расписки. У сотрудника, требовавшего возврата долга, не удалось полу-

\* Форинт — денежная единица Венгрии. — *Прим. перев.*



чить образец чернил, идентичных с чернилами третьего нуля на расписке. Однако, как только в руки эксперта-химика попал текст, написанный ранее рукой этого сотрудника, он с помощью метода тонкослойной хроматографии сразу же выяснил, что автор текста и человек, «подрисовавший» нули на расписке, одно и то же лицо.

Все вещества, нанесенные на стартовую линию пластинки, после проявления остаются на ней в виде зон, и их можно использовать для количественного анализа. С этой целью зоны хорошо разделенных веществ иногда прямо вместе с адсорбентом снимают с хроматограмм, переводят в раствор и затем с помощью тех или иных методов определяют их состав. Однако чаще количественный анализ разделенных веществ проводят непосредственно на самой хроматограмме.

## Наркомания

История наркомании теряется в глубине тысячелетий. Известно, что еще в древние времена люди для возбуждения пили соки некоторых растений, принимали алкогольные напитки и курили дурмящие растительные вещества. В наши дни употребление или, лучше сказать, злоупотребление наркотиками приняло практически во всем мире поистине катастрофический размах. Во многом этому способствовало бурное развитие промышленной органической химии, потому что новые методы синтеза позволяли непрерывно выбрасывать на рынок все более активные и опасные вещества.

В разных странах на уровне правительств прилагаются усилия, чтобы перекрыть все пути распространения этого социального зла. Развивается международное сотрудничество по борьбе с наркоманией.

Еще в 1961 г. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) опубликовала перечень психотропных веществ, включающий 96 соединений. На основе этой информации правительства различных стран разработали мероприятия, направленные на борьбу с наркоманией. В основном правительственные акты в разных странах оказались практически одинаковыми, а небольшие различия связаны главным образом с теми или иными специфическими национальными особенностями. В соответствии с рекомендациями ВОЗ одни возбуждающие вещества, например спиртные напитки, кофе,

чай и табачные изделия, из оборота не изымались, но облагались значительными налогами. Другие — прежде всего фармацевтические препараты, например барбитураты и производные морфина, — разрешали отпускать в аптеках только по рецепту врача, и тем самым строго регламентировали их продажу. В третью группу психотропных наркотических веществ попали соединения, которые можно производить, хранить и распространять только по особому разрешению. Нарушение этого правила каралось судебной ответственностью. Хотя перечни наркотических веществ в отдельных странах друг от друга несколько отличаются, все они основаны на списке, составленном ВОЗ.

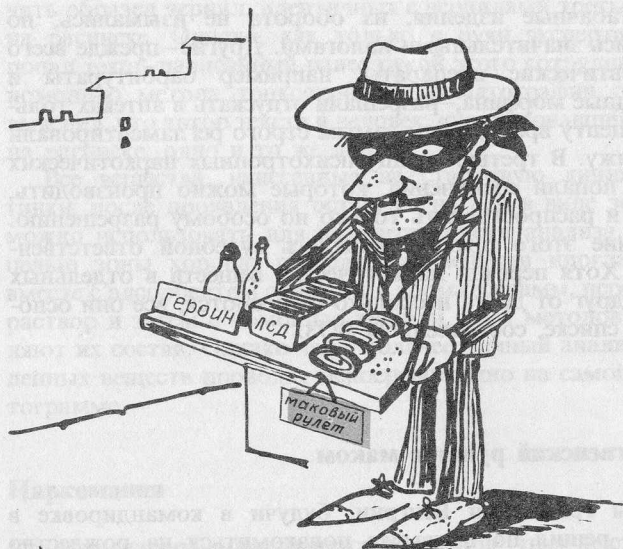
## Рождественский рулет с маком

Однажды гражданин Венгрии, будучи в командировке в Швеции, решил по привычке полакомиться на рождество домашним маковым рулетом. После бесплодных хождений по местным магазинам он написал домой письмо с просьбой прислать ему немного мака для начинки.

Ответ не заставил себя ждать. Вначале прибыло извещение о посылке, в которой было 2 кг мака, а вслед прибыл ... полицейский. Дело в том, что в Швеции семена мака\*, содержащие опий, как и другие потенциальные источники опия, запрещены для ввоза в страну. Нашему незадачливому кулинару стоило большого труда убедить полицейского в том, что у него нет лаборатории для выделения опия из мака, а есть простое желание приготовить из мака любимое праздничное угощение. Шведские полицейские, известные своей корректностью, не захотели испортить иностранцу праздник. После определения содержания опийных алкалоидов в пробе мака, которое показало, что концентрация этих веществ ниже допустимой, тем не менее пришлось распоряжение передать посылку на хранение в ближайшую аптеку, а ее адресату было дано разрешение время от времени получать порцию мака для рулета, но выдаваемое ему одноразовое количество мака не должно было превышать 100 г.

\* Это, мягко говоря, недоразумение. Семена мака различных сортов не содержат опийных алкалоидов с наркотическими свойствами. — Прим. ред.





Среди психотропных веществ растительного происхождения особую популярность завоевали этанол, опий-сырец и гашиш. Печальную славу поставщиков опия приобрели страны Дальнего Востока, а гашиш уже давно проник в те страны, жители которых по религиозным соображениям не могли употреблять спиртные напитки и в качестве стимулирующих средств прибегали к приему наркотиков. Распространение других растений, содержащих дурманящие вещества, ограничено более узкими географическими рамками. Индейцы, проживающие в северо-восточной части Южной Америки, многие сотни лет жуют листья кустарника кока (*Erythroxylon coca* L.), в состав которых входит кокаин. Жители Восточной Африки и Южной Аравии, стремясь вызвать состояние эйфории, употребляют в пищу листья вечнозеленого кустарника ката (*Catha edulis*), источник ψ-норэфедрин. С давних времен мексиканские индейцы перед началом ритуальных танцев доводят себя до экстаза, добавляя в еду грибы *Psilocybe mexicana*, содержащие псилоцибин, и стебли кактуса *Lophophora williamsii*, содержащие мескалин. Много атропина накапливается в плодах североамериканского растения *Datura stramonium*, известного под названием «дьявольская яблоня». В Венгрии экстракт спо-

рыньи давно использовались для искусственного прерывания беременности. В этих побегах содержится ЛСД – лизергиновой кислоты диэтилаид – вещества, действие которого на организм сопровождается галлюцинациями.

### «Химические капканы»

Впервые морфин – один из опийных алкалоидов с наркотическими свойствами – в чистом виде был выделен из опия в 1805 г., однако широкое распространение он получил только в середине прошлого века, когда в медицинской практике начала применяться анестезия путем инъекций. Первое время морфин находил применение исключительно в медицине, принося раненым избавление от болей, однако очень скоро многие стали видеть в морфине не лекарство, а «эликсир бодрости». Когда прием наркотического средства учащается, возникает состояние психической зависимости от наркотиков.

Человек быстро привыкает к наркотикам. В ответ на прием этих ядов в организме вырабатываются защитные реакции, но после того, как защитная система сформирована, отсутствие наркотиков вызывает плохое самочувствие. Для того чтобы вернуться в прежнее состояние, наркоманы, привыкшие к возбуждающим средствам, вводят все новые и новые дозы опасного препарата. Сразу после приема наркотика у человека наступает приятное чувство эйфории, а когда оно проходит, несчастный наркоман вновь вступает в период психической вялости; вот тогда-то этот обреченный готов на любой поступок лишь бы получить новую дозу желанного зелья. Но постепенно чувствительность организма к действию наркотиков снижается и приятное состояние психического расслабления наступает лишь при приеме увеличенной порции наркотической отравы. Человек чувствует постоянное желание вновь и вновь получать дозу наркотика, и этому желанию отныне подчиняется вся жизнь. Нравственные и моральные устои жертвы наркомании расшатываются, полностью нарушается образ жизни. Постоянный прием наркотиков приводит к физическому ослаблению организма, систематические недомогания становятся непереносимыми. Следует дальнейшее увеличение доз возбуждающих препаратов. Пройдет год или два, и у наркомана окажутся окончательно подточены все моральные и физические силы,

что приводит его к неизбежной гибели.

Хорошо осведомленные о тяжелых последствиях злоупотребления морфином многие химики пытались синтезировать такое производное морфина, которое, вызывая болеутоляющий эффект, было бы безвредно для психики человека. Этим надеждам, увы, не суждено было сбыться. Более того, именно при этих исследованиях было синтезировано еще более опасное наркотическое средство – героин (рис. 3.4).

Аналогичная неудача постигла ученых, работавших с производными амфетамина. Больные, страдающие ожирением, давно принимали эти соединения для того, чтобы понизить аппетит. Однако уже первые работы по исследованию побочного действия амфетамина показали, что он возбуждает центральную нервную систему и вызывает эффект эйфории. Известно, что во время вторжения фашистских захватчиков в Бельгию и Францию в 1940 г. танкистам в носки подсыпали амфетамин и запрещали снимать эти носки по несколько дней подряд. Усилия многих химиков были направлены на синтез производных амфетамина, которые бы подавляли аппетит, но не оказывали действия на центральную нервную систему. Увы, все эти благие цели остались нереализованной мечтой, потому что на самом деле новые полученные при этом продукты оказались соединениями, еще более опасными для здоровья человека.

Немало работ по изготовлению сложных фармацевтических препаратов выполнили химики известной швейцарской фирмы «Сандос». В середине нашего столетия несколько сотрудников фирмы занимались разработкой новых лекарств, синтезируемых из алкалоидов, содержащихся в спорынье. Однажды они почувствовали головокружение, сопровождаемое странными галлюцинациями. В этот день был синтезирован диэтиламид лизергиновой кислоты, который очень быстро приобрел печальную известность как ЛСД (от английской аббревиатуры LSD). Швейцарские химики обладали достаточно высокой квалификацией, очень осторожно обращались с ядовитыми веществами, поэтому в организмы этих людей попали буквально следы ЛСД. Появление галлюцинаций даже при таких количествах объясняется чрезвычайно высокой активностью нового препарата. В этой активности и таится главная опасность ЛСД как психотропного препарата, хотя в самом начале об ЛСД говорили как об абсолютно безвредном соединении. Наркотический эффект достигается приемом миллионных долей грамма ( $10^{-6}$  г)

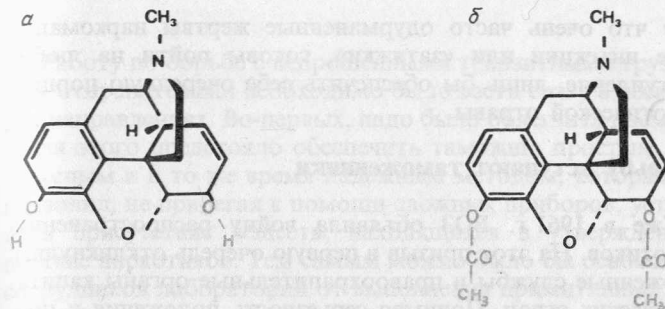


Рис. 3.4. Различия между молекулами морфина (а) и героина (б) обусловлены присутствием атомов, выделенных красным цветом.

ЛСД, и поэтому этот препарат вполне можно распространять очень малыми порциями, которые не всегда удастся обнаружить без специальных приборов. Вот почему в принципе любой уличный продавец может спокойно торговать этим смертоносным товаром.

Психотропные вещества воздействуют на нервную систему человека и вызывают изменения в его сознании. Имеется много примеров того, как под влиянием наркотиков люди сводят счеты с жизнью и даже совершаются массовые самоубийства. Подобные происшествия очень скоро становятся достоянием гласности, средства массовой информации никогда не обходят их вниманием. Но кто пробовал подсчитать, сколько несчастных ежедневно расплачиваются своей жизнью за регулярный прием наркотиков, а иногда и за единственную, но губительную для организма дозу «белой смерти». Особенно удручает, что жертвой этого порока оказывается в первую очередь молодежь. Предаваясь пагубному увлечению наркотиками, молодые люди впустую растрачивают не только собственные нравственные и физические силы, но и подвергают опасности свое потомство. Осознав, какую угрозу для здоровья целых народов несет злоупотребление наркотиками, правоохранительные органы самых разных стран вступили на путь беспощадной борьбы с преступниками, промышленными изготовителями и сбытом смертельного товара. Эта борьба ведется не только с целью сохранить здоровье населению. Она направлена и на уменьшение прямого материального ущерба от наркомании, по-



тому что очень часто одурманенные жертвы наркомании после инъекции или «затяжки», готовы пойти на любое преступление, лишь бы обеспечить себе очередную порцию наркотической отравы.

### В борьбу вступают таможенники

Уже в 1961 г. ВОЗ объявила войну распространению наркотиков. На этот призыв в первую очередь откликнулись таможенные службы и правоохранительные органы капиталистических стран. Понимая серьезность положения и правильно оценив силу «противника», они сразу же приняли ряд мер для технического переоснащения своих контрольных служб. Для наркомафии оказались перекрытыми многие традиционные пути, ведущие из Азии в Западную Европу, и тогда они стали лихорадочно искать новые торговые маршруты. Их взоры обратились к странам социалистического содружества. Зная, что волна наркомании пока еще не захлестнула эти страны, они рассчитывали на полную неподготовленность таможенных служб социалистических стран к борьбе с перевозкой наркотических средств. Неудивительно поэтому, что уже в начале 70-х годов пути следования международной контрабанды наркотиков пролегали через социалистические страны. Венгрия, конечно не составляла исключение.

На первых порах казалось, что венгерские таможенники не могут оказать серьезного сопротивления контрабандистам. Если торговцы наркотиками и маскировали свой преступный груз под какие-то товары, то делали они это скорее всего ради того, чтобы усыпить бдительность таможенников страны-получателя, а венгерских контролеров они словно и не замечали.

Новые проблемы застали врасплох не только работников таможенной службы. Сотрудникам экспертных лабораторий по-прежнему требовались недели, чтобы проверить наличие наркотиков в веществах, вид которых вызывал при досмотре подозрение. Кое-кто всерьез предлагал задерживать на это время любой транзитный груз, отправленный через территорию Венгрии. А пока такие предложения подвергались всестороннему обсуждению, через границу полным ходом шли наркотики то в виде лекарственных средств или зубной пасты, то в упаковке для косметики, а иногда и совсем без всякой маскировки.

Работу по борьбе с непрошенными транзитными грузами и их отправителями необходимо было вести сразу в нескольких направлениях. Во-первых, надо было облегчить досмотр, а для этого предстояло обеспечить таможню простым, экспрессным и в то же время надежным методом, который бы позволил, не прибегая к помощи сложных приборов, установить присутствие веществ, находящихся в утвержденном перечне наркотиков. Тем самым можно было бы освободить сотрудников лабораторий от выполнения примитивных анализов и поручать им исследование незнакомых веществ, вызвавших у таможенников определенное подозрение.

Во-вторых, предстояло разработать схему лабораторных исследований. Особый интерес представляли методы качественного анализа, которые бы давали возможность быстро идентифицировать неизвестное вещество. Было ясно, что чаще всего эксперту придется давать ответ на вопрос, есть ли в переданном ему образце вещества, числящиеся в списке наркотиков. Выполняя такое задание, химику не надо заниматься количественными определениями, и он может не ломать себе голову над тем, из каких компонентов состоит данный образец. Опытные специалисты сразу поняли, что вопросы идентификации неизвестных соединений удобно решать с помощью тонкослойной хроматографии — одного из наиболее доступных и простых методов анализа.

Но для эффективного использования этого метода надо было прежде всего подобрать оптимальные условия, позволяющие выделить из смеси любое наркотическое вещество. А это означало, что, испробовав всевозможные варианты, надо было остановиться на такой комбинации носителя, подвижной фазы, времени и в ряде случаев температуры хроматографирования, которые дают возможность наиболее эффективно идентифицировать данное вещество.

Предположим, что нам требуется добиться полного разделения смеси на отдельные компоненты, а продолжительность анализа должна быть минимальной. Обе эти цели нельзя достигнуть одновременно, и поэтому речь идет только о поиске оптимального соотношения времени хроматографирования и полноты разделения. Часто, например, требуется выполнить анализ с минимальными затратами времени, и в этом случае приходится пойти на некоторое ухудшение качества разделения. Но понятие «некоторое» имеет довольно четкие границы, потому что разделение может ухудшиться до такой степени, что пятна анализируемых



веществ сольются в одно сплошное пятно, и тогда ни о какой идентификации говорить уже не придется. Подбор оптимальных условий хроматографирования — длительный процесс, но использование хорошей методики быстро компенсирует затраты времени на ее разработку.

Итак, представим себе, что в лабораторию поступил какой-то материал, при досмотре показавшийся таможенной службе подозрительным. Теперь эксперт должен прежде всего проверить, в какой степени обоснованно беспокойства таможенников.

Задача эта не из легких. Неочищенное растительное сырье, из которого затем извлекают наркотики, перевозят в виде вязкой массы. Сырье из побегов конопли упаковывают в джутовые мешки и перед отправлением к месту назначения на этих мешках проставляют специальный фирменный знак (рис. 3.5). Отдельные части и фрагменты растений мака или конопли легко узнать под микроскопом по специфической форме этих остатков. Получив такую информацию, химик уже может решать, какой из методик для идентификации опийных алкалоидов мака и наркотических соединений, содержащихся в растении конопли, ему лучше всего воспользоваться.

Значительно больше трудностей доставляет проверка очищенного сырья, хотя, как правило, и эта задача вполне разрешима. Лишь на первый взгляд такой материал кажется, скажем, обычным белым порошком, но под оптическим микроскопом открывается совершенно иная картина. В объективе микроскопа отчетливо видны мелкие кристаллики, морфологические особенности которых позволяют отличить одни вещества от других и помогают химику выбрать наиболее рациональную методику анализа. К тому же визуальные наблюдения препарата под микроскопом зачастую сразу дают ответ на вопрос, является ли данный материал индивидуальным веществом или смесью отдельных компонентов. Поместив исследуемое вещество на обогреваемый предметный столик микроскопа, можно выяснить, начинается ли плавление кристаллов при какой-то определенной температуре или в некотором температурном интервале. В первом случае вещество является, по всей вероятности, химически чистым, а во втором оно загрязнено теми или иными примесями. Очень полезно провести исследование растворимости образца, которое явно показывает, в каких растворителях данное вещество полностью переходит в раст-



Рис. 3.5. «Фирменная» упаковка гашиша. Длина мешочка составляет 25 см.

вор, а в каких совершенно не растворяется. Всей этой информации, как правило, вполне достаточно, чтобы подтвердить или опровергнуть подозрения, возникшие при таможенном досмотре, а в случае необходимости дать конкретные рекомендации для более подробных исследований.

Еще труднее дать заключение о наличии наркотиков в веществах, перевозимых в растворенном состоянии или под видом каких-то товаров массового спроса. Однако годы, проведенные в борьбе с торговцами «белой смертью», не прошли даром, они помогли накопить опыт, который и в этих сложных случаях способствует целенаправленной работе аналитиков. Эксперты знают, например, что очень часто сигареты вместо табака набивают марихуаной и гашишем. Это облегчает и перевозку контрабандных материалов через границу, и доставку их к любителям затянуться наркотической отравой.

Наркотические средства, переправляемые транзитом в виде растворов, порошков или товаров массового спроса, довольно сложно идентифицировать. О некоторых способах, позволяющих установить наличие наркотиков в таких грузах, мы поговорим чуть позднее. Здесь же стоит упомянуть вот о чем. После того как венгерские эксперты по борьбе с наркотиками взяли на вооружение тонкослойную хроматографию и смогли давать однозначный ответ на запрос таможенной службы не позднее чем через два часа после задержки груза на границе, контрабандисты заметно снизили свою активность на путях, пролегающих через Венгрию и начали искать более безопасные маршруты. Так, если раньше конфискация партий наркотиков массой до 100 кг была обычным явлением, то в настоящее время учет изъятых наркотических веществ идет уже на граммы.

Контроль за наличием наркотиков — это только одна из областей применения тонкослойной хроматографии в криминалистике. В следующем разделе мы приведем пример того, как тонкослойная хроматография оказала помощь в расследовании обычного уголовного дела. Эксперт использовал знакомый нам метод «отпечатков пальцев». Принцип метода, как мы уже объясняли, заключается в том, что эксперт не пытается ответить на вопрос, с какими именно веществами связано появление всех зон на хроматограмме, а ищет пятна, находящиеся на одном и том же расстоянии от линии старта. Убедившись в этом, ему остается «только» объяснить причину идентичности пятен. Вот как проходило расследование.

## Бандиты-«чистюли»

Однажды поздним вечером немолодая со вкусом одетая женщина возвращалась домой. Весь вечер она провела с внуками, дав возможность молодым родителям побывать в театре. Путь к дому проходил через заброшенный пустырь, по краям которого находились лишь заросли кустарника. Вдруг из-за кустов показались двое здоровенных молодых парней. Приблизившись к женщине, они потребовали деньги. Та пыталась объяснить, что денег у нее с собой нет, но в ответ посыпались тяжелые удары. «Храбрецы» продолжали избиение и после того, как несчастная жертва упала. Били прямо ногами, а один особенно сильный удар был нанесен в область живота. Пустырь находился в тихом квартале, и жалобные крики о помощи услышали жители ближайших домов. Последовал звонок в полицию, и патруль немедленно прибыл на место происшествия. Избитую женщину срочно доставили в больницу, а бандитов задержали и взяли под стражу.

Вскоре из больницы сообщили о смерти пациентки. Вскрытие показало, что смерть наступила после сильного удара в живот. Вначале оба задержанных полностью отрицали свою вину, затем они признались в попытке ограбления, но факт избиения ногами категорически отвергли. Отправив на экспертизу одежду бандитов и их жертвы, следователь попросил эксперта выяснить, кто из подозреваемых мог нанести роковой удар ногой. Проведя необходимое расследование, эксперт установил факт пересечения следов и тем самым доказал наличие контакта между предметами одежды, принадлежащими убитой, и одеждой бандитов. Но вопрос о том, чей удар привел к трагической развязке, пока оставался без ответа. Правда, всплыла одна интересная деталь: перед выходом из дома оба бандита до блеска начистили обувь. Осмотрев сияющий глянец ботинок, эксперт решил попытаться отыскать следы сапожного крема на одежде потерпевшей. Однако прежде всего надо было убедиться в том, что по небольшому пятнышку, снятому с одежды, можно опознать ботинок, который был на ноге убийцы. Ранее эксперту не приходилось заниматься проблемами идентификации сапожных кремов, а времени на приобретение соответствующих знаний было очень мало. Вначале он взял в руки чистый лоскут и тщательно собрал остатки крема с ботинок обоих задержанных. Затем он обработал



собранный материал растворителем, а растворы нанес на пластинку, используемую в тонкослойной хроматографии. Хроматографирование показало, что в расположении зон у обоих образцов имеются существенные отличия. Но теперь предстояло выяснить, можно ли на основании этих отличий делать выводы, которые впоследствии лягут в основу обвинительного заключения? Ответственность эксперта в таком случае очень велика: ведь тот, кто нанес удар ногой, и будет обвиняться в убийстве.

В течение последующих двух недель эксперт углубился в литературу о сапожных кремах. Он ознакомился с тонкостями технологии изготовления этих товаров, изучал состав исходного сырья и выяснил, по каким признакам можно отличить содержимое двух коробок с одинаковыми этикетками, вся разница между которыми заключается только в сроках изготовления. В то самое же время эксперт проанализировал методом тонкослойной хроматографии множество обувных кремов самых разных марок, а также образцы кремов, найденных при обыске в прихожих квартир, где жили подозреваемые. Выяснилось, что один из них чистил свои ботинки только светло-коричневым кремом, который хранился в небольшой жестяной коробочке, а другой смешивал кремы светло-коричневого, темно-коричневого и красного цвета из тюбиков. Получив все эти данные, эксперт почувствовал себя значительно более уверенно и решил приступить к осмотру одежды убитой женщины. Особенно внимательно он искал места с ярко выраженными признаками повреждения одежды, которые могли возникнуть при нанесении смертельного удара. Но никаких окрашенных следов ни визуальный осмотр, ни микроскопические исследования не выявили. Эксперт продолжал свою работу. Он отрезал от платья два куска: один – участок сильно поврежденной материи, а второй – участок, куда нога убийцы практически не могла попасть. Затем оба куска материи были обработаны растворителем, а полученные растворы нанесли на линию старта хроматограммы. На эту же пластинку нанесли растворы полученные при обработке растворителем остатков кремов, снятых с ботинок подозреваемых, а также растворы, содержащие образцы кремов, которыми ежедневно оба чистили свои ботинки. Хроматографический анализ дал следующий результат. На сильно поврежденном участке женской одежды обнаружены следы вещества, которое представляет собой комбинацию кремов трех сортов. На других участках оде-

ды подобных следов найдено не было. Вывод эксперта лег в основу обвинительного заключения о различной мере ответственности двух участников избиения женщины. Одному из них было предъявлено обвинение в нанесении тяжелых телесных повреждений, повлекших за собой смерть, и был вынесен суровый приговор.

### 3.3. «Золотой век» хроматографии

В 1952 г. английский ученый А. Дж. Мартин\* и его сотрудник А. Джеймс, занимаясь анализом жирных кислот, сделали два очень важных наблюдения. Во-первых, они обнаружили, что методом хроматографии можно разделить не только растворенные жидкие вещества, но также газы и пары. Во-вторых, они показали, что разделение может осуществляться не только благодаря многократному повторению цикла адсорбция – десорбция, но и путем чередования абсорбции и десорбции.

Слова адсорбция и абсорбция отличаются между собой одной буквой, но используются они для обозначения совершенно различных процессов. Адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (твердой – газообразной, твердой – парообразной, твердой – жидкой). При абсорбции растворы, газы или пары тоже соприкасаются с жидкой фазой, но молекулы этих веществ не задерживаются на поверхности раздела, а поглощаются, то есть растворяются, в объеме жидкости и твердого тела (рис. 3.6). Явления, связанные с абсорбцией газов в жидкостях, лежат в основе газожидкостной хроматографии – наиболее распространенного в настоящее время метода разделения. Когда над жидким раствором находится газ, то между молекулами газа, которые растворяются в жидкости, и теми, что остаются в газовой фазе, устанавливается динамическое равновесие. Если над жидкостью находится не индивидуальный газ, а смесь газов и эта смесь начнет перемещаться, то отдельные компоненты газовой смеси, обладая различной растворимостью в этой жидкости, пе-

\* Мартин Арчер Джон Портер (р. 1910) – английский биохимик и физикохимик. За разработку метода распределительной бумажной хроматографии совместно с Р. Сингом в 1952 г. удостоен Нобелевской премии. – *Прим. перев.*



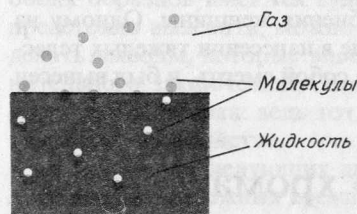


Рис. 3.6. Адсорбция на границе раздела жидкой и газовой фаз.

редвигаются с разными скоростями. В конечном счете газовая смесь разделится на составные части. Как видно, принцип разделения жидких смесей, предложенный Цветом, может найти применение и для анализа смесей газов. Внедрение этого принципа в аналитическую практику открыло «золотой век» хроматографии, который продолжается и в наши дни. Хроматография развивается сразу в нескольких направлениях, и специалисты, работающие в одной области хроматографии, часто не очень уверенно себя чувствуют в ее соседних областях.

Большинство хроматографических методов основано на том, что анализируемую смесь вместе с подвижной фазой пропускают через хроматографическую колонку. В зависимости от того, является ли неподвижная фаза твердым носителем или жидкостью, компоненты анализируемой смеси адсорбируются на поверхности твердого тела или растворяются в жидкости. В результате эти компоненты удерживаются неподвижной фазой и продвигаются по колонке медленнее, чем инертная подвижная фаза. Если условия хроматографирования благоприятны для разделения, то каждый компонент удерживается неподвижной фазой по-разному. В результате скорости продвижения отдельных компонентов вдоль колонки будут неодинаковы, и, как и в опытах Цвета, каждый компонент образует свое «кольцо», и эти «кольца», или, как их теперь называют, зоны, раздельно, одна за другой выйдут из колонки.

Механизм разделения смесей в колонке не зависит от того, находятся ли отдельные компоненты в газовой фазе или в жидком растворе, хотя хроматографы, предназначенные для манипулирования с газами и жидкостями, имеют разную конструкцию. Прибор для анализа смесей в виде газа

или пара называется газовым хроматографом, а метод анализа — газовой хроматографией. Жидкие смеси анализируют с помощью жидкостного хроматографа, и метод анализа получил название жидкостной хроматографии.

## Хроматограф

Колонку, в которой происходит разделение смесей, по праву считают «душой» хроматографа (рис. 3.7), хотя в современных приборах это устройство совсем непохоже на широкую трубку, использованную Цветом в своих первых опытах. Как правило, хроматографические колонки изготовляют из металлических или стеклянных, а сейчас и кварцевых трубок, внутренний диаметр которых не превышает 2 мм, длина меняется от нескольких сантиметров до нескольких метров. Для того чтобы длинные трубки можно было бы поместить в камеру хроматографа с регулируемой температурой, то есть в термостат, их обычно скручивают в спираль. В таких колонках находится неподвижная фаза. Твердая неподвижная фаза представляет собой пористый адсорбент. Колонки с жидкой неподвижной фазой можно приготовить двумя способами. Первый способ заключается в том, что в колонку помещают твердый адсорбент, предварительно пропитанный жидкой фазой. Второй способ состоит в том, что жидкую фазу наносят на пористые стенки длинных капилляров.

Для того чтобы проследить за процессом разделения, надо точно измерить время прохождения данного компонента смеси через колонку, то есть время выхода из колонки. Этой цели служит детектор — устройство, способное давать электрический сигнал при изменении какого-либо физического свойства компонентов, выходящих из колонки. Если через детектор проходит газ-носитель, на диаграммной ленте записывается более или менее горизонтальная прямая, которую называют нулевой линией. Если же с потоком газа-носителя в детектор попадает определяемый компонент с иными, чем у газа-носителя, физическими свойствами, перо самописца начнет отклоняться от нулевой линии и перемещаться в направлении, перпендикулярном направлению движения диаграммной ленты. После прохождения через детектор разделяемой на компоненты смеси хроматограмма (запись на диаграммной ленте) представляет собой набор колоколо-

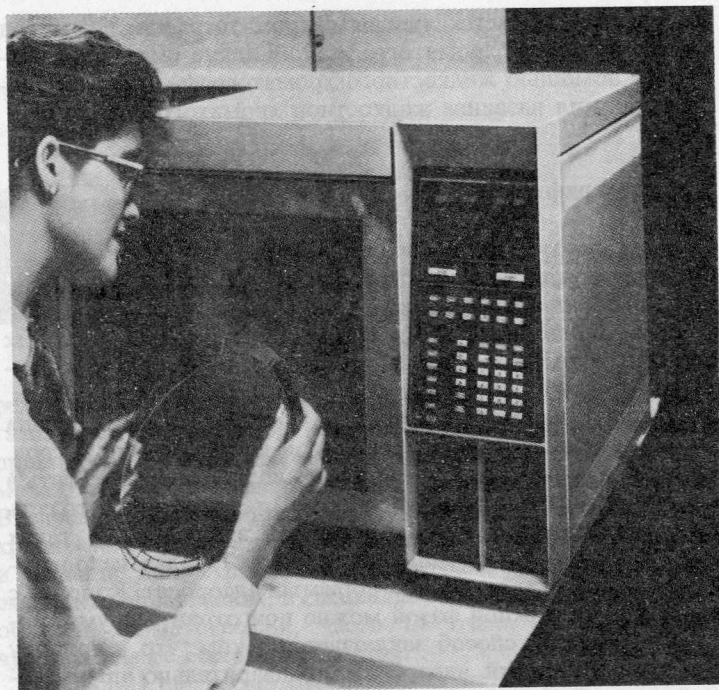


Рис. 3.7. Установка хроматографической колонки.

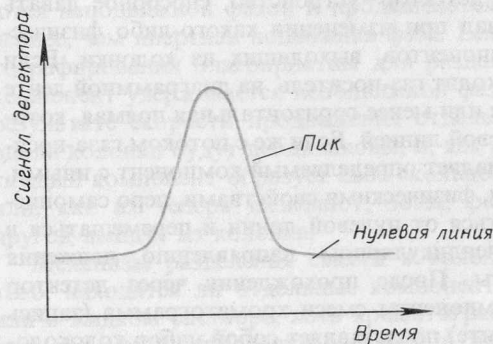


Рис. 3.8. Изменение высоты хроматографического пика во времени.

образных пиков, каждый пик соответствует, как правило, одному компоненту (рис. 3.8).

Важной деталью хроматографа является дозатор — устройство для ввода пробы, которое позволяет быстро в виде компактной порции ввести в поток газа-носителя строго определенное количество анализируемого вещества. Очень часто пробу вводят следующим образом. Сначала образец набирают в шприц-дозатор иглой медицинского шприца, а затем, как показано на рис. 3.9, этой иглой прокалывают силиконовую прокладку и вводят соответствующий объем образца в поток газа-носителя. Другой широко распространенный метод введения пробы заключается в следующем. Вначале поток исследуемого газа пропускают через небольшую трубку, объем которой предварительно был точно определен. Затем поворотом крана в этот известный объем поступает газ-носитель и выталкивает оттуда в колонку оставшуюся пробу.

Дозатор газового хроматографа снабжен обогревающим устройством, и это дает возможность подавать в прибор жидкие при комнатной температуре пробы. Обогреваемый дозатор очень быстро испаряет жидкую пробу, и образовав-

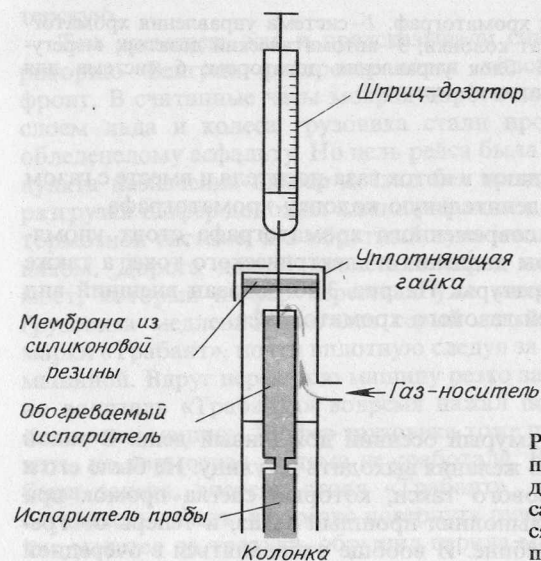


Рис. 3.9. Введение пробы шприцем-дозатором через самоуплотняющуюся резиновую прокладку.



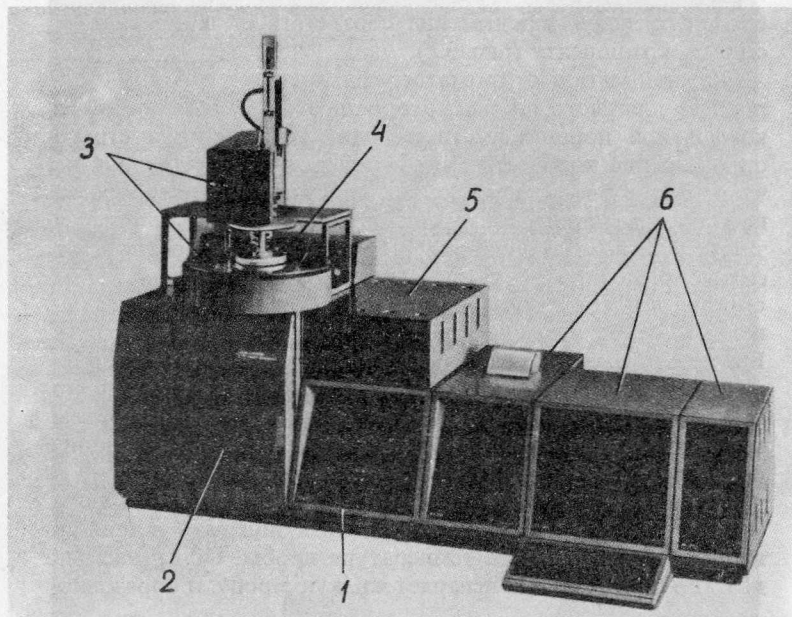


Рис. 3.10. Газовый хроматограф. 1—система управления хроматографом; 2—термостат колонки; 3—автоматический дозатор; 4—регулятор давления; 5—блок управления дозатором; 6—система для обработки результатов измерения.

шие пары попадают в поток газа-носителя и вместе с газом поступают в разделительную колонку хроматографа.

Среди узлов современного хроматографа стоит упомянуть и регуляторы давления и электрического тока, а также регулятор температуры. На рис. 3.10 показан внешний вид одной из моделей газового хроматографа.

### Цена ошибки

За окном стоял хмурый осенний дождливый день. В такой день нет никакого желания выходить на улицу. Не было его и у водителя грузового такси, который слегка промок при погрузке, когда выполнял прошлый заказ, и теперь отогрелся в теплой кабине. И вообще отправляться в очередной

рейс он пока не решался, потому что чувствовал, что тормозная система машины неисправна. По правилам ему надо было сразу отправляться в ремонтную мастерскую, хотя многие водители в таких случаях просто подливают в систему тормозную жидкость и продолжают «крутить баранку». Ехать в мастерскую водителю совершенно не хотелось. День будет потерян, да к тому же обратно придется возвращаться пешком, что в такую погоду его и вовсе не радовало. Поразмыслив немного, он окончательно решил, что достанет тормозной жидкости и дольет в тормозную систему. Сделать это было, как ему казалось, совсем не трудно, так как он слышал, что перед дверью в комнату для отдыха шоферов стояла канистра с тормозной жидкостью. Пополнив запас тормозной жидкости в своей машине, водитель сел за руль и довольный проделанной работой выехал из автобусного парка. Машина была загружена очень основательно, почти до предела. Отъехав от парка, водитель понял, что тормоза лучше работать не стали. Теперь он твердо знал, что исправить дефект можно только в мастерской: а для этого надо было бы прежде всего разгрузить машину. Но не терять же время на разгрузку! Решено. Раз все дело в тормозах, надо двигаться очень осторожно, а уже по завершении рейса непременно сразу же отправиться в мастерскую.

Тем временем, как и предсказывали синоптики, на территорию Венгрии распространялся холодный погодный фронт. В считанные часы мокрая дорога покрылась тонким слоем льда и колеса грузовика стали проскальзывать по обледенелому асфальту. Но цель рейса была уже близка, и до пункта назначения шофер доехал без происшествий. После разгрузки шофер доложил администрации о неисправности в тормозной системе, и в обратный путь машина шла порожняком. Дорога домой пролегла через железнодорожный мост, который шофер пересекал уже много раз. Впереди грузовика медленно двигался серый легковой автомобиль марки «Трабант», почти вплотную следуя за другой легковой машиной. Вдруг переднюю машину резко занесло в сторону, но водитель «Трабанта» вовремя нажал педаль тормоза и остановил машину. Шофер грузовика тоже пытался затормозить, но тормозная система не сработала. Встречная полоса была занята, впереди стоял «Трабант», и ему ничего не оставалось делать, как резко повернуть руль направо. Грузовик вылетел на тротуар, обрушил перила моста и рухнул на



стоявший на путях товарный состав. Водитель скончался на месте. Велик был и материальный ущерб этого дорожного происшествия.

Теперь предстояло выяснить виновника и причину катастрофы. После осмотра места происшествия специалисты собрали обломки разбитой машины и занялись исследованием технического состояния различных узлов автомобиля. От следствия, конечно, не ускользнуло, что в течение того трагического дня шофер неоднократно заводил речь о неисправных тормозах. Поэтому тормозную систему обследовали особенно тщательно. Оказалось, что механическая часть тормозной системы действительно функционировала далеко не безупречно, однако причиной серьезной аварии она быть не могла. Перебирая в памяти события последнего дня в жизни водителя, его товарищи вспомнили, как он подливал новую порцию тормозной жидкости. Эксперт взялся за анализы.

С помощью газовой хроматографии он сравнил образец тормозной жидкости заводского изготовления с жидкостью, залитой в грузовое такси. Анализ показал, что по составу образцы сильно отличаются друг от друга. Далее, отобрав пробу из канистры, стоявшей около комнаты для отдыха шоферов, эксперт обнаружил, что содержимое канистры совсем непохоже на тормозную жидкость. Зато составы жидкостей, находившихся в цилиндрах тормозной системы разбитого грузовика и в канистре, были очень близки. В ходе дальнейшего расследования было установлено, что жидкость, налитая в канистру, никакого отношения к тормозной системе не имела, и попадание ее в эту систему могло иметь самые тяжелые последствия для движущегося автомобиля.

Уверенность водителя в том, что в канистре налита тормозная жидкость, оказалась заблуждением. И вот за это заблуждение, помноженное на собственное легкомыслие, он поплатился жизнью.

### 3.3.1. Как отыскать в толпе знакомое лицо?

Теперь мы знаем, что хроматография представляет собой метод разделения различных соединений. Прибором для проведения процессов разделения обычно служит хроматограф, в котором компоненты анализируемой смеси выходят из колонки отдельными зонами и попадают в детектор.

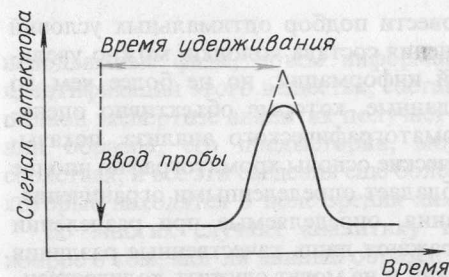


Рис. 3.11. Определение времени удерживания по хроматографическому пику.

Детектор способен регистрировать изменение какого-то определенного физического свойства смеси, например ее теплопроводности или показателя преломления. Поскольку физические свойства выходящей из колонки смеси зависят от состава, момент прохождения через детектор отдельной зоны регистрируется соответствующим сигналом. Для идентификации органических веществ используется так называемое время удерживания, то есть время, прошедшее с момента введения пробы в хроматограф до момента появления вещества в детекторе (рис. 3.11). Для большей надежности правильность идентификации проверяют с помощью чистого индивидуального соединения. Делается это следующим образом. Исследуемую смесь разбивают на несколько образцов и в каждый образец вводят строго определенное количество индивидуального соединения, присутствие которого предполагается в этой смеси. Если идентификация по времени удерживания проведена правильно, то высота соответствующего пика на хроматограмме после введения индивидуального соединения должна увеличиться. Однако этот метод нельзя назвать однозначным, потому что среди огромного количества органических соединений есть множество веществ с одинаковыми временами удерживания.

В настоящее время в аналитическую химию все решительнее вторгается теория информации. По оценкам специалистов, для идентификации совершенно неизвестного вещества необходим объем информации, примерно равный 300 бит. Напомним, что бит — это единица измерения объема информации. При однократном газохроматографическом разделении удается получить объем информации, соответствующий

щий 4–6 бит. Если провести подбор оптимальных условий разделения путем изменения состава колонки, можно увеличить объем полученной информации, но не более чем до 15–20 бит. Подобные данные, которые объективно оценивают возможности хроматографического анализа, показывают, что, хотя теоретические основы хроматографии вполне надежны, этот метод обладает определенными ограничениями. Времена удерживания, определяемые при разделении компонентов смеси, отражают лишь качественные различия анализируемых соединений и не могут служить количественными характеристиками. В результате в процессе хроматографического разделения совершенно неизвестного вещества удается получить не больше 1–2 % информации, необходимой для его идентификации.

Приходится сделать вывод, что знаменитая (!) хроматография на самом деле не так уж всемогуща. Так почему же мы все-таки говорим о золотом веке хроматографии? Дело в том, что при всех своих ограничениях этот метод можно назвать практически универсальным методом анализа. К тому же случаи, когда об анализируемом веществе ничего неизвестно, можно буквально пересчитать по пальцам, и необходимость в получении сразу 300 бит информации возникает очень редко. Один из таких редких примеров – определение состояния водоемов вблизи венгерского города Ваца. При этом на основании результатов анализа многочисленных проб было идентифицировано огромное количество химических соединений, по полученным данным выявлен источник загрязнения и установлено, какие вредные примеси проникли в почвенные воды.

В повседневной работе аналитик имеет дело с довольно ограниченным кругом веществ, и, получая образец, он обычно знает, присутствие каких соединений необходимо проверить в этом образце. Такие же проблемы ежедневно решают сотрудники аналитических лабораторий, контролирующей заводскую продукцию, потому что им хорошо известно, какие вещества являются главными и побочными продуктами, а какие – вредными примесями. Аналогичные задачи ставятся при выявлении наркотических средств. Например, если дается заключение о том, что в данном образце присутствие наркотиков исключено, то ни подробного анализа, ни идентификации компонентов образца уже не требуется. Если анализ какого-то наркотического вещества можно провести, подобрав две подходящие для разделения

неподвижные фазы, объем информации, достаточный для идентификации этого вещества, составляет 8 бит. При более полной экспертизе аналитик получает данные о происхождении образца, его предыстории, морфологии, физических свойствах, и все эти сведения еще более сужают круг веществ, которые находятся в поле зрения химика.

Во многих случаях аналитику требуется ответить на вопрос о том, мог ли данный образец появиться из какого-то конкретного источника. Тогда идентификации всех компонентов образца вообще не требуется. Вспомним уже рассмотренные примеры, когда при расследовании трагической ошибки шофера, приведшей к его гибели, было необходимо сопоставить три образца тормозной жидкости или когда для выявления убийцы пришлось сравнивать образцы сапожных кремов. В обоих случаях эксперт проводил сравнение хроматограмм химических веществ по известному способу «отпечатков пальцев».

Если еще раз вернуться в обоим примерам, то можно прийти к выводу, что, перед тем как составить заключение, эксперты не только установили факты совпадения или расхождения образцов по составу, но провели значительно более глубокое исследование. Так, в случае с аварией грузовика эксперт доказал, что масло, находившееся в канистре, нельзя использовать в качестве тормозной жидкости, а для идентификации следов крема, сохранившихся спустя длительное время, эксперту пришлось провести целое научное исследование. Интерпретация причин совпадения и расхождения образцов – очень важная часть работы эксперта, требующая специальных знаний. В частности, необходимо было разобраться в том, как изменяется состав продуктов при отклонении условий выпуска от технологических регламентов или при длительном хранении на воздухе, а также в том, как при носке обуви меняется состав сапожного крема.

### «Белая смерть» в Сингапуре

Сингапур – город-государство площадью 584 км<sup>2</sup> и населением 2,3 млн. жителей\*. Контрабанда наркотиками с давних пор пустила здесь глубокие корни. В средние века городское

\* Государство Сингапур занимает площадь 619 км<sup>2</sup> и имеет численность населения 2,6 млн. человек [Страны мира: Краткий полит.-экон. справочник. – М.: Политиздат, 1989, с. 228]. – *Прим. перев.*



население когда-то маленького порта начало стремительно увеличиваться за счет массовой миграции из соседних районов Юго-Западной Азии и одновременно в городе стало резко возрастать число курильщиков опия. Курение опия вошло в привычку многих жителей Сингапура; британские колониальные власти еще накануне второй мировой войны зарегистрировали всех заядлых наркоманов и по официально утвержденным спискам регулярно обеспечивали курильщиков опия этим наркотиком. В более поздние времена то ли из-за ослабления влияния старых традиций, то ли под действием меняющейся рыночной конъюнктуры, опиум стал вытесняться другими наркотическими средствами. Так, с 1970 по 1972 г. на рынке доминировал гашиш, с 1973 по 1974 г. — метаквалон, а начиная с 1975 г. — героин.

Потребление наркотиков приняло такие масштабы, что для борьбы с этим социальным злом были приняты поистине «драконовские» законы. Так, за хранение всего лишь одной дозы героина, получившего название «белой смерти», виновному грозило десятилетнее тюремное заключение, а, если количество обнаруженного героина возрастало до 15 г, что соответствовало 150 дозам, мерой наказания могла быть уже смертная казнь.

В процессе борьбы с наркотиками увеличивался объем работы сингапурской криминалистической лаборатории, куда направляли на исследование все образцы, на которые падало подозрение, что они могли содержать наркотические вещества. Круг вопросов, которые ставились перед сотрудниками лаборатории, можно разделить на три группы. Чаще всего это был традиционный вопрос о том, содержит ли данный образец наркотическое вещество, и если содержит, то какое именно? Для того чтобы ответить на этот вопрос, обычно используют данные, полученные с помощью тонкослойной хроматографии. Ответ должен быть получен очень быстро, ведь от результатов анализа нередко зависит вынесение решения о взятии под стражу человека, подозреваемого в преступлении. Вопросы второй группы касаются содержания наркотических веществ в изъятом образце. Ответа на эти вопросы ждет представитель обвинения — прокурор, потому что ему предстоит решать, какую меру наказания он будет требовать для обвиняемого. Химик выполняет соответствующие анализы с использованием газовой хроматографии или жидкостной хроматографии, а в ряде случаев использует оба метода. Работа, связанная с идентификацией и количест-

венным определением известных наркотических веществ, особых затруднений не вызывает, так как в распоряжении аналитиков имеются разработанные методики, ставшие уже рутинными. Трудности, конечно, могут возникнуть, если количество образца очень мало, но для аналитика, работающего в криминалистике, такие образцы не в диковинку. Ему ежедневно приходится иметь дело с такими количествами вещества, которые находятся на грани чувствительности метода. Но если величина образца вполне достаточна для исследования, перед аналитиком могут поставить и вопрос третьей группы, а именно на основании химического состава образца выяснить условия его изготовления.

Как же может химик выполнить такую просьбу? Для расследования преступного бизнеса очень важно знать, какие виды наркотиков «выбрасывают» на рынок подпольные «фабриканты». Известно, что химические реакции превращения органических веществ практически никогда не протекают до конца. Значит, в любом образце наряду с продуктами реакции всегда можно обнаружить непревращенные исходные соединения. Представим себе далее, что какое-то химическое вещество можно синтезировать только в несколько стадий. В таком случае в синтезированном образце мы найдем не только остатки исходного соединения со своими примесями, но и промежуточные продукты, возникающие на отдельных стадиях синтеза. Кроме них в образце можно встретить и многочисленные продукты побочных реакций. Поскольку никто, как правило, не заботится об очистке наркотических средств, опытный аналитик по составу препарата без труда восстановит «биографию» наркотика. Прежде всего следует выяснить состав исходного сырья. Эта информация позволяет сделать очень важный шаг в разоблачении подпольных изготовителей наркотиков, ведь во всем мире осуществляется количественный контроль за расходом химических реактивов. Состав продуктов, образующихся на промежуточных стадиях синтеза, дает возможность получить ряд сведений о технологии изготовления наркотиков. Располагая этими сведениями, можно с большей долей вероятности выяснить, проводился ли синтез профессионально в лаборатории, оснащенной соответствующим оборудованием, или его вели прямо в кухонной посуде.

Такой путь расследования представляется весьма простым, однако при решении практических задач, стоящих перед следствием, все оказывается значительно более сложным.



Начнем с того, что уличные продавцы ведут себя очень осторожно, и наличный запас наркотика у такого «предпринимателя» не превышает 1–2 порций наркотической отравы. В результате конфискации товара в руки химика попадает очень мало материала, в котором трудно определить содержание соединений-примесей. Но это еще не самое главное затруднение. Хуже всего то, что у аналитика зачастую нет в распоряжении экспериментальных методов, с помощью которых он мог бы ответить на поставленные перед ним вопросы.

Вполне возможно, что точно так же обстояло дело и в сингапурской криминалистической лаборатории. Ее сотрудники, по-видимому, могли воспользоваться «услугами» только газового хроматографа, а, как мы знаем, этот прибор мало пригоден для однозначной идентификации неизвестных соединений. Впрочем сингапурские аналитики не сдались. Теоретически были сконструированы всевозможные способы синтеза героина из самых разнообразных исходных соединений, рассмотрена вероятность образования разных побочных продуктов и проверено, какие именно комбинации ближе всего подходят к составам анализируемых образцов. Это была тяжелая и утомительная работа.

### Тайна брошенного хутора

В один из осенних дней 1978 г. шведским криминалистами и химикам-экспертам улыбнулось прямо-таки редкое счастье, так как совершенно рядовое событие, каким является поломка автомашины, помогло им раскрыть серьезное преступление. Все произошло так. В полицейский участок небольшого городка ворвалась измученная, кипевшая от возмущения женщина. Она рассказала, что в нескольких километрах от города на безлюдной сельской дороге ее автомобиль вдруг остановился из-за какой-то поломки. Раздумывая о том, как ей выйти из неприятного положения, она заметила, что в сторону хутора, расположенного не так уж и далеко от дороги, тянется телефонная линия. Оставив машину, она пешком направилась туда и, подойдя к дому, постучала. Но, о ужас! Дверь открыл мужчина в противогазе. Увидя посетительницу, он сделал непонятные движения, затем хлопнул дверью и больше не показывался. Волею неволей незадачливой автолюбительнице пришлось доби-

раться до города пешком. Так она и оказалась в полиции, где рассказала о возмущившем и испугавшем ее странном поведении обитателя хутора. Дежурному полицейскому такое поведение показалось не только странным, но и подозрительным, потому что он никогда не слышал о том, чтобы его соотечественники имели привычку носить дома противогаз. На хутор был срочно направлен наряд полиции, который вернулся не с пустыми руками: была обнаружена действующая лаборатория по промышленному производству амфетамина – опасного допинга\*, действующего на центральную нервную систему. Лаборатория была хорошо оснащена всевозможной химической посудой; там также хранилось прямо в мешках исходное сырье.

Все вещественные доказательства были налицо и попали в руки экспертов в нужных количествах. Эта была настоящая удача! Но полное расследование все-таки потребовало двух месяцев, ведь надо было в подробностях раскрыть способ изготовления этого допинга.

Значительно более сложным «маршрутом» пришлось идти при выяснении условий синтеза наркотика, изъятого у уличного сингапурского торговца.

Местные эксперты взяли на «вооружение» газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Работа этого детектора основана на том, что выходящий из разделительной колонки газ смешивается с водородом и сжигается в маленькой горелке. При высоких температурах вещества активируются и становятся реакционноспособными, в результате образуются сравнительно долгоживущие, но нестабильные частицы – ионы (частицы, несущие электрический заряд) и свободные радикалы\*\*, природа которых определяется характером анализируемых веществ. Сравнительно высокая продолжительность жизни этих частиц дает возможность зарегистрировать их присутствие. Если горение

\* Допинг (от англ. doping) – фармакологические и другие средства, которые при введении в организм резко и кратковременно стимулируют физическую и нервную деятельность. Применяется в ветеринарии, профессиональном спорте. В любительском спорте применение запрещено. – Прим. перев.

\*\* Свободные радикалы – очень реакционноспособные, даже при нормальных условиях нестабильные частицы (атом или группа атомов), обладающие неспаренным электроном, например  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ . Они являются промежуточными частицами во многих химических реакциях. – Прим. перев.

газа происходит между двумя электродами, на которые подается напряжение, то ионы, образовавшиеся в пламени, в электрическом поле движутся к электроду с противоположным знаком и там превращаются в нейтральные частицы; в результате электрический ток во внешней цепи увеличится. Ионный ток в пламенно-ионизационном детекторе возникает из-за того, что молекулы водорода при высоких температурах разлагаются с образованием ионов. Когда органическое вещество попадает в пламя детектора, величина сигнала, то есть сила тока во внешней цепи, увеличится. Пламенно-ионизационный детектор характеризуется высокой чувствительностью, что позволяет обнаружить вещество, присутствующее в количестве  $1 \cdot 10^{-12}$  г.

Использование такого необычайно чувствительного пламенно-ионизационного детектора и дало возможность проанализировать состав наркотического препарата, изъятого у уличных торговцев. Задачу экспертов облегчало то, что на всей территории Сингапура, как выяснилось, продавался героин одного и того же сорта. Типичная хроматограмма образца героина, продаваемого в то время в этом городе, показана на рис. 3.12. Исследование состава примесей привело экспертов к следующим выводам:

- на всей территории Сингапура продавался героин, произведенный на одном и том же подпольном предприятии;
- исходным сырьем для синтеза не мог служить морфин, выделенный из представленного на экспертизу растения мака;

- в качестве исходного вещества был использован синтетический морфин, содержащий примесь кодеина;

- морфин был превращен в героин одностадийным ацетилированием;

- химические превращения проводили в самых обычных условиях на довольно примитивном оборудовании.

Последний вывод был основан на том, что образцы героина, конфискованные в разных «торговых» точках города, весьма заметно отличались по составу, причем отличия почти всегда можно было объяснить отступлениями от «технологического» режима.

Период времени с момента передачи образцов наркотика в лабораторию и до получения экспертами этих основных выводов был сравнительно коротким, и работу, выполненную экспертами, иначе как героической не назовешь. Тем не менее даже такие темпы оказались недостаточны: право-

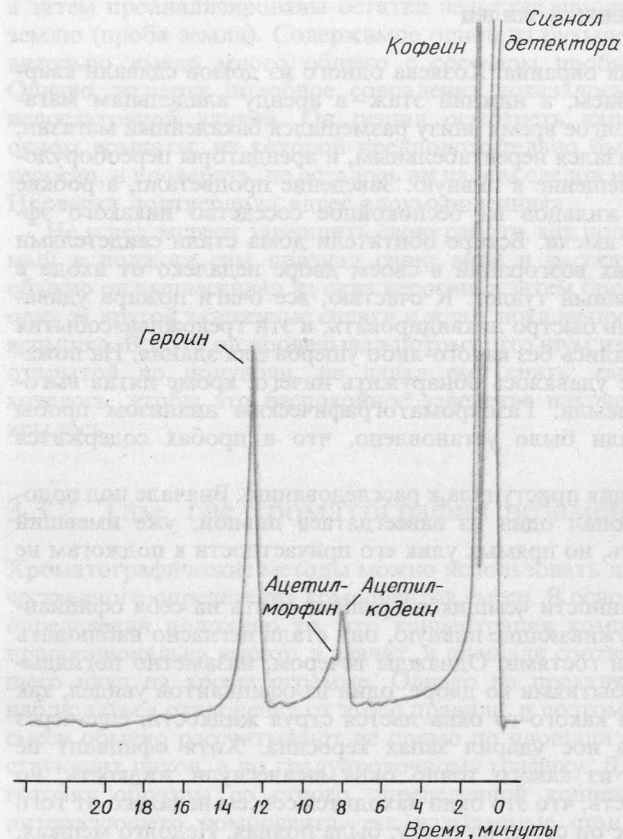


Рис. 3.12. Хроматограмма героина, приобретенного в Сингапуре.

охранительные органы не смогли выполнить поставленную перед ними задачу – быстро разоблачить преступников, наладивших массовое производство наркотической отравы.

Помимо борьбы с распространителями наркотиков газовая хроматография зарекомендовала себя незаменимым методом и в других областях криминалистики. Вот один характерный пример.



## Рассерженный жилец

Городская окраина. Хозяева одного из домов сдавали квартиры в наем, а нижний этаж – в аренду владельцам магазинов. Долгое время внизу размещался бакалейный магазин, но он оказался нерентабельным, и арендаторы переоборудовали помещение в пивную. Заведение процветало, а робкие жалобы жильцов на беспокойное соседство никакого эффекта не имели. Вскоре обитатели дома стали свидетелями нескольких возгораний в своем дворе недалеко от входа в общественный туалет. К счастью, все очаги пожара удавалось очень быстро ликвидировать, и эти тревожные события заканчивались без какого-либо ущерба для здания. На пожарах не удавалось обнаружить ничего, кроме пятна выгоревшей земли. Газохроматографическим анализом пробы этой земли было установлено, что в пробах содержится керосин.

Полиция приступила к расследованию. Вначале под подозрение попал один из завсегдатаев пивной, уже имевший судимость, но прямых улик его причастности к поджогам не было.

Обязанности «сыщиков» решили взять на себя официанты, обслуживающие пивную, они стали негласно наблюдать за своими гостями. Однажды вечером, назаметно поглядывая за событиями во дворе, один из официантов увидел, как сверху из какого-то окна льется струя жидкости, еще через минуту в нос ударил запах керосина. Хотя официант не заметил, из какого точно окна выплеснули жидкость, но уверенность, что это окно находится совсем недалеко от того места, где он стоял на посту, была полная. Недолго мешкая, внимательный «постовой» бросился к телефону и позвонил в полицию. Во двор высыпали посетители пивной, узнавшие о происшествии, но, конечно же, угадать окно, за которым был злоумышленник, никто не сумел. Подоспевшие полицейские начали обходить квартиры, однако жильцы в один голос утверждали, что о керосине и поджоге не имеют никакого понятия. В ряде квартир керосин все же нашли и изъяли.

Итак, в лабораторию поступило несколько бутылей с керосином; экспертиза должна была дать ответ на вопрос, какую из них использовали при попытке устроить пожар. Исследование проводили методом газовой хроматографии, а для идентификации использовали уже описанный нами ранее метод «отпечатков пальцев». Прежде всего были уста-

новлены различия по составу керосина в различных бутылках, а затем проанализированы остатки вещества, пролитого на землю (проба земли). Содержимое одной из бутылей действительно имело много общего с составом пробы земли. Однако эксперту подобное совпадение показалось все же недостаточной уликой. Он решил осмотреть карниз под окном комнаты, из которой предположительно был вылит керосин, и проверить, не осталось ли на нем следов керосина. Проверка подтвердила адрес злоумышленника.

Не успел эксперт завершить свою работу, как подозреваемый в поджоге сам признал свою вину и рассказал, что обычно он выплескивал из окна керосин, а затем бросал вниз одну за другой зажженные спички и ждал, пока не произойдет вспышка. Все это он проделывал потому, что шум из пивной, открытой до полуночи, не давал ему спать; ему очень хотелось, чтобы это беспокойное заведение наконец-то закрылось.

### 3.3.2. Там, где хроматография незаменима

Хроматографические методы можно использовать для количественного определения компонентов смеси. В основе таких определений положено то, что концентрация компонентов пропорциональна высоте, а значит, и площади соответствующего пика на хроматограмме. Однако на практике могут наблюдаться отклонения от этого правила, и поэтому состав смеси обычно рассчитывают не прямо по площади соответствующих пиков, а по градуировочному графику. Для этого готовят образцы со строго определенной концентрацией интересующего компонента – так называемые стандартные образцы или, точнее, образцы сравнения. Их хроматографируют в точно таких же условиях, что и анализируемые образцы неизвестного состава. Затем строят градуировочную кривую, вернее прямую, поскольку между концентрацией данного компонента в стандартном растворе и площадью или высотой соответствующего пика на хроматограмме анализируемой пробы должна существовать линейная зависимость. Как известно из математики, любую прямую можно построить всего по двум точкам. За одну из этих точек можно принять начало координат, потому что, если вводимая проба вообще не содержит данное вещество, то на хроматограмме не появится соответствующий пик, и нуле-



вой концентрации будет отвечать нулевая площадь пика. Значит, в принципе для построения градуировочного графика достаточно измерить площадь пика для раствора с одной известной концентрацией. Однако аналитики, известные своей скорпунезностью, считают, что построение графика по одному анализу (по одной точке) ненадежно. Обычно для градуировки используют не менее трех растворов с различной концентрацией определяемого вещества. Получив соответствующие данные, проверяют, действительно ли зависимость окажется прямолинейной.

Для расчета неизвестной концентрации необходимо, чтобы график зависимости площади пика от концентрации анализируемого компонента в стандартном растворе представлял собой прямую. Построение градуировочных графиков широко используется не только в хроматографии, но и в других методах аналитической химии.

Площади пиков должны определяться с большой точностью, и эта операция занимает много времени. Современные хроматографы для этих целей оснащены автоматическим интегратором, результаты обрабатываются на ЭВМ и передаются на распечатывающее устройство. Подключение к хроматографу вычислительной техники дает возможность выполнить также ряд операций по проверке и регулировке этого прибора и, в частности, оценить качество полученных результатов\*.

Аналитики никогда не доверяют результатам одного-единственного измерения. От любого образца, поступившего на анализ, отбирается несколько проб. Каждую такую пробу в совершенно одинаковых условиях готовят к анализу и затем проводят измерения. По результатам этих, так называемых параллельных, анализов находят среднее. Таким способом пытаются исключить влияние случайных ошибок. Число параллельных анализов обычно бывает не менее трех, но в тех случаях, когда к точности определения предъявляются повышенные требования, приходится выполнять и значительно большее число параллельных анализов. Для оценки качества результатов анализа используются две важные характеристики: правильность и воспроизводимость. Правильность оценивают по разности между средним нескольких измерений и истинным значением. Под воспроизво-

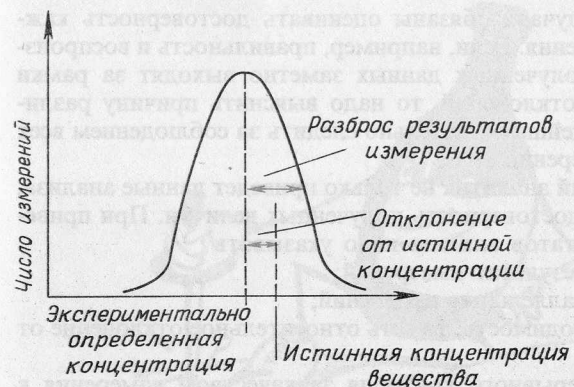


Рис. 3.13. Пример оценки результатов анализа.

димостью понимают отклонение результатов отдельных измерений от среднего, то есть это разброс результатов (рис. 3.13).

Для того чтобы оценить отклонение отдельных измерений от истинного значения, при анализе образцов с неизвестной концентрацией время от времени проводят анализ стандартного образца, то есть образца с известной концентрацией определяемого компонента. В идеале при небольшом разбросе результатов отдельных измерений среднее нескольких измерений должно быть равно истинному значению. Однако в реальных условиях мы можем лишь приблизиться к такому совпадению. По мере того как современные приборы и методы измерения становятся все более и более чувствительными, возрастает опасность, что на экспериментальные результаты все в большей степени будут влиять неизвестные факторы. Представим себе, например, что в одной из лабораторий, окна которой выходят на запад, проводят измерения при комнатной температуре на приборе, стоящем вблизи окна. Если аналитик в течение нескольких дней выполняет серию анализов, то можно быть уверенным, что результаты измерений, выполненных в первой половине дня и после обеда, окажутся различными. Известно, что измерения очень чувствительны к колебаниям температуры, а ведь солнечные лучи, проникающие в комнату, нагревают прибор и искажают данные, получаемые во второй половине дня. Чтобы избежать подобных неприятностей, аналитики в

\* Речь идет о точностных характеристиках результатов анализа. — Прим. ред.

некоторых случаях обязаны оценивать достоверность каждого определения. Если, например, правильность и воспроизводимость полученных данных заметно выходят за рамки допустимых отклонений, то надо выяснить причину различий и в дальнейшем тщательно следить за соблюдением всех условий измерений.

Грамотный аналитик не только приведет данные анализа, но и оценит достоверность полученных величин. При приведении результатов анализа надо указывать

средний результат измерений;

число параллельных измерений;

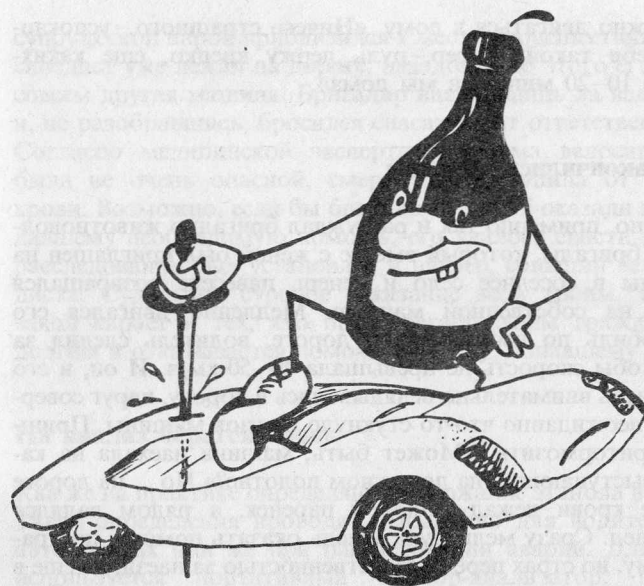
воспроизводимость, то есть относительное отклонение от среднего.

Для непрерывного контроля за качеством измерения к хроматографу можно подключить ЭВМ. Тогда, если при выполнении большой серии анализов какое-то значение выпадает за пределы допустимого отклонения, по сигналу ЭВМ прибор автоматически отключается, и его можно вновь включить только после исправления ошибки в ходе анализа.

### Этанол не включен в список наркотиков, однако...

Внедрение методов определения содержания этанола в крови повсеместно сопровождается применением ЭВМ для контроля качества измерений, а также для оценки серийных анализов. Практически везде для определения содержания этанола используются методики на основе газовой хроматографии; число ежегодных анализов в некоторых странах достигает нескольких десятков тысяч.

Этанол относится к группе психотропных веществ, но на территории европейских стран он не включен в списки наркотических веществ, потому что в этих странах потребление алкогольных напитков имеет давние традиции и даже наиболее культурная часть населения не видит в этой привычке особой опасности. Еще в Библии описан эпизод, связанный с опьянением Ноя, но человечество, как видно, не сделало для себя соответствующих выводов. В 1970–78 гг. от 15 до 20 % несчастных случаев при дорожно-транспортных происшествиях были так или иначе связаны со злоупотреблением алкогольными напитками. Правда, виновников аварий на дорогах, как правило, отнюдь нельзя было считать алкоголиками, злыми преступниками и тем более убий-



цами. Но как, например, должна относиться к таким людям мать, потерявшая в автокатастрофе своих детей? Итак, речь идет о людях, которые по общим понятиям вели трезвый образ жизни и пользовались заслуженным уважением окружающих, но в определенный момент, зная, что им предстоит сесть за руль, все-таки не нашли в себе силы решительно отклонить протянутую рюмку спиртного. Совершив наезд в нетрезвом виде, такие водители нередко бросают свои жертвы на произвол судьбы. Особенно часто это случается вдали от городских магистралей.

Предыстория здесь почти всегда одинакова. Вот конкретный случай. В сельской местности движение не слишком оживленное, а расстояния между населенными пунктами велики. Дружеская вечеринка подходит к концу, хозяева прощаются с гостями и не предлагают им остаться на ночлег. Дойдя до остановки, гости понимают, что последний автобус уже ушел. Компания подобралась веселая, и во время застолья никто не захотел остаться совершенно трезвым, а потом развести захмелевших друзей по домам. Остается один выход: сесть за руль и, никуда не торопясь,



осторожно двигаться к дому. «Ничего страшного, — успокаивает себя такой шофер, — руль держу крепко, еще каких-нибудь 10–20 минут — и мы дома».

### Чем закончились именины

Вероятно, примерно так и рассуждал бригадир животноводческой бригады, который вместе с женой был приглашен на именины в соседнее село и теперь навеселе возвращался домой на собственной машине. Медленно двигался его автомобиль по неосвещенной дороге, водитель следил за тем, чтобы скорость не превышала 40–50 км/ч. И он, и его жена очень внимательно вглядывались в дорогу, вдруг совершенно неожиданно что-то стукнуло о кузов машины. Пришлось притормозить. «Может быть, машина наехала на камень, выступающий на дорожном полотне?» Но ... на дороге в луже крови лежал молодой паренек, а рядом валялся велосипед. Сразу мелькнула мысль оказать помощь пострадавшему, но страх перед ответственностью за наезд, да еще в нетрезвом виде оказался сильнее чувства милосердия. Супруги быстро сели в автомобиль, а жертва осталась лежать на дороге. Впоследствии, когда преступники были установлены, они не занесли в протокол показания о том, как они провели время до утра, но было ясно, что в ту ночь им было не до сна. Беднягу велосипедиста, брошенного перепуганными супругами, вскоре нашли, но, к сожалению, помочь ему уже было нельзя.

Далее события развивались, как в любом расследовании. Труп отправили в морг, а одежду покойного вместе с велосипедом отослали в лабораторию. На место происшествия выехал следователь и начал разбираться, какие автомобили двигались в том же направлении, что и велосипедист, когда могло произойти столкновение и где вероятнее всего следует искать автомобиль со следами столкновения. Следователю удалось установить причастность бригадира к трагедии на ночной дороге. Увидев, что за ним пришли, бригадир, как ни странно, испытал явное облегчение. Он сразу сознался, что это он совершил наезд на несчастного парня, но все время растерянно повторял, что его машина двигалась по совершенно безлюдной дороге.

Машину бригадира отправили на экспертизу. И вот, какой вывод был сделан. Еще до того, как автомобиль с

супружеской парой приблизился к месту происшествия, велосипедист уже лежал на дороге; незадолго до этого его сбила совсем другая машина. Бригадир наехал лишь на велосипед и, не разобравшись, бросился спасаться от ответственности. Согласно медицинской экспертизе, травма велосипедиста была не очень опасной, смерть же наступила от потери крови. Возможно, если бы бригадир с женой оказали пострадавшему необходимую помощь, его удалось спасти. В ходе расследования был установлен и шофер, сбивший велосипедиста. Суд вынес суровое наказание всем троим, так как закон карает и тех, кто пренебрегает своим гражданским долгом и отказывается помочь человеку, попавшему в беду.

### На анализ берется кровь

Как же на практике определяют содержание этанола в крови? Такие определения проводят выборочно для водителей на автодорогах или же при расследовании аварий. Для этого используется портативный прибор-анализатор: шоферу предлагается сделать выдох в трубку анализатора. Если цвет индикатора не меняется, проверку можно считать законченной, но если изменение цвета произошло, проверка продолжается, так как возникает предположение, что проверяемый находится в нетрезвом состоянии. Пока это лишь подозрение\*, потому что вещество, находящееся в анализаторе, реагирует даже на очень небольшие концентрации этанола в выдыхаемом воздухе. Известны случаи, когда после полоскания рта зубным эликсиром, содержащим ничтожные добавки этанола, при проверке таких водителей спустя 10–20 минут цвет индикатора все же менял свою окраску. Разумеется, полоскать рот зубным эликсиром никому не возбраняется, однако, как правило, все же с помощью анализатора выявляются не ревностные поборники гигиены рта, а лица, находящиеся за рулем в нетрезвом состоянии. Впрочем, для окончательного решения вопроса о степени опьянения водитель может пройти в ближайший диагностический пункт и сдать кровь на анализ для определения этанола.

\* Заметим, что следы этанола присутствуют в воздухе, выдыхаемом и трезвым человеком. — *Прим. ред.*



Очень важное значение приобрела специально разработанная методика для определения этанола в крови. Взятие пробы крови на анализ осуществляется с помощью специального набора, упакованного в коробочку. В коробке находится кусочек марли, пропитанный дезинфицирующим составом, не содержащим этанола, игла в стерильной упаковке и пробирка, предназначенная для хранения проб крови. Завод-изготовитель гарантирует герметичность закрытой коробочки, то есть попадание этанола извне в пробу только что взятой крови исключается. На дне стеклянной емкости находится небольшое количество жидкости-антикоагулянта, которая препятствует свертыванию крови и облегчает выполнение последующих операций. После взятия пробы крови на анализ составляется протокол за подписью работника полиции, врача и испытуемого лица; в дальнейшем в этот же протокол заносятся результаты анализа.

### Анализ крови

Мы уже отмечали, что практически во всем мире определение этанола в крови проводят с помощью метода газовой хроматографии. Разработка надежной методики анализа была отнюдь не простым делом. Оказалось, что нельзя было просто пропускать кровь через хроматографическую колонку, потому что присутствующие в крови высокомолекулярные соединения прочно закрепляются на поверхности неподвижной фазы и быстро дезактивируют ее. Для определения содержания этанола в крови газохроматографическому анализу подвергают не саму кровь, а газовую фазу, то есть воздух, над образцом крови. Делается это следующим образом. Из стеклянной пробирки отбирают строго определенный объем испытуемой крови и наливают кровь в пенициллиновый пузырек. Пузырек быстро закрывают резиновой пробкой, а сверху для большей надежности пробку прижимают специальной алюминиевой крышечкой с круглым отверстием посередине. Точно так же герметизируют перед продажей и пузырьки, содержащие порошки антибиотиков.

Вначале в пузырьке находится тот же воздух, что и в лабораторном помещении. Паров спирта в этом помещении нет, и поэтому случайное попадание спирта в пузырек исключено. Однако находящиеся в крови вещества испаряются, и через определенное время между этими веществами в крови



Рис. 3.14. Схематическое изображение процесса перехода молекул этанола из пробы крови в воздушное пространство стеклянной емкости. а—исходное состояние; б—равновесие еще не достигнуто; в—равновесие достигнуто.

и в воздушном пространстве пузырька установится равновесие. Концентрации спирта в парах над поверхностью крови и в самой крови связаны между собой пропорциональной зависимостью (рис. 3.14). Если пенициллиновые пузырьки с кровью выдерживаются не при комнатной, а при повышенной температуре (40–60 °С), процесс перехода молекул этанола в паровую фазу будет более интенсивным. После того как равновесие достигнуто (это время указано в методике анализа), лаборант с помощью медицинского шприца отбирает пробу воздуха из пузырька, прокалывая иглой резиновую пробку. Пробу вводят в хроматограф, и она с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку. Там смесь разделяется на отдельные компоненты, и их появление на выходе из колонки регистрируется с помощью детектора.

Итак, существование пропорциональной зависимости между содержанием этанола в крови и в приповерхностном воздушном слое привело к разработке важного аналитического метода, который, несмотря на свои достоинства, имеет и ряд недостатков. Так, если герметично закрытый пенициллиновый пузырек выдержать при температуре ~ 40–60 °С, давление в нем повышается, и во время отбора пробы часть паров этанола вместе с воздухом может выйти из пузырька в отверстие между иглой шприца и материалом резиновой пробки. Кроме того, если шприц недостаточно герметичен, то надежно отмерить объем пробы воздуха, поступающей на

колонку, не удастся. Внимательно проследив за перемещением молекул этанола в ходе анализа, можно заметить и другие источники погрешностей этой методики. Для того чтобы свести их к минимуму, определение этанола в крови проводят методом внутренней стандартизации. Перед анализом к пробе крови добавляют точное количество вещества, близкого по своим физическим свойствам к этанолу, то есть вводят внутренний стандарт. Тогда любые потери этанола при анализе сопровождаются и уменьшением содержания этого стандарта при сохранении неизменным соотношения концентраций этанола и внутреннего стандарта. На полученной хроматограмме необходимо измерить высоту или площадь пика не только этанола, но и внутреннего стандарта. Согласно методике, предварительно строят график зависимости отношения высоты (площади) пиков от соотношения этанола и внутреннего стандарта в смеси. По графику определяют затем содержание этанола в неизвестном образце.

### Анализы на конвейере

Ежегодно в Венгрии выполняется почти пятьдесят тысяч анализов крови на содержание этанола. Услышав такую цифру, можно подумать, что контроль неоправданно велик. На самом деле принятые меры предосторожности отнюдь не лишние. Проведение массовых анализов на содержание этанола вполне сравнимо по объему выполняемых работ с работой крупного предприятия, оснащенного специальным оборудованием и обслуживаемого высококвалифицированными кадрами.

Согласно правилам, принятым в Венгрии, лицо, прошедшее обследование на присутствие этанола в крови, получает общее заключение медицинской экспертизы о степени опьянения в момент происшествия, например во время автомобильной катастрофы. Результат газохроматографического анализа служит только для подтверждения данных, полученных при врачебном осмотре. В других странах, например в Дании, результат анализа оформляется в виде самостоятельного заключения судебно-химической экспертизы.

В Копенгагенском институте судебной медицины определению содержания этанола в крови занимается специальная лаборатория, которая, выполняя ежегодно до 30 000 анализов крови и множество других рутинных анализов, превра-

тилась в самостоятельный аналитический центр. В среднем календарный год имеет 250 рабочих дней и ежедневная рабочая норма сотрудника лаборатории составляет, таким образом, 140 определений крови. Эта усредненная цифра не отражает, конечно, реальной нагрузки в отдельные дни, так как больше всего происшествий случается по крупным праздникам.

Аналитическая лаборатория института имеет 5 хроматографов, соединенных с ЭВМ и накопителем информации. Хроматографы работают в автоматическом режиме, в каждый образец крови предварительно вводится внутренний стандарт. В держателе образцов каждого хроматографа одновременно закрепляется 30 пенициллиновых пузырьков, причем пробы крови размещены в 21 пузырьке, в двух пузырьках находятся контрольные образцы с известной концентрацией этанола, один пузырек содержит многокомпонентную смесь, используемую для проверки времени удерживания, и, наконец, в последнем пузырьке хранится чистый внутренний стандарт или, как его называют холостой образец. Как видно, для того чтобы проанализировать 140 неизвестных образцов, приходится выполнить в общей сложности 200 анализов.

Управление хроматографами и контроль за анализами обеспечивается с помощью ЭВМ, куда поступает информация о том, в какой ячейке держателя в данный момент находится образец крови, а в какой — контрольный раствор или раствор, служащий для градуировки прибора. По заранее заданной программе компьютер выполняет градуировку, рассчитывает содержание этанола в образцах крови, сопоставляет результаты, полученные на различных хроматографах, и после статистической обработки выдает информацию о том, насколько приемлем разброс результатов параллельных определений. Если сравнение результатов, полученных на контрольных образцах, показывает, что в ходе анализа сделаны какие-то систематические ошибки или расхождение параллельных определений превышает допустимые пределы, с ЭВМ поступает сигнал, предупреждающий оператора. Когда результаты параллельных измерений укладываются в допустимые нормы, компьютер подсчитывает среднее содержание этанола в крови, отпечатывает соответствующие данные на бланке, который и отправляется в полицейское управление, приславшее запрос.



## Во что все это обходится?

Попробуем подсчитать стоимость анализа. Вот работник полиции принимает решение о необходимости взять кровь на анализ. На заполнение соответствующего бланка уходит ~0,5 часа. Еще 15 минут приходится потратить врачу для того, чтобы выписать запрос. В полицейском участке каждую такую пробу регистрируют и высылают курьера, который передает образец крови в лабораторию. По предварительным подсчетам вся работа, связанная с отбором одной пробы крови и передачей ее в лабораторию, занимает не меньше трех часов и выполняют ее несколько человек.

Но вот образец поступает в лабораторию. Обслуживают лабораторию и обеспечивают непрерывную работу аналитических приборов три ассистента и один инженер. Такой немногочисленный персонал вполне справляется со своими обязанностями, так как в копенгагенской лаборатории аналитические операции полностью автоматизированы. С учетом того, что продолжительность рабочего дня составляет 8 часов, а в году 250 рабочих дней, получается, что в Дании 49 человек непрерывно заняты анализом образцов крови.

Однако к зарплате этих людей надо еще приплюсовать затраты на проведение выборочных проверок на автодорогах, стоимость материалов и оборудования. В целом получится немалая сумма.

Но кто может подсчитать материальный ущерб\*, нанесенный пьяными водителями, стоимость повреждений, вызванных дорожными авариями? И всех этих огромных потерь можно было бы избежать, если водители, как правило, в общем порядочные люди, ведущие трезвый образ жизни, смогли навсегда отказаться от соблазна пропустить рюмку спиртного перед тем, как сесть за руль.

## Смерть ростовщика

Теперь мы знаем, что метод газовой хроматографии позволяет определять содержание веществ, растворенных в жидкостях, путем анализа паров над жидкостью. Но этот же

\* Важен и социальный эффект: ликвидировать подозрения по отношению к невинному человеку и привлечь к ответственности водителя, находящегося в состоянии опьянения. — *Прим. ред.*

метод позволяет обнаружить присутствие следов летучих жидкостей, оставшихся на поверхности различных предметов. Принцип анализа остается прежним. Берут, например, кусочек ткани, пропитанный когда-то летучей жидкостью, и помещают его в герметично закрытую емкость. Жидкость начнет испаряться с поверхности ткани. Когда между испарением и обратным процессом — конденсацией — установится равновесие, отбирают пробу воздуха и определяют содержание в нем летучей жидкости.

К сожалению, до сих пор не перевелись еще любители давать деньги в долг под проценты, так называемые ростовщики. Одним из ростовщиков был уже немолодой человек, который, ссужая знакомым деньги, пополнял свой законный заработок. Оборот «предпринимателя» был довольно велик, в его квартире редко не было просителя, и каждому он с удовольствием оказывал денежную помощь. Условия были всегда одинаковыми: взявший в долг в расписке о получении денег должен был указать сумму, в полтора раза превышающую ту, которая действительно была взята в долг; срок возвращения денег обычно не должен был превышать двух-трех месяцев. Надо ли говорить, что для многих «клиентов» с приближением времени уплаты денег по расписке наступали тяжелые дни? Тут следует добавить, что посещали ростовщика по большей части не те, кто живет на скромную зарплату, а те, кто постоянно не в ладах с законом, то есть лица, для которых преступление — один из способов существования. Стоит ли удивляться, что однажды утром из квартиры, где жил подпольный ростовщик, послышались хрип и стоны. Соседи дали знать в полицию, и вскоре к месту происшествия прибыл специальный наряд. Взломав дверь, полицейские увидели пожилого человека, крепко прикрученного к кровати; жизнь еще теплилась, но был он без сознания, а тело было покрыто следами побоев. Воздух квартиры был словно пропитан сладковатым запахом, характерным для хлороформа. Пострадавший так и не пришел в сознание и через несколько дней скончался в больнице.

Обследование места происшествия и медицинская экспертиза помогли восстановить картину преступления. Прежде всего хозяина квартиры одурманили хлороформом, а затем обессиленную жертву начали душить. Думая, что ростовщик уже мертв, грабители тщательно обшарили всю квартиру и вынесли из нее все найденные ценности.



При осмотре квартиры следователи не смогли обнаружить ни емкости из-под хлороформа, ни кусков ткани или ваты, которые обычно смачивают хлороформом перед тем, как заткнуть нос и/или зажать рот жертве. Однако удалось найти расписки, и следователи подумали о том, что, может быть, нити преступления тянутся к многочисленным должникам. Ознакомясь с документами, спрятанными в квартире, следователи убедились в том, что педантичный ростовщик вел не только поименную запись своих клиентов с указанием суммы денег, взятых в долг, но и проставлял конкретные даты ожидаемого прихода должников с деньгами. Так стали известны и фамилии двух «клиентов», чей визит ожидался именно в тот день, когда было совершено преступление. Велико же было удивление обоих визитеров, когда уже на следующий день в 10 часов утра за ними пришла полиция.

Факт убийства они, конечно, отрицали. Доказать их причастность к преступлению по пересечению следов, обнаруженных на одежде, было трудно, так как подозреваемые лица хорошо знали ростовщика, нередко бывали у него на квартире и пересечение следов могло не иметь никакого отношения к смерти подпольного «банкира». Мы уже смогли убедиться в том, что в подобных случаях особую ценность представляют собой следы, найденные на предметах, имеющих прямое отношение к происшедшему событию.

Следователи были уверены в том, что преступники принесли с собой пузырек с хлороформом, пропитали этой жидкостью кусок ткани и одурманили ростовщика. Тем не менее в квартире не оставалось ничего такого, что подтверждало бы подобную версию. Нельзя было исключить, что преступники унесли с собой все вещественные улики. В таком случае, размышляли следователи, от куска ткани, пропитанного хлороформом, они могли избавиться по дороге, но какое-то время смоченная хлороформом ткань должна была находиться в кармане одного из грабителей. Одежду задержанных отправили для лабораторных исследований. В лабораторию послали и найденный при обыске в карманах аптечный пузырек, закрытый корковой пробкой. Пузырек, по-видимому, совсем недавно прополоскали водой и капли воды отчетливо виднелись на его стенках. Осмотрев предметы, поступившие в лабораторию, эксперт прежде всего отрезал куски ткани из карманов и вытащил из стеклянного пузырька корковую пробку. Затем он поместил куски ткани и пробку в закрытые емкости и, выждав определенное время,

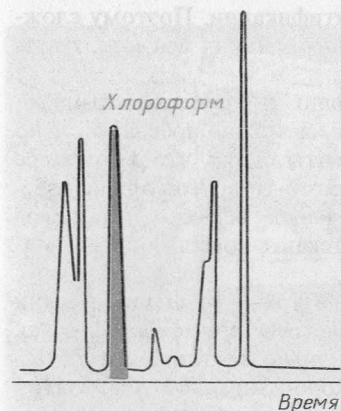


Рис. 3.15. Хроматограмма, доказывающая присутствие следов хлороформа в носовом платке.

отобрал пробы воздуха. Результаты анализа ясно указывали на то, что и ткань, и корковая пробка накануне были пропитаны хлороформом (рис. 3.15). А вскоре под кустом, растущим вблизи от дома, где проживал один из задержанных, нашли носовой платок. При лабораторных исследованиях было установлено, что ткань платка сохранила следы хлороформа и точно такие же частицы различных материалов, как и в кармане одежды задержанного.

### 3.4. В союзе с другими аналитическими методами

До сих пор мы говорили о хроматографии как о самостоятельном аналитическом методе. Очень плодотворным оказалось такое использование хроматографии, когда с помощью хроматографа смеси разделяют на отдельные компоненты, а для идентификации этих компонентов применяют иные аналитические приборы. Особенно полезно предварительное разделение смесей при анализе органических соединений. Определяя свойства, которые легко поддаются изменению, мы, как правило, можем узнать, к какому классу химических соединений относится данное органическое вещество. Различия между соседними, то есть близкими по своей природе, соединениями обычно настолько малы, что

их трудно использовать для идентификации. Поэтому сложную смесь, состоящую из нескольких таких веществ, очень трудно анализировать.

Комбинировать хроматографию с другими методами можно по-разному. Во-первых, смесь можно предварительно разделить на отдельные компоненты с тем, чтобы по мере разделения они поступали бы в какой-то другой аналитический прибор в виде индивидуальных веществ. Процессы разделения и анализа здесь протекают совершенно независимо друг от друга.

Второй вариант заключается в том, что аналитический прибор непосредственно встраивается в хроматограф и как бы выполняет роль детектора. Однако в отличие от детектора, стоящего на выходе из колонки, такой анализатор имеет одно важное преимущество. Он пригоден для измерения не только физических, но и химических свойств и поэтому дает значительно больше сведений об исследуемом образце. Конечно, даже такая комбинация все еще не позволяет получить информацию объемом 300 бит, достаточную для идентификации совершенно неизвестного вещества. Тем не менее получение информации в 60–100 бит также надо признать большим достижением, невысказанным при работе с обычным хроматографом.

Комбинация хроматографии с другими методами позволяет анализировать очень малые образцы, масса которых не превышает нескольких нанограммов ( $1 \text{ нг} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ г}$ ), а также значительно ускорить измерения за счет сокращения времени, необходимого для прохождения нескольких анализируемых образцов через обычную систему хроматографа и детектора.

В настоящее время наилучшие результаты дает комбинация хроматографа с плазменно-ионизационным спектрометром, ИК-спектрометром и масс-спектрометром. С принципами действия первых двух приборов мы познакомимся в следующей главе, а сейчас остановимся на основах применения масс-спектрометра.

### Как собирают молекулу

Применение масс-спектрометра (рис. 3.16) основано на том, что молекулы исследуемого вещества бомбардируют пучком электронов, а затем разделяют образующиеся при этом

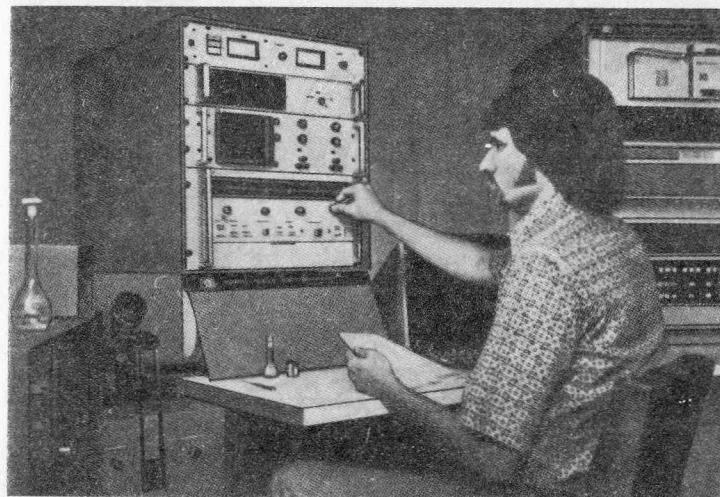
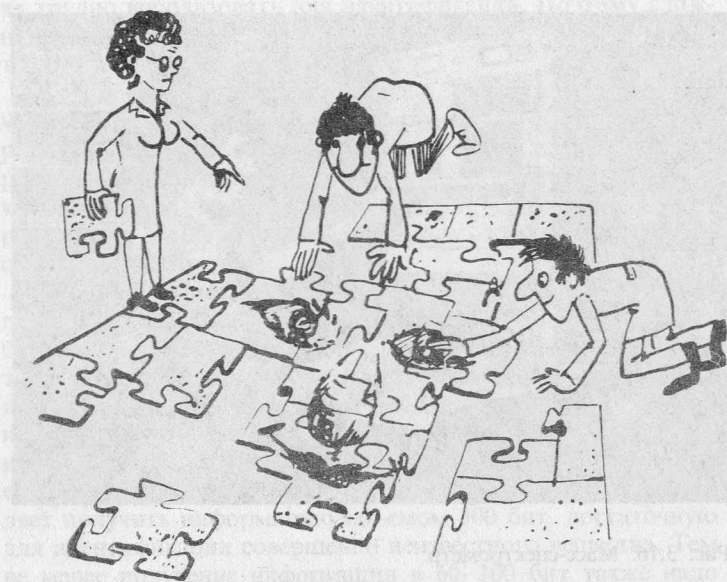


Рис. 3.16. Масс-спектрометр.

«осколки» (фрагменты) в соответствии с их массами. По полученным данным можно сделать выводы о природе исследуемой молекулы. Решение такой задачи чем-то напоминает головоломку при составлении картинок из деталей самой различной формы в детской игре «Мозаика».

Схема установки, состоящей из газового хроматографа и масс-спектрометра, приведена на рис. 3.17. Молекулы исследуемого образца расщепляются на отдельные фрагменты под действием высокоэнергетического электронного излучения или искрового источника. В процессе бомбардировки электронами связи между отдельными атомами молекулы разрываются и возникают короткоживущие заряженные частицы – радикалы или ионы. Современные масс-спектрометры приспособлены для анализа положительно заряженных фрагментов. После бомбардировки эти фрагменты выходят из камеры источника в виде пучка и на входе в анализатор они ускоряются под действием электромагнитного поля. Поток частиц изгибается и при этом расширяется, так как частицы в зависимости от их массы и заряда движутся по расходящимся траекториям. Ионы, перемещающиеся с наибольшей скоростью, оказываются на траекториях с большими ра-





диусами, а ионы, которые движутся с минимальной скоростью, попадают на ближайшие траектории. Таким образом, самый короткий путь проходят наиболее тяжелые однозарядные ионы. Регистрируя количество различных ионов, поступающих в коллектор, можно получить масс-спектр анализируемого вещества. Положение отдельных пиков в

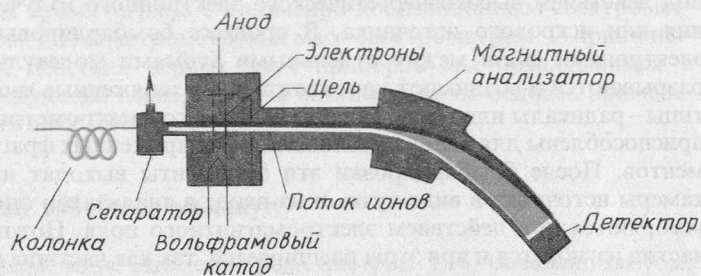


Рис. 3.17. Принципиальная схема масс-спектрометра в комбинации с газовым хроматографом.

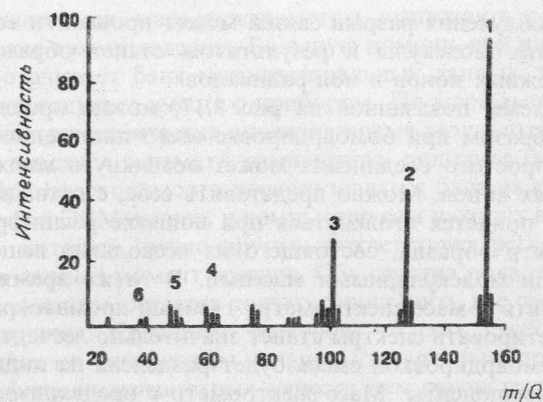


Рис. 3.18. Масс-спектр химического соединения простого строения.

масс-спектре зависит не от массы фрагмента, а от отношения массы к заряду (рис. 3.18). В приведенной ниже таблице показано, какие ионы могут образоваться при распаде только одного органического вещества.

Тем, кто слегка разбирается в химии, приведенные в таблице формулы покажутся не совсем обычными, поскольку они совсем не похожи на формулы тех ионов, которые обычно возникают при распаде органических соединений. Здесь надо иметь в виду, что под действием высокоэнергети-

Таблица. Ионы, проявляющиеся в виде отдельных пиков на масс-спектре (рис. 3.18)

Номер пика на рис. 3.18	Фрагмент <sup>a</sup>	Относительная молекулярная масса
1	$\text{PhCC(CN)}_2$	154
2	$\text{PhCCCN}$	127
3	$\text{PhCN}$	103
4	$\text{C(CN)}_2$	64
5	$\text{HCCCN}$	51
6	$\text{HCCN}$	39

<sup>a</sup> Ph – фенильная группа  $\text{C}_6\text{H}_5$  в ароматическом соединении.



ческого облучения разрыв связей может произойти во многих местах молекулы и результатом станет образование всевозможных ионов и ион-радикалов.

По схеме, показанной на рис. 3.17, можно проследить, каким образом при бомбардировке всего лишь одного довольно простого соединения может возникнуть множество различных ионов. Можно представить себе, с какими трудностями придется столкнуться при попытке расшифровать масс-спектр образца, состоящего из нескольких веществ с большими молекулярными массами. В то же время, если подключить к масс-спектрометру газовый хроматограф, то интерпретировать спектры станет значительно легче, так как перед бомбардировкой смесь будет разделена на индивидуальные компоненты. Масс-спектрометр с предварительным разделением смеси на отдельные вещества приведен на рис. 3.19.

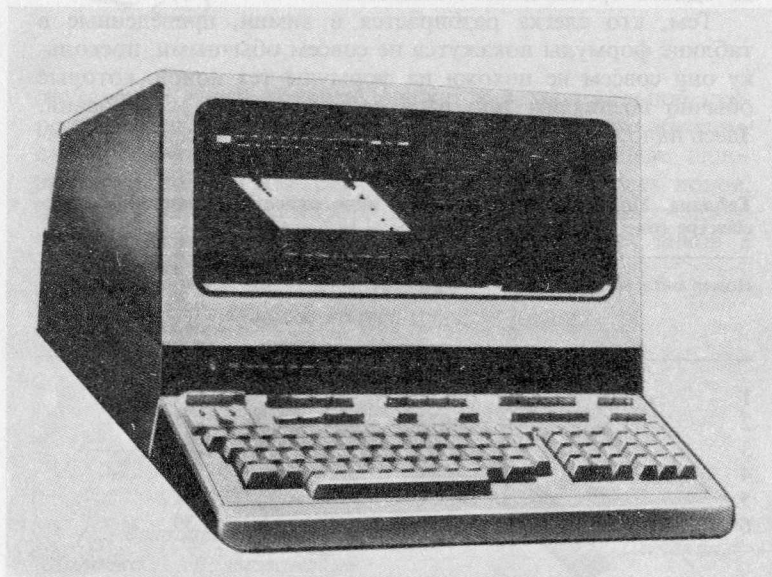


Рис. 3.19. Последовательное преобразование масс-спектра в хроматографе.

В наши дни масс-спектрометры выпускают только в комплекте с компьютером. Большую помощь при идентификации оказывает банк масс-спектральных данных, который заказчик получает вместе с прибором. По мере выполнения масс-спектрометрических анализов новые результаты непрерывно вводятся в память компьютера, пополняя банк данных. При необходимости воспользоваться банком аналитик посылает в ЭВМ запрос, и компьютер сам находит в памяти спектр, который лучше других соответствует регистрируемому в данный момент спектру. Оба спектра появляются на экране, и теперь остается только сопоставить две спектральные картины. Сравнение спектров, то есть своеобразное опознание по «отпечаткам пальцев», значительно проще для идентификации неизвестных веществ, чем реконструкция молекул по отдельным фрагментам. Единственное необходимое условие для такой идентификации — наличие в банке данных спектра того самого вещества, которое поступило для анализа.

### Когда соседи в ссоре

Шведы считаются наиболее спокойными людьми; полагают, что даже в минуты гнева швед не способен совершить безрассудный поступок. Тем не менее два шведа, до поры до времени мирно проживающие по соседству, вдруг превратились в непримиримых врагов. Какое событие дало толчок к столь резкому охлаждению отношений, теперь уже никто точно не помнит. То ли какая-то домашняя живность посмела посягнуть на чужую территорию, то ли произошло другое, не менее «важное» событие, никто не может сказать об этом ничего определенного. Однако, так или иначе, оба соседа старались просто не смотреть друг на друга при случайной встрече.

Однажды один из соседей, раздосадованный свалившимися на него финансовыми неудачами, мрачно глядел в сторону ненавистной ему изгороди; вдруг взгляд его упал на взращиваемую с любовью рассаду; она показалась увядшей. Все попытки восстановить молодые посевы были напрасными. Не желая тратить времени на неприятные объяснения, сосед обратился в полицию. Образцы почвы, на которой произрастали посевы, и остатки погибшей растительности отправили на лабораторные исследования. В лаборатории образцы обработали соответствующим растворителем, а

вытяжку проанализировали на установке, включающей газовый хроматограф и масс-спектрометр. Оказалось, что и почва, и загубленные растения в обильных концентрациях содержали три органических вещества, известные как средства борьбы с сорняками. Соотношение этих веществ точно соответствовало пропорции, в которой они находились в продажном шведском препарате, хорошо зарекомендовавшим себя при уничтожении сорняков. Чем закончилась тяжба двух соседей, мы не знаем, но надеемся, что оба шведа больше не прибегают к помощи лаборатории шведской уголовной полиции, и без того загруженной анализами.

### 3.5. Новый «наряд» старой колонки

В самом начале главы мы говорили, что история хроматографии началась с работ Цвета по разделению веществ непосредственно в жидких растворах. Вскоре, однако, жидкостную хроматографию стали считать малоэффективным методом, так как жидкие растворы продвигаются по колонке только под действием силы тяжести и капиллярных сил, то есть перемещение раствора происходит очень медленно, а разделение растягивается на долгие часы. К тому же при длительном разделении успевают проявиться силы, действующие в противоположном направлении – в сторону выравнивая концентраций. В итоге зоны оказываются размытыми, а разделение – далеко не полным.

Тем не менее мысли об использовании колонки для проведения разделения в жидкой фазе не давали покоя многим ученым. Очень уж много существовало смесей, которые нельзя было разделять в виде паров. Для примера достаточно назвать образцы, содержащие вещества биологического происхождения или более простые соединения, разлагающиеся при повышенных температурах. Идея казалась вполне заслуживающей внимания: вместо того, чтобы ждать, пока жидкий раствор под действием силы тяжести и капиллярных сил переместится вниз, его надо «продавливать» вдоль колонки.

Однако приступить к конкретному воплощению этой простой идеи можно было лишь после того, как появились жидкостные насосы, с помощью которых можно было под-

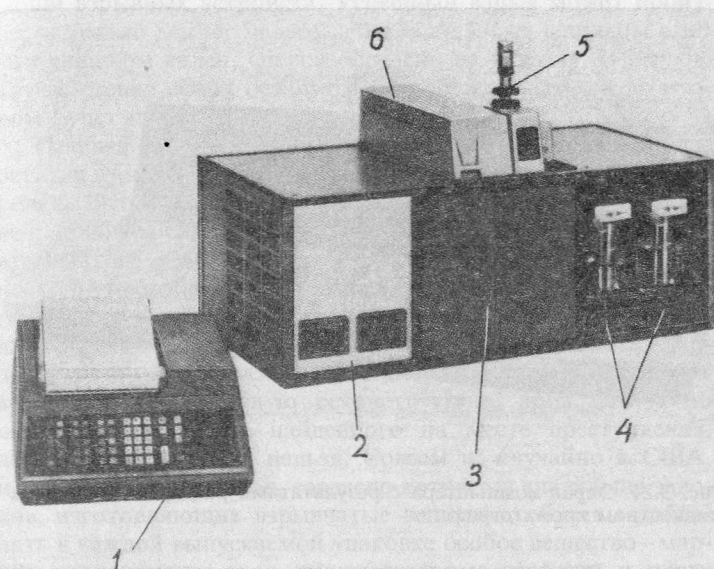


Рис. 3.20. Жидкостной хроматограф высокого давления. 1 – система для обработки результатов измерения; 2 – блок управления; 3 – термостат колонки; 4 – насос высокого давления; 5 – дозатор; 6 – детектор.

держивать постоянное давление в колонке и избежать даже небольших перепадов давления, способных помешать разделению раствора на отдельные зоны. Появление насосов, обеспечивающих равномерное продвижение жидкости по колонке, послужило мощным толчком для развития жидкостной хроматографии и способствовало разработке жидкостных хроматографов высокого давления, по производительности не уступающих лучшим образцам газовых хроматографов (рис. 3.20). Использование высокого давления позволяет приспособить хроматографы для анализа сложных смесей, разделяемых обычно нехроматографическими методами, например для разделения двух взаимно растворимых жидкостей или для ионообменного выделения ценных компонентов. На рис. 3.21 показан экран компьютера с хроматограммой, полученной с помощью жидкостного хроматографа.

Сейчас уже ясно, что высокоэффективная жидкостная хроматография представляет собой более универсальный



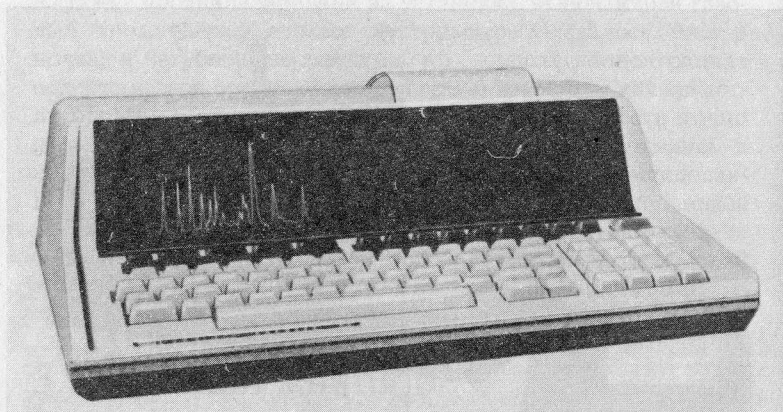


Рис. 3.21. Экран компьютера с результатами разделения смеси на жидкостном хроматографе.

метод анализа, чем газовая хроматография. В наши дни выбор того или иного метода для решения конкретной задачи все чаще определяется не тем, каковы возможности прибора, а тем, какие типы хроматографов лучше всего знает аналитик. Вернемся, например, к проблеме исследования наркотиков. Сегодня мы располагаем методиками определения любого известного наркотического средства, которые были разработаны как для газовой, так и для жидкостной хроматографии. В заключительном разделе данной главы нам хотелось бы привести пример того, как одну проблему, вставшую перед криминалистами, удалось разрешить исключительно благодаря применению жидкостной хроматографии.

### Взломщики с динамитом

В Швеции установлено очень много автоматических бензо-заправочных колонок с разменными денежными автоматами. Большие суммы денег, накапливающиеся в колллекторах, всегда разжигают аппетит у преступных элементов. Убедившись, что путь к деньгам надежно преграждают хитроумные замки, преступники нередко прибегают к по-

мощи взрывных устройств. Успешный взрыв может произвести только мастер своего дела. Если взрыв слишком слаб или слишком силен, «дело» обречено на неудачу. В первом случае стенки сейфа останутся неповрежденными, а во втором будет повреждено все, включая и желанную добычу.

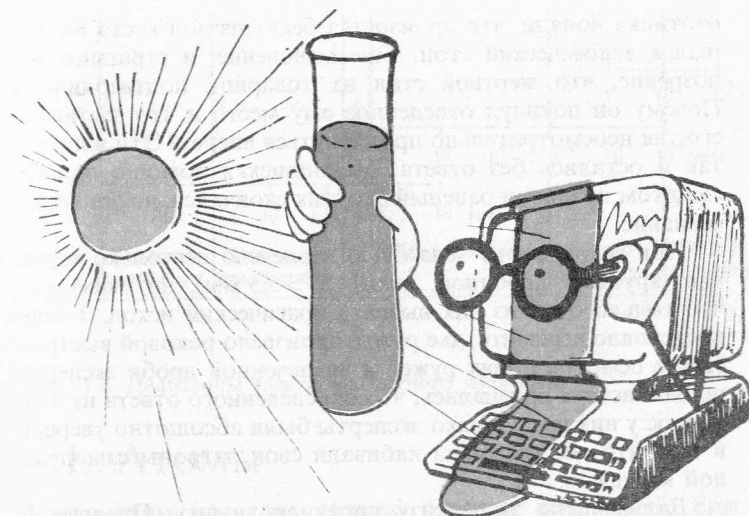
Прибыв на место взрыва, следователи пытаются найти остатки взрывчатого вещества, чтобы затем его идентифицировать. Этот поиск во многом напоминает работу следователей, прибывших на пожарище. Правда, установить состав взрывчатого вещества, как правило, значительно труднее, поскольку взрывчатку готовят смешиванием нескольких органических и неорганических соединений и для правильной идентификации недостаточно выяснить, какие вещества входят в состав смеси, важно еще определить соотношение этих компонентов. Подобную реконструкцию, проводимую по остаткам материала, найденного на месте преступления, легкой назвать никак нельзя. Совсем не случайно в США, например, принят закон, согласно которому владельцы заводов, изготавливающих взрывчатые вещества, обязаны добавлять к каждой выпускаемой упаковке особое вещество — маркер, сохраняющее свои индивидуальные свойства и после взрыва. Определенную помощь при идентификации взрывчатых материалов оказывают регистрационные журналы, которые должны вести изготовители и распространители взрывчатых веществ.

Однажды в Швеции по подозрению в ограблении бензоколонок и разменных автоматов были задержаны четверо мужчин. Произошло это в 1977 г., а тогда в Швеции взрывчатые вещества еще не маркировались, как это делалось уже в США. Подозреваемые были задержаны прямо по дороге на «дело», в их машине была обнаружена вязкая масса, предположительно пригодная для изготовления пластиковых бомб. В лаборатории установили, что изъятый материал действительно представляет собой взрывчатое вещество. Для того чтобы отделить неорганические компоненты от органических, исследуемые образцы были обработаны водой и органическими растворителями. Идентификацию неорганических компонентов проводили с помощью соответствующих реагентов, а для анализа органических веществ применили жидкостную хроматографию. Как правило, все взрывчатые материалы при сильном нагревании распадаются с выделением тепла и огромных объемов газообразных продуктов, мгновенное образование которых создает ударную волну.



Газовый хроматограф действует при повышенных температурах и его нельзя использовать для анализа взрывчатых веществ. Химики не столько боятся, что этот опасный материал разнесет их прибор на кусочки, сколько опасаются, что из-за обилия продуктов разложения, образующихся при повышенных температурах, идентификация исходных веществ будет очень затруднена.

Согласно заключению судебно-химической экспертизы, изъятый материал представлял собой взрывчатую смесь, приготовленную в домашних условиях. Все компоненты этой смеси были найдены при обыске на квартире у одного из задержанных. Шведские полицейские решили проверить, не числятся ли за их подопечными какие-нибудь другие преступления. Они попросили экспертов еще раз просмотреть материалы по недавно совершенным ограблениям с применением взрывчатки и сообщить, не попадались ли тогда в руки следователей те же самые вещества, что были конфискованы на квартире одного из грабителей. Полученные результаты подтвердили, что преступники ограбили далеко не одну автозаправочную станцию. Суровый приговор бандитам полностью соответствовал тяжести совершенных ими преступлений.



## 4.

### Радуга на экране компьютера

Это случилось во время ночной охоты. Заняв свои привычные места вдоль линии засады, охотники с нетерпением ожидали выхода кабанов и заранее предвкушали крупную добычу. Было пасмурно, и сквозь ночную мглу с трудом просматривались очертания ближайших предметов. Стрелки часов бесшумно отмеряли время. Кругом была полная тишина. Напряженное ожидание постепенно сменялось разочарованием. Неужели опытные обитатели леса почуяли засаду и обошли цепь охотников? Вдруг за одним кустом послышался странный шорох. Охотники пристально всматривались, но никаких других признаков появления кабанов не было заметно. Неожиданно один из охотников, потеряв терпение, выстрелил в сторону куста, вслед за ним разрядил свое ружье и его сосед. Прошла еще секунда, и тут оба

охотника поняли, что произошла беда – из-под куста послышался человеческий стон. Еще мгновение, и страшное познание, что жертвой стал их товарищ, подтвердилось. Почему он покинул отведенное ему место и что заставило его так неосмотрительно продвинуться вперед? Эти вопросы так и остались без ответа. Медицинская помощь пришла слишком поздно, и раненый охотник скончался, не придя в сознание.

При вскрытии из тела было извлечено несколько картечин (крупных дробинок, диаметр  $> 5,5$  мм), но оказалось, что только одна из них вызвала трагический исход. Теперь предстояло выяснить, чье ружье произвело роковой выстрел. После осмотра обоих ружей и извлеченной дроби эксперты по баллистике признались, что определенного ответа на этот вопрос у них нет. Однако эксперты были абсолютно уверены в том, что оба охотника набивали свои патроны самодельной картечью.

Дальнейшую экспертизу поручили химику. Предстояло выяснить, чем различалась картечь в ружьях охотников и из чьего ружья был выпущен роковой кусочек свинца. Дробинки были исследованы с помощью атомно-эмиссионного спектрометра, и оказалось, что дробь, которой пользовались подозреваемые, действительно различалась. После подробного исследования было однозначно доказано, что дробинка, ставшая причиной трагедии, вылетела из ружья охотника, стрелявшего вторым.

Атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из спектроскопических методов анализа. Спектроскопия – это наука об изучении оптических спектров, возникающих при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Под действием излучения молекулы, атомы или электроны могут переходить с одного энергетического уровня на другой. По мере увеличения разности энергий между уровнями соответствующая спектральная полоса перемещается из области радиоволн через область видимого света к диапазону, характерному для  $\gamma$ -лучей (рис. 4.1). В данной главе мы рассмотрим переходы валентных электронов в атомах и молекулах и покажем, как это явление используется в аналитической химии и почему может представлять интерес для криминалистики.

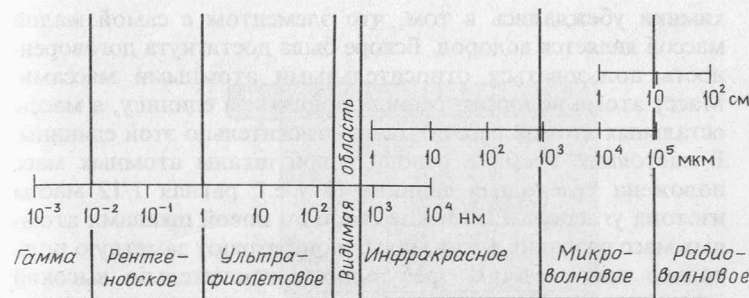


Рис. 4.1. Диапазоны электромагнитного излучения.

## 4.1. Атомы

Слово атом (*от греч. atomos*) означает неделимый. Еще мыслители Древней Греции считали, что все вещества состоят из атомов, то есть из мельчайших частиц, которые нельзя разделить на еще более мелкие части. Конечно, к этим взглядам древние ученые пришли не с помощью физических экспериментов, а путем философских размышлений. В средние века атомистические представления были полностью преданы забвению, и когда в XVIII в. Джон Дальтон\* предложил метод количественного определения состава химических соединений, атомистическая теория была создана как бы заново. Согласно Дальтону, все вещества состоят из атомов, обладающих определенной массой. Атомы одного и того же элемента одинаковы, а атомы разных элементов между собой различаются. Любое химическое соединение состоит из однородных молекул, которые образуются в результате объединения неделимых атомов. Эта теория по существу признается правильной и современными учеными.

Используя теоретические представления, сформулированные Дальтоном, уже в XIX в. известные химики попытались определить атомные массы различных элементов. В это время ученые могли рассчитывать по результатам анализа только массовое соотношение элементов в химических соединениях. Каждый раз, рассчитывая эти соотношения,

\* Дальтон (Dalton) Джон (1766–1844) – английский химик и физик, создатель химического атомизма. – Прим. перев.



химики убеждались в том, что элементом с самой малой массой является водород. Вскоре была достигнута договоренность пользоваться относительными атомными массами. Массу атома водорода решили принять за единицу, а массы остальных атомов рассчитывать относительно этой единицы. В настоящее время в основу новой шкалы атомных масс положена углеродная единица (1 у.е.), равная 1/12 массы изотопа углерода-12. Между старой и новой шкалами атомных масс различия очень малы, и они играют заметную роль только при расчетах, требующих исключительно высокой точности.

## Атомы и электроны

В течение прошлого столетия химики с небывалым увлечением работали над определением относительных атомных масс, и к концу XIX в. были определены массы большинства известных тогда элементов. Размышляя над тем, есть ли в изменении химических свойств элементов какие-то закономерности, выдающийся русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев \* расположил однажды элементы в порядке возрастания относительных атомных масс и заметил, что химические свойства членов такого ряда меняются периодически. Тогда он составил таблицу\*\* – Периодическую систему, в первом ряду которой оказалось всего два элемента, во втором и третьем – по восемь, в четвертом и пятом по восемнадцать, в шестом ряду – тридцать два элемента, а седьмой ряд оставил незавершенным, заполнив лишь отдельные клетки\*\*\*. В вертикальных колонках таблицы друг под другом оказались элементы с близкими химическими свойствами (рис. 4.2). Сходство химических свойств было настолько значительным, что элементы, попавшие в эти вертикаль-

\* Менделеев Д. И. (1834–1907) – русский химик, разносторонний ученый, педагог, прогрессивный общественный деятель. Открыл (1869) периодический закон химических элементов – один из основных законов естествознания. – *Прим. перев.*

\*\* Эта таблица известна как Периодическая система элементов им. Д. И. Менделеева. – *Прим. перев.*

\*\*\* На самом деле, когда Менделеев составлял свою таблицу, не все химические элементы были еще известны, и в таблице оказалось довольно много пустых клеток: элементы в эти клетки были вписаны позже. В этом и состояла одна из гениальных догадок нашего великого соотечественника. – *Прим. перев.*

IA	1	H	II B										III A										IV A										V A										VI A										VII A										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X										XI										II										III										IV										V										VI										VII										VIII										IX										X									
----	---	---	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ные колонки, образовывали самостоятельные группы и имели названия. Так, элементы первой группы называются щелочными металлами, элементы седьмой группы – галогенами, а нулевой – благородными газами. Д. И. Менделеев не сомневался в правильности предложенного им порядка расположения элементов и предположил, что в пустых клетках таблицы должны находиться неоткрытые элементы. В частности, под кремнием предполагалось место для неизвестного тогда элемента, вероятные свойства которого Менделеев описал. Этим «предсказанным» элементом оказался открытый много позже германий.

Однако прочный теоретический фундамент атомистической теории был заложен лишь в нашем столетии; многие ученые, занимавшиеся изучением строения атома, стали нобелевскими лауреатами\*. Оказалось, что атомы имеют сложное строение и их никак нельзя назвать неделимыми, поскольку сами они состоят из так называемых элементарных частиц. Согласно современным представлениям, атомное ядро состоит из положительно заряженных протонов и нейтронов (последние не несут никакого заряда). Вокруг ядра вращаются отрицательно заряженные электроны, образующие электронную оболочку атома. Изменились взгляды и на природу света. Раньше считалось, что свет распространяется только в виде электромагнитных волн; современной наукой установлено, что при некоторых условиях свет ведет себя как поток частиц; мельчайшей неделимой световой частицей (корпускулой) является фотон (квант). Внесены поправки и в представления о свойствах электронов, так как выяснилось, что для этих частиц характерны волновые свойства. Подобные открытия до самого основания потрясли старые привычные представления о строении вещества. Прошло много лет, прежде чем ученые, наконец, поняли, что для того, чтобы правильно описать поведение света необходимо учитывать его двойственную природу: корпускулярные свойства фотонов и волновые электромагнитные свойства. Итак,

\* В этой связи среди нобелевских лауреатов можно назвать прежде всего немецкого физика Рентгена В. (1845–1923, премия 1901), Резерфорда Э. (1871–1937, премия 1908), французских физиков Беккереля А. (1820–1891), Кюри П. (1859–1906), польского и французского физика Склодовскую-Кюри М. (1867–1934, премия 1911), датского физика Бора Н. (1885–1962, премия 1922), немецкого физика Борна М. (1882–1970, премия 1954), датского физика Бора О. (1922, премия 1975). – *Прим. перев.*

разгадка еще одной тайны природы долгое время тормозилась ограниченностью нашего мышления, нежеланием примириться с двойственной природой многих явлений и неумением пользоваться сразу двумя математическими аппаратами.

### Солнечная система в миниатюре

Как же устроен атом? Прежде всего надо заметить, что, согласно принятой модели, почти все пространство внутри атома остается пустым, потому что практически вся атомная масса сконцентрирована в сравнительно небольшом объеме атомного ядра, несущего положительный заряд. На довольно большом удалении вокруг ядра вращаются отрицательно заряженные электроны, образующие, как говорят, электронное окружение (электронную оболочку) атома. Поскольку в целом атом сохраняет электронейтральность, количество электронов в электронной оболочке точно равно числу положительно заряженных частичек атомного ядра – протонов.

Электроны в атоме расположены в строгом порядке. Электрон вращается вокруг ядра только по таким орбитам, длина окружности которых кратна длине волны электрона. В атоме не может быть больше двух электронов с одинаковыми энергетическими характеристиками (длинами волн). При включении в ядро одного протона атом приобретает также один дополнительный электрон, который размещается на незанятой орбитали, характеризующейся минимальной энергией. Электронные орбитали сгруппированы и образуют уровни и подуровни. На одном уровне может находиться максимум 2, 8, 18 или 32 электрона в зависимости от удаленности от ядра. Эти же цифры мы уже называли, когда рассказывали о Периодической системе элементов. Напомним, что по мере увеличения относительных атомных масс свойства элементов меняются периодически, и периоды – горизонтальные ряды – могут содержать 2, 8, 18 и 32 элемента. В группах – вертикальных столбцах таблицы – друг под другом располагаются сходные по свойствам элементы. Изучение электронной структуры атомов раскрыло физический смысл периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым. Стало ясно, что период представляет собой последовательный ряд элементов, у которых происходит постепенное заполнение электронных оболочек. Каждый период начинается элементом в первом вертикальном столбце таблицы,



когда элемент имеет на внешней оболочке всего один электрон, и заканчивается элементом в последнем столбце после того, как электронная оболочка полностью заполняется.

По мере того как увеличивается положительный заряд ядра и масса атома, положительное ядро все сильнее притягивает к себе отрицательные электроны, благодаря чему уменьшается радиус электронных орбит. В результате с возрастанием атомной массы плотность электронного окружения ядра увеличивается. Так, диаметр атома водорода, состоящего всего из одного протона и одного электрона, составляет всего 0,053 нм ( $5,3 \cdot 10^{-11}$  м), а при переходе к калию размер атома возрастает всего в четыре раза, то есть до 0,22 нм, хотя атомная масса увеличивается при этом в тридцать девять раз. Радиус орбиты, по которой вращается ближайший к ядру калия электрон, не превышает 0,029 нм, то есть он не доходит и до половины радиуса электронной орбиты водорода. В результате подобного взаимодействия энергия электронов, расположенных относительно ядра на первом, втором и т. д. уровне (или подуровне), должна изменяться от атома к атому. А это значит, что если бы удалось каким-то образом определить энергетические характеристики электронной оболочки атомов неизвестного вещества, то можно было бы выяснить, из каких атомов состоит данное вещество.

Энергию, как и любой другой относительный параметр, например скорость, можно измерить, если найти какую-то точку отсчета. В случае электронных оболочек наиболее простым способом оценки энергетики электронов может служить измерение разности энергий отдельных орбит. Для того чтобы узнать энергетические характеристики отдельных атомов в данном веществе, вовсе не обязательно пытаться определить разность всех энергетических параметров, а достаточно располагать всего лишь несколькими энергетическими характеристиками.

#### 4.1.1. Излучение атомов выводит на след похитителей

##### Как искали пропавший автомобиль

В конце 70-х годов на мировом рынке неожиданно быстро поползли вверх цены на автомобили и запасные части, а вскоре резко увеличилось число угонов автомашин. Украден-

ные машины либо перекрашивались и перепродавались, либо вначале разбирались на узлы и детали, которые затем сбывались по очень выгодным ценам.

В этой связи приведем случай из практики австралийской полиции. Был обнаружен след целой преступной организации, выполнявшей «заказы» по угону машин. Ворованные детали, уже переставленные на другие автомобили, удавалось иногда даже опознать. Так, путем изучения структурных особенностей металлических деталей можно было выявить характер лакокрасочного покрытия. Однако все усилия поймать с поличным конкретных исполнителей планов преступной корпорации или выйти на их главаря оказались тщетными.

И вот при патрулировании участка свалки в одном из городов юга Австралии полицейские обратили внимание на странный предмет – перед ними была передняя часть совершенно нового автомобильного кузова. Машины этой марки начали сходить с конвейера всего два месяца назад. Если автомобиль попал в аварию, то почему владельцы выбросили его на мусорную свалку? А может быть, автомобиль угнали? Судя по оплавленным краям металла, кузов был разрезан путем автогенной (кислородной) резки. В списке недавно угнанных автомобилей фигурировали две машины такой марки, но при осмотре остатков кузова на свалке не удалось обнаружить характерных признаков, которые позволили бы выйти на «адрес» пропавшей машины. Полицейские внесли остатки машины в реестр подозрительных находок, но ход дальнейших действий оставался для них неясным.

Примерно через два-три дня на одном из садовых участков в окрестностях города полиция заметила брошенное автомобильное шасси. И это шасси принадлежало автомобилю той же самой марки, что и часть кузова, обнаруженного на свалке. Владелец садового участка заявил, что шасси он срезал автогеном с одной полностью разбитой машины, найденной им на автомобильном «кладбище».

Сотрудникам экспертной лаборатории поручили проверить, правду ли говорит владелец садового участка. При тщательном осмотре автомобильного кладбища не было обнаружено ни одного разбитого или поврежденного кузова, соответствовавшего разыскиваемой машине. А что если сравнить шасси с остатками кузова, брошенными на мусорной свалке? Взглянув на шасси и кусок кузова, эксперт не смог сдержать улыбки. По форме разреза, отделявшего друг

от друга семь различных узлов автомашины, было ясно, что обе части когда-то составляли единое целое. Разрез выполнялся с помощью автогенной горелки, и характерные наteki расплавленного металла остались по обе стороны линии разреза: на кузове и на шасси. От семи различных узлов по линии разреза были взяты кусочки застывшего расплава. Анализ, выполненный с помощью атомно-эмиссионного спектрометра, показал, что составы наteков расплава по обе стороны разреза совпадают.

Так, результаты экспертизы поставили под сомнение показания владельца садового участка, заподозренного в краже автомобиля. Тот сначала выкручивался и придумывал новые версии появления шасси у него на участке, но вскоре запутался и признался, что снял шасси с угнанной автомашины. Первый член преступной банды похитителей был разоблачен, а позднее он выдал и остальных своих сообщников.

### Когда возбуждаются атомы

Всего двух примеров, связанных с исследованием состава дробы и оплавленного металла, достаточно, чтобы оценить ту большую помощь, которую оказывает экспертам метод атомно-эмиссионной спектроскопии при идентификации вещественных доказательств. Принцип идентификации в данных случаях основан на сравнении состава металлических предметов. Атомно-эмиссионная спектроскопия применяется как метод элементного анализа вещества. Принципиально метод основан на том, что измеряются спектры испускания (разность энергии электронов на энергетических уровнях, расположенных на периферии атома, то есть валентных электронов). Поскольку эти величины характеристические для каждого элемента, по положению линий в эмиссионных спектрах можно судить о составе исследуемого вещества.

Известно, что при нагревании тела скорость перемещения (диффузия) отдельных компонентов увеличивается. По мере увеличения температуры твердого тела прежде всего разрушается кристаллическая решетка, затем вещество переходит в жидкое состояние и в конце концов происходит испарение (переход в пар). Что же произойдет при дальнейшем повышении температуры? Представим себе, что танцевальные пары в переполненном зале вынуждены двигаться все быстрее и быстрее; столкновения станут неизбежны со всеми вытекающими последствиями. В паровой

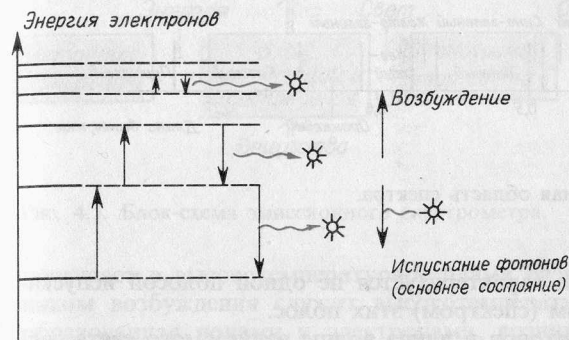


Рис. 4.3. Диаграмма электронных переходов между различными энергетическими уровнями при поглощении и излучении света.

фазе также при нагревании, то есть при поступлении дополнительной энергии, молекулы вынуждены разрушаться, то есть диссоциировать на отдельные атомы. Энергию, сообщаемую атомам при многократных соударениях, прежде всего воспримут электроны, расположенные на внешних оболочках, то есть валентные электроны. Допустим, что после очередного удара валентный электрон поглощает дополнительную энергию. Если последняя достаточна для перехода электрона на незанятый электронный уровень с более высокой энергией, совершается соответствующий электронный переход, и атом оказывается в так называемом возбужденном состоянии. Возбужденное состояние атома неустойчиво, и рано или поздно электрон вновь возвратится на свою основную орбиту, а атом потеряет приобретенную энергию, испуская фотон (рис. 4.3).

Итак, энергия излучения (фотона) равна разности энергетических уровней двух электронных орбит, между которыми произошел переход, и, как мы уже говорили, эта величина зависит от природы атома. За исключением металлов, составляющих первую группу периодической системы, все атомы обладают несколькими валентными электронами, расположенными, как правило, на нескольких валентных электронных орбитах (уровнях). Таким образом, для переходов валентных электронов может быть использовано несколько орбит, и в зависимости от того, на какой энергетический уровень выйдет электрон при переходе атома в возбужденное состояние, меняется и энергия фотона, испускаемого при возвращении атома в основное состояние.



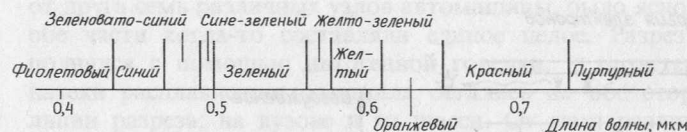


Рис. 4.4. Видимая область спектра.

Поэтому атом характеризуется не одной полосой испускания, а набором (спектром) этих полос.

Энергия фотонов и длина волны излучаемого света связаны обратной пропорциональной зависимостью: чем выше энергия излучения, тем меньше длина волны. При переходах валентных электронов испускаются фотоны с длинами волн, соответствующими электромагнитному излучению в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Длину волны, то есть энергию, излучения в видимой области можно оценить по получающейся окраске (рис. 4.4).

### От фотопластинки до компьютера

При изучении спектров испускания (эмиссионных спектров) к пробе необходимо подвести энергию, достаточную для того, чтобы разорвать связи между атомами, то есть атомизировать вещество, а затем возбудить образовавшиеся атомы. Испускаемые фотоны фокусируют, разделяют по энергиям и оценивают излучение по энергии или интенсивности (рис. 4.5).

Для получения энергии, необходимой для атомизации пробы и возбуждения образовавшихся атомов, можно использовать различные источники. При использовании высокотемпературных пламенных источников основную роль для возбуждения атомов играют многократные столкновения, о которых уже говорилось. В качестве источника возбуждения используют и дуговой разряд, то есть разряд между двумя электродами, один из которых содержит анализируемую пробу. При дуговом способе возбуждения атомы получают дополнительную энергию не только в результате столкновений, но и благодаря увеличению кинетической энергии электронов. В последние годы появились новые, в частности плазменные, эмиссионные источники. Высокочастотный плазменный «факел» по существу — это разряд в аргоновой атмосфере. Проба в виде аэрозоля

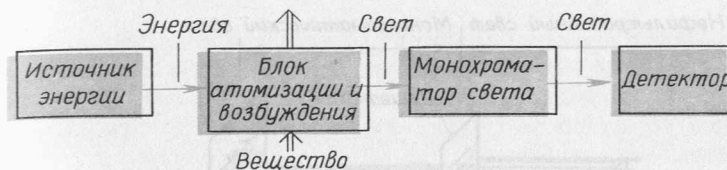


Рис. 4.5. Блок-схема эмиссионного спектрометра.

поступает в высокотемпературное пламя разряда, а источником возбуждения служит высокотемпературная плазма, образованная ионами и электронами, возникающими при высокочастотных колебаниях поля.

Находясь в возбужденном состоянии, атомы излучают свет разной длины волны. Для выделения характеристического излучения используют разные оптические приспособления, основанные на преломлении и фокусировке света. Если свет, выходя из узкой щели, встречает на пути стеклянную призму (углы призмы специально подбираются), то световой поток делится на отдельные компоненты, которые затем проектируются на экране в виде нескольких цветных линий (рис. 4.6). В последнее время появились новые оптические устройства, основанные на совместном применении явлений дифракции и интерференции. Аналогичные результаты дает и использование оптических решеток с набором щелей (рис. 4.7).

Разложенный свет содержит собственные окрашенные возбужденные компоненты — фон спектра, на котором четко

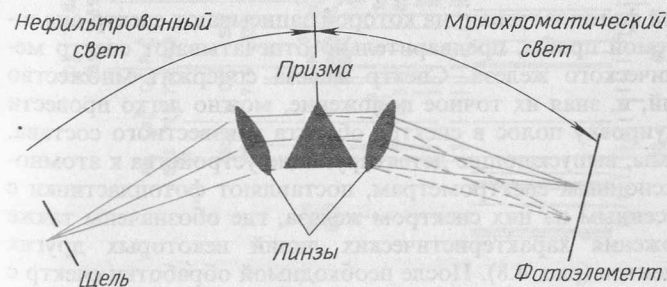
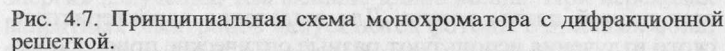
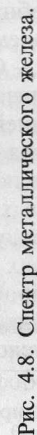


Рис. 4.6. Принципиальная схема призмного монохроматора.



При появлении метода атомно-эмиссионного анализа дифракционную картину регистрировали на фотопластинке. Этот способ регистрации спектров широко используется и в настоящее время. Спектр на проявленной фотопластинке представляет собой набор различных по интенсивности довольно четких темных линий (полос). Для того чтобы определить состав образца, необходимо полосы на спектре идентифицировать (отнести по длинам волн). Подобную задачу можно решить, совместив изображения на фотопластинке со шкалой длин волн, но на практике лучше всего зарекомендовал себя иной метод. На верхней или нижней части той самой фотопластинки, на которой записывают спектр анализируемой пробы, предварительно отпечатывают спектр металлического железа. Спектр железа содержит множество линий, и, зная их точное положение, можно легко провести градуировку полос в спектре объекта неизвестного состава. Фирмы, выпускающие детектирующие устройства к атомно-эмиссионным спектрометрам, поставляют фотопластинки с нанесенным на них спектром железа, где обозначены также положения характеристических линий некоторых других элементов (рис. 4.8). После необходимой обработки спектр с фотопластинки проецируется на небольшой экран и путем сравнения положения линий в спектрах железа и анализи-





руемого образца проводится отнесение неизвестных линий. Описанный метод регистрации спектров испускания довольно трудоемок и продолжителен, поэтому в настоящее время его не используют при выполнении рутинных (серийных, массовых) анализов\*.

Первые упрощения способа фотографической регистрации связаны с внедрением на металлургических предприятиях серийных методик аналитического контроля продукции. Качество выплавляемого металла зависит от присутствия или отсутствия в металле определенных химических элементов; поэтому заводские лаборатории очень заинтересованы в усовершенствовании аналитических методик.

Было предложено использовать для регистрации спектров вместо фотопластинки бумагу, которая обработана светочувствительными красителями и на которой нанесены положения линий некоторых известных элементов. Присутствие данного элемента в пробе определяется по положению линий в спектре. Вскоре этот метод детектирования был автоматизирован.

Однако в последнее время для регистрации излучения применяются уже электронные устройства в комбинации с ЭВМ. Внедрение компьютеров позволяет использовать для идентификации вещества не только несколько отдельных характеристических линий, а весь спектр, разрешенный с точностью до нанометра. И если раньше аналитик настраивал свой спектрометр всего на несколько элементов, то в настоящее время с помощью новейших приборов он может обнаружить в анализируемой пробе практически любой элемент (рис. 4.9).

Спектроскопия используется и для количественного анализа. Для этого готовят стандарты с известной концентрацией по данному элементу, а затем строят градуировочный график. В классическом варианте для регистрации данных используются фотопластинки. Яркость и толщина спектральных линий на фотопластинке зависит от интенсивности излучения. При работе на атомно-эмиссионных спектрометрах с целью количественного определения состава твердых проб, в частности с помощью искрового и дугового источника, спектроскописты должны очень тщательно выбирать условия проведения анализа. Напомним еще раз последо-

\* В СССР этот метод регистрации спектров испускания пока широко распространен из-за отставания приборной базы. — *Прим. ред.*

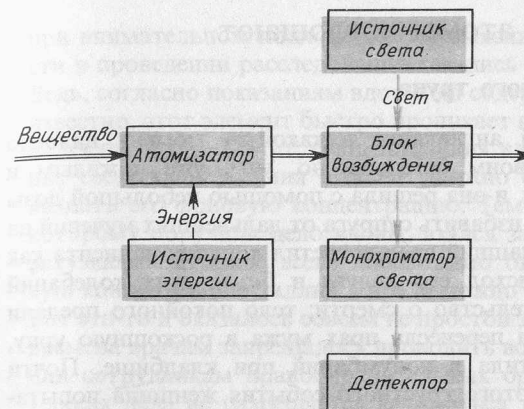


Рис. 4.9. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра.

вательность процессов, происходящих в источнике возбуждения: плавление, испарение, атомизация и, наконец, собственно возбуждение. Способностью излучать свет обладают только те атомы, которые находятся в состоянии возбуждения. Представим себе, что к нам попадает две пробы с различной основой, содержащие какой-то элемент в равных концентрациях. В эмиссионном источнике процессы плавления, испарения и атомизации в обеих пробах во время определения могут протекать с разными скоростями, и полученные результаты (концентрация данного элемента) окажется неодинаковой. Вот теперь уже и до ошибочного вывода по результатам анализа всего один шаг! Для того чтобы получить надежные результаты, необходимо использовать в качестве стандартов для градуировки такие образцы, которые бы по своему составу все-таки были близки к анализируемым пробам. Так, если требуется узнать, в каких концентрациях присутствует данный элемент в сплавах железа и стеклах, аналитику придется приготовить две серии стандартных образцов и для одних проб использовать серию на основе металлического железа, а для других — на основе стекол. В тех случаях, когда стандартных образцов нужного состава под рукой нет, по результатам анализа можно лишь приблизительно оценивать концентрацию вещества по порядку величины; впрочем, зачастую именно такую информацию и ждут от спектроскопистов.

#### 4.1.2. Когда атомы поглощают

##### Тайна сожженного трупа

Одной молодой англичанке в какой-то момент надоело ухаживать за своим богатым, но, увы, уже пожилым и больным мужем, и она решила с помощью небольшой дозы ядовитого зелья избавить супруга от дальнейших мучений на этой земле. Домашний врач встретил кончину пациента как закономерный исход его недуга и без долгих колебаний подписал свидетельство о смерти; тело покойного предали кремации. Вдова перенесла прах мужа в роскошную урну, которую поместила в колумбарий при кладбище. Почти сразу же после этого грустного события женщина попыталась окунуться в беззаботную жизнь молодой и богатой вдовы. Но, по-видимому, планируя свое преступление, она не учла одного-единственного фактора — собственной совести. Вместе с постылым мужем, как ни странно, ушли и душевное спокойствие, и нормальный сон, наверное, внутренне порядочной женщины. Каждую ночь, едва закрыв глаза, она вновь и вновь переживала встречи с супругом, ее начали преследовать видения. Шло время, а состояние молодой вдовы все ухудшалось и ухудшалось. Встревоженные родственники обратились за советом к невропатологу, который предложил пациентке немедленное лечение. Во время первого же сеанса психотерапии больная рассказала о тяжелом грузе, лежащем на ее совести, поскольку она виновна в смерти мужа, но врач принял ее признание за плод болезненной фантазии. Заявления вдовы почти не вызвали подозрений и у работников полиции, поскольку они решили, что перед ними типичный пример самоговора. Однако в полиции действует обязательное правило: любой криминальный сигнал должен быть тщательно проверен. По делу было начато расследование.

На допросах вдова подробно объяснила, когда и какой яд она подмешивала в пищу супруга. Показания вызвали явное замешательство следователя: как-то не увязывалось все, что она рассказала, с обликом интересной молодой женщины безупречной репутации, происходившей из очень известной семьи. К тому же эксперты были убеждены, что искать следы яда в пепле после кремации, то есть среди неорганических веществ — занятие почти безнадежное. Братясь за столь тяжелое дело не хотелось ни следователям, ни экспертам. Правда,

при внимательном подходе вскоре выяснилось, что трудности в проведении расследования казались преувеличенными. Ведь, согласно показаниям вдовы, яд содержал таллий, а как известно, этот элемент быстро проникает в кости и его оксид не очень летуч. Значит, если показания вдовы не беспочвенны, содержание таллия в пепле должно очень сильно превышать его фоновую концентрацию. Тем не менее эксперт, которому поручили дело вдовы, взялся за него без особого энтузиазма. Прежде всего необходимо было выяснить, какую концентрацию таллия в прахе можно принять за норму. Вот это-то и оказалось совсем не простой задачей. В прежние времена врачам запрещалось проводить вскрытие, в наши же дни сотрудникам правоохранительных органов даже в интересах дела не разрешается заниматься тем, что считается осквернением могил и покойников\*. По этой причине процесс определения естественного содержания таллия в пепле затянулся, но в конце концов такие данные были получены.

Анализы выполняли следующим образом. Пробу пепла, растертую в ступке до порошка, после обработки кислотой вводили в виде кислого раствора в атомно-абсорбционный спектрометр. Результаты анализа привели в изумление всех, кто знал молодую вдову: ее показания полностью подтвердились, так как концентрация таллия в прахе покойного супруга значительно превышала нормальное фоновое содержание этого металла.

Еще один метод атомного спектрального анализа — атомно-абсорбционная спектрометрия — представляет собой очень распространенный метод элементного анализа. Метод основан на измерении разности энергетических уровней валентных электронов, то есть по существу на тех же самых физических принципах, что и атомно-эмиссионная спектрометрия, но в атомной абсорбции используется не излучение, а поглощение световых квантов. В зависимости от своей природы атомы поглощают кванты определенной энергии, причем чем большую энергию поглощают электроны, тем на более отдаленные от ядра орбиты они попадают. Итак, если анализируемая проба переведена в атомарное состояние, то при прохождении света определенной длины волны поток квантов на выходе должен ослабеть. Положение полосы

\* В СССР эксгумация трупа и его останков процессуально возможна, если на то есть веские основания. — *Прим. ред.*



поглощения в спектре зависит от природы определяемых атомов, а уменьшение интенсивности поглощения — от количества этих атомов.

В методе атомно-абсорбционной спектроскопии пробу надо предварительно испарить, а сухой остаток атомизировать. Естественно, что проще всего атомизация протекает при тепловом воздействии. Правда, температура в атомизаторах ниже, чем в источниках возбуждения атомно-эмиссионных спектрометров, что недостаточно для того, чтобы возбудить атомы. Этой цели служит внешний источник излучения. При сравнительно мягких температурных режимах атомизатора многие вещества не переходят в парообразное состояние и их приходится вначале превращать в такие химические соединения, которые легко поддаются атомизации. Чаще всего их предварительно растворяют и для анализа используют водные растворы.

В атомно-абсорбционной спектроскопии используется пламенная и непламенная атомизация. В первом случае раствор вводят в пламя, во втором — пробы наносят на графитовые стержни, находящиеся внутри маленькой печи и нагревают. При пламенной атомизации продукты сгорания легко воспламеняемых смесей поднимаются в верхнюю часть языка пламени, то есть атомы определяемого элемента быстро выносятся на воздух. При использовании графитовых атомизаторов атомы поступают в почти закрытую камеру и находятся там довольно долго. Понятно, что именно второй способ атомизации позволяет анализировать очень малые пробы, поэтому он и нашел наиболее широкое применение в криминалистических лабораториях.

Графитовый атомизатор освещается от внешнего источника световым потоком, направленным вдоль главной оси атомизатора. При прохождении пробы интенсивность светового потока уменьшается, так как атомы определяемого элемента поглощают свет определенной длины волны. Измерить уменьшение интенсивности при использовании белого света довольно сложно, потому что трудно точно оценить потемнение отдельной линии на общем светлом фоне. Однако можно пойти по другому пути и предварительно разложить белый цвет на отдельные компоненты, пропуская его, например, через призму. После этого на образец можно направить только ту часть спектра, которая излучает линию, характерную для поглощения атомов определяемого элемента. Тем самым мы устраняем сразу два

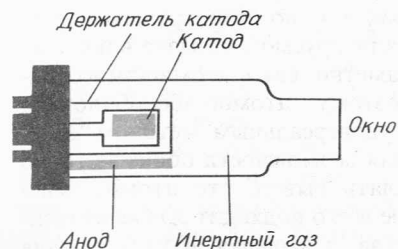


Рис. 4.10. Лампа с полым катодом для атомно-абсорбционного спектрофотометра.

недостатка использования белого цвета. Во-первых, уменьшается время нахождения в атомизаторе испаренной пробы и тем самым снижается вероятность потери пробы при диффузии через концы трубки. Во-вторых, отпадает необходимость прибегать к высокоинтенсивным лампам, способным донести ослабленный абсорбцией сигнал до фотоприемника.

Поиск источника освещения увенчался замечательным открытием: свет должен исходить от возбужденных атомов того самого элемента, который надо обнаружить в пробе. Простым оказалось и техническое решение проблемы. Практически на любой элемент стали изготавливать свою собственную лампу с полым катодом. Внутри катодной полости, покрытой металлом или сплавом требуемого элемента, можно создать высоковольтный разряд; если на лампу подать напряжение, то атомы материала катода начнут излучать характеристические фотоны (рис. 4.10). Когда излучение пропускают через газообразную пробу, его интенсивность уменьшается, и по разности в интенсивностях определяют содержание элемента в пробе.

С помощью одной катодной лампы можно определить либо один-единственный элемент, либо несколько таких элементов, линии поглощения которых не перекрываются. При качественном анализе лампы приходится часто заменять, и поэтому атомно-абсорбционная спектроскопия как метод анализа лучше всего зарекомендовала себя не при оценке полного качественного состава пробы, а при необходимости обнаружить присутствие только определенного элемента и, как мы смогли убедиться из приведенных выше примеров, при количественном анализе.

Как и в других количественных методах, в атомно-абсорбционной спектроскопии широко используется по-

строение градуировочных графиков по стандартным образцам. Наличие примесей в анализируемом образце влияет на результаты анализа не так заметно, как в атомно-эмиссионной спектromетрии, и поэтому атомно-абсорбционная спектromетрия стала более универсальным методом количественного анализа. Оценивая возможности обоих методов данной группы, можно сделать вывод, что атомно-эмиссионная спектromетрия лучше всего подходит для качественного анализа состава вещества, а атомная абсорбция — для количественных определений\*. Отклонения от этой закономерности можно буквально пересчитать по пальцам.

### Это была вовсе не дружеская встреча

Определение содержания таллия в зольном остатке после кремации — такая задача относится к исключительно редким. В криминалистической практике значительно чаще методом атомно-абсорбционной спектromетрии необходимо бывает обнаружить следы пороха.

Известно, что при выстреле порох, находящийся в патроне, полностью не выгорает, и его мельчайшие частички откладываются на входе и выходе ствола. Пороховая копоть попадает также на руку стреляющего, а если выстрел производится из охотничьего ружья, то следы копоти остаются и на лице охотника. Вокруг отверстия, проделанного пулей, обычно остаются следы копоти, причем форма и размер закопченных участков зависят от дальности выстрела. Изучение окрестностей отверстия, а также его формы помогает ответить на вопрос о том, с какого расстояния был произведен выстрел.

Когда требуется проверить, имеются ли следы пороховой копоти на руках данного человека, на кожу липкой стороной накладывают клейкую ленту. Просматривая прилипший к ленте материал под микроскопом, от него можно отделить и проанализировать мелкие частички пороха. Для этого их вначале растворяют, а затем выясняют, содержит ли раствор свинец, висмут и мышьяк и, если содержит, то определяют соотношение этих элементов. Полученные пропорции до-

\* Вряд ли можно согласиться с таким категоричным выводом, особенно после развития и интенсивного внедрения атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой. — *Прим. ред.*

статочно точно указывают на происхождение патрона. Располагая всеми этими данными, можно дать однозначный ответ на вопрос, держал ли подозреваемый в своих руках оружие, из которого был произведен выстрел. Приведем конкретный пример.

Это произошло в одном из городов на севере Скандинавии. Жена уехала на несколько дней к родственникам на крестины, а оставшегося дома супруга тяготило одиночество опустевшей квартиры. Поэтому в первый же вечер он пригласил трех приятелей, надеясь благодаря застолью заметно скоротать время. Его ничуть не смутило, что двое приглашенных не ладили между собой. «Главное — вечер пройдет», — так рассуждал гостеприимный хозяин, — «и, кто знает, глядишь, и обнимутся старые недруги». Вечер действительно пролетел быстро, но с самого начала чувствовавшаяся между двумя гостями враждебность вспыхнула с новой силой, и до объятий дело не дошло. Все приглашенные (три человека) покинули дом одновременно, затем один из них пошел в одном направлении, а два недруга продолжали совместный путь в другом.

Прошли ночь, день, и, когда вновь наступил вечер, в дверь одного из вчерашних попутчиков позвонила полиция. Велико же было его удивление, когда ему предъявили обвинение в убийстве. А причиной послужило то, что всего в двух кварталах от дома подозреваемого нашли труп его недруга. Смерть наступила в результате попадания в область живота пули, выпущенной из ружья с нарезным стволом, принадлежавшего покойному. Само ружье лежало метрах в пяти от тела. Задержанный категорически отрицал свою причастность к инциденту, но полицейский был убежден, что найдет следы пороха на его руках и снял отпечатки. Только после этой процедуры задержанного допросили. Во время допроса он очень подробно рассказал обо всех событиях предыдущего вечера. По его словам, выходило, что покойный еще вчера вечером откровенно поделился с ним мыслью о самоубийстве.

Правдоподобность показаний внушала сомнение. Трудно было представить себе, что тот, кто задумывает самоубийство вначале делится планами ухода из жизни со своим недругом, затем прямо на улице направляет себе в живот ружье, спускает курок и, наконец, получив смертельное ранение, находит в себе силы отшвырнуть ружье на пять метров в сторону. Но, каким бы неправдоподобным ни



звучало объяснение взятого под стражу обвиняемого, эту версию надо было проверить до конца. Для того чтобы направить в свою сторону ружье, самоубийца должен был держать оружие обеими руками. Поэтому прежде всего эксперты зафиксировали следы, оставшиеся на руках покойного и на краях отверстия, проделанного пулей. Следы закрепили на крупном куске клейкой ленты, так как эксперты решили изучить распределение частичек пороха вокруг отверстия. Затем куски ленты вместе с ружьем послали в лабораторию.

Поступили первые сведения из лаборатории. Они показали, что на руках у подозреваемого в убийстве никаких следов выстрела нет. Однако это не позволяло сделать окончательного заключения. С момента инцидента до ареста прошло много времени, а руки моют обычно не один раз в сутки. Но вскоре выяснилась существенная подробность. Оказалось, что на обеих руках покойного остались следы пороха. На этом лабораторные исследования не закончились, поскольку специалисты по баллистике решили провести экспериментальные стрельбы и оценить расстояние, с которого прогремел роковой выстрел. С бойни доставили желудок свиньи, и эксперты произвели в него с различного расстояния несколько выстрелов из ружья. Полученные результаты подтвердили правдоподобность версии о самоубийстве, лишь недавно казавшуюся совершенно невероятной. По форме входного отверстия и характеру распределения копоти вокруг отверстия эксперты поняли, что выстрел был произведен в упор, что, как известно, является веским доводом в пользу совершения самоубийства.

## 4.2. Молекулы

### Типы химической связи

Еще в прошлом веке появилась идея о том, что атомы соединяются в молекулы под влиянием некоего гипотетического химического сродства, которое получило название валентности. В то время наука не располагала еще многими физическими приборами, и смысл этих терминов долгое время оставался неясным. В самом деле, ведь на основе массовых соотношений между элементами в химических соединениях нельзя было подсчитывать, какую валентность

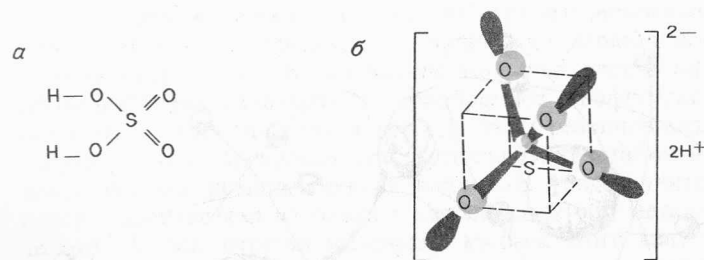


Рис. 4.11. Изображение молекулы серной кислоты. а — традиционная структурная формула; б — учет пространственного расположения атомов и схема электронных облаков.

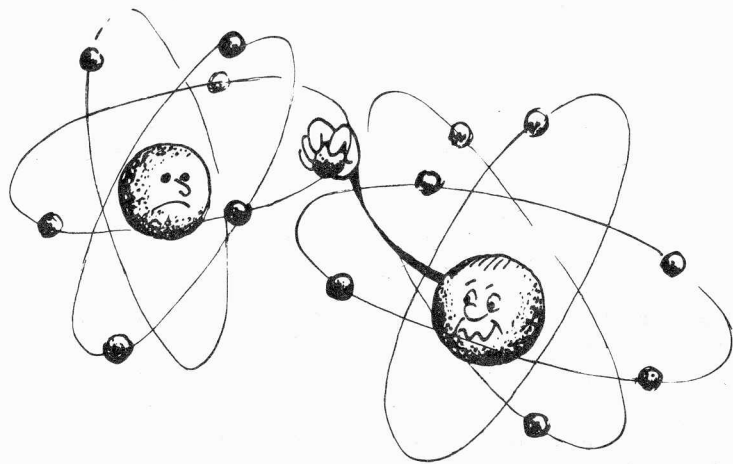
проявляет один атом, объединяясь с другим. Химики прошлого столетия не могли понять физический смысл сил, связывающих между собой атомы, и поэтому так трудно было разобраться во многих экспериментальных фактах, в частности в существовании элементов, соединяющихся с одним и тем же элементом в различных массовых соотношениях, то есть, как теперь говорят, проявляющих переменную валентность. В качестве примера можно привести серу, валентность которой может быть равна 2, 4 или 6\*. Тем не менее, чтобы дать хоть какое-то, пусть и формальное, понятие о валентности, при изображении молекул между отдельными атомами связи стали показывать в виде черточек\*\*.

Современные представления о химической связи основаны на знании электронной структуры молекулы. Но очень часто для изображения молекул продолжают использовать эти традиционные «структурные» формулы, то есть атомы соединяют между собой черточками, но вкладывают в эти схемы сейчас совершенно иное содержание, чем раньше. Кроме того, все чаще в литературе встречаются и другие изображения, где химические связи показаны в виде электронных облаков (рис. 4.11).

\* Для серы известно два оксида  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , в которых валентность серы составляет соответственно +4 и +6, и сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  — валентность серы —2. — Прим. перев.

\*\* В случае упомянутых соединений серы это выглядит следующим образом:  $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ ,  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  и  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ . — Прим. перев.





В соответствии с расположением элементов в периодической системе (рис. 4.2) число электронов, размещенных на внешней электронной оболочке любого атома, равно номеру вертикального столбца, в котором находится этот атом. На внешней электронной оболочке щелочных металлов (I столбец таблицы или, как теперь принято называть эти элементы, I группа) расположены всего один электрон, у щелочно-земельных металлов (II группа) два, у галогенов (VII группа) семь и у благородных газов (0 группа) восемь валентных электронов. Обычно наибольшей реакционной способностью отличаются элементы, находящиеся в первой и седьмой группах (вертикальные столбцы), а наименьшей — благородные газы, размещенные в нулевой группе. Среди различных вариантов расположения электронов восьмиэлектронная оболочка благородных газов энергетически наиболее выгодна для любого элемента. Вот почему химические реакции обычно протекают в том направлении, которое наиболее благоприятно для того, чтобы участвующие в реакции элементы «достроили» свои оболочки до восьмиэлектронной. Правда, это осуществимо далеко не всегда, и элементы вынуждены зачастую идти на «компромиссы».

Вступая в химические реакции, металлы I и II групп довольно легко отдают свои «лишние» электроны и образуют соответственно одно- и двухзарядные положительные

ионы. Столь же легко галогены (VII группа) принимают один электрон и становятся отрицательно заряженными ионами (заряд  $-1$ ). В результате того что электронные оболочки перестраиваются и приобретают конфигурации оболочек благородных газов, некогда очень реакционноспособные атомы превращаются в достаточно стабильные ионы. Все мы помним, как на школьных уроках учитель осторожно извлекал из банки с керосином кусок металлического натрия, отрезал маленький кусочек этого мягкого металла, бросал его в воду, и на наших глазах проходила бурная реакция: кусочек металла «бегал» по поверхности воды, шипел, выделялся газ (водород). Но вот реакция закончилась, и нет уже необычайно реакционноспособных и неустойчивых на воздухе и в присутствии влаги атомов натрия, а есть стабильные ионы натрия  $\text{Na}^+$ , способные длительное время оставаться без всяких изменений, как, например, ионы натрия в поваренной соли.

Ионные соединения (то есть соединения, построенные из ионов) при кристаллизации сохраняют свои заряды\*, эти ионы переходят в раствор (например, водный) при растворении. Таким образом, ионы — очень устойчивые частицы и в кристаллах прочно связаны между собой электростатическими силами, но даже при отделении крошечных кусочков такого кристаллического вещества и основной кристалл, и эти кусочки остаются электронейтральными.

Превращение атомов в ионы (пусть, например, это будут положительно заряженные ионы, называемые катионами) с конфигурацией благородного газа сопровождается, однако, не только уменьшением внутренней энергии системы, такая система имеет нескомпенсированный заряд, наличие которого тормозит более глубокое изменение электронного состояния (то есть отщепление следующего электрона). Положительно заряженный ион (катион) удерживает оставшиеся электроны значительно сильнее, чем нейтральный атом\*\*. Поэтому, если нейтральный атом содержит на внешней оболочке более двух электронов, легко «избавиться» от них он уже не сможет. Точно так же с появлением дополнитель-

\* Например, кристаллы поваренной соли  $\text{NaCl}$  построены из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . — *Прим. перев.*

\*\* Ведь на тот же самый положительный заряд атома приходится меньше отрицательных зарядов электронов. — *Прим. перев.*



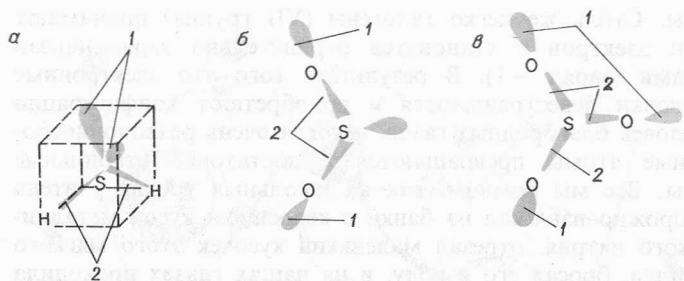


Рис. 4.12. Строение молекул сероводорода (а), диоксида серы (б) и триоксида серы (в). 1 – электроны на атомных орбиталях; 2 – электроны на молекулярных орбиталях.

ного электрона и превращением атома в отрицательно заряженный ион (анион) возрастала бы сила отталкивания между этим электроном и электронной оболочкой\*. Именно по этой причине такой атом обычно не может принять сразу больше одного электрона. Все это объясняет, почему электронные орбиты атомов, содержащих от 3 до 6 валентных электронов, не превращаются в стабильные ионы с конфигурацией благородных газов путем простого присоединения или удаления электронов, то есть не образуют ионных связей. Понятно, что и по своей реакционной способности такие атомы сильно уступают атомам, способным легко превращаться в ионы.

Атомы, не образующие ионных связей, соединяются между собой в молекулы по-иному. При сближении каждый из них достраивает свою оболочку до завершенной восьми-электронной за счет электронов соседнего атома. Иногда общие электронные оболочки, или, как их называют, молекулярные орбитали, образуют не два, а три или даже большее число атомов. Образование общей электронной оболочки возможно только в том случае, если каждый атом предоставит не менее одного электрона. В конечном счете на внешней оболочке вокруг каждого атома, объединившегося в молекулу, должны находиться все те же восемь электронов. Часть этих электронов находится на общих молекулярных орбиталях, и их называют общими электронами, а часть

\* Положительный заряд ядра должен был удерживать при этом возросший отрицательный заряд на электронных орбитах. – Прим. перев.

электронов вращается по орбитам, принадлежащим данному атому, и находится как бы в собственности этого атома.

Если воспользоваться полученными сведениями, объяснить существование элементов с переменной валентностью можно тем, что у подобных элементов может меняться соотношение между электронами, размещенными на атомных и молекулярных орбиталях (рис. 4.12).

#### 4.2.1. Электроны в молекуле

При образовании некоторых молекул высокоэнергетические атомные или молекулярные орбитали частично могут не заполняться электронами и оставаться вакантными. Поэтому при поглощении энергии электроны более низких энергетических уровней вначале перемещаются на эти орбитали, а затем при испускании энергии возвращаются в прежнее состояние. Энергия орбиталей – характеристический параметр, по которому можно отличить одну молекулу от другой. Этот параметр в принципе измеряется так же, как энергия электронных уровней в атомах.

Правда, эмиссионные молекулярные спектры на практике используют крайне редко, поскольку разность между энергиями возбуждения связанных электронов и разрыва связи настолько мала, что ее трудно измерить. Возбуждение электронов без разрыва связи происходит только при очень точной дозировке поглощаемой энергии. Такое условие соблюдается при облучении молекулы светом с определенной длиной волны. Этот метод, получивший название спектrophотометрии, используют главным образом в количественном анализе.

#### Что попадает в кровь при пожаре?

Если уход человека из жизни не связан с естественной смертью, следователи прилагают все усилия, чтобы выявить причину трагического исхода. Прежде всего необходимо установить, имело ли место в данном случае убийство или вообще какое-либо преступление. Так, когда на месте пожара находят обгоревший труп, его очень внимательно осматривают, потому что довольно часто преступники, совершив убийство и желая замести следы преступления, поджигают жилище, где находился потерпевший. Однако врач при вскрытии обычно может легко определить причину

смерти человека. Если в момент возгорания потерпевший был жив, то в его дыхательных путях успевает осесть множество частичек пепла и сажи, возникающих при пожаре, а в крови накапливается монооксид углерода. Внимательно исследуются и другие органы, а также жидкости организма. Не исключено, что при этом могут быть обнаружены следы отравляющих или наркотических веществ, при попадании которых в организм тормозятся защитные реакции организма и в результате потерпевший мог оказаться не в состоянии выбраться из зоны огня.

Приведем описание одной из трагедий, связанных с пожаром. Это произошло в Белфасте—административном центре Северной Ирландии. В скромном домике проживала одинокая женщина, вышедшая на пенсию, и ее тетя. Стояла холодная погода, престарелая тетя все время зябла, и каждый вечер, перед тем как отправиться спать, племянница доверху заполняла дровами печь, находившуюся в спальне тети. Печь топилась несколько ночей, ничто не предвещало беды. Но однажды на рассвете... Как можно предположить, племянница проснулась от треска горящего дерева и криков тети. Распахнув дверь, она увидела, что пламя распространяется по паркету. Очевидно, недолго раздумывая, она схватила ведро с водой и бросилась тушить пожар. Лишь убедившись, что в одиночку с огнем ей не справиться, она позвонила в пожарную охрану.

Телефон в кабинете у дежурного зазвонил в половине пятого утра. Отчаянный женский голос просил о помощи; записывая сообщение о пожаре, дежурный ясно слышал треск огня и перепуганные крики. Поднятые по тревоге пожарные быстро выехали по вызову и уже через четверть часа были перед горевшим домом. У порога их никто не встретил, и пожарные поняли, что хозяев дома надо срочно спасать. Однако, пробравшись в квартиру, пожарные увидели обгоревший женский труп с ведром в согнутых верхних конечностях. Как показало опознание, ведро в руках перед смертью сжимала племянница, которая, по-видимому, и вызвала пожарную команду. Погибла при пожаре и ее тетя. Оба трупа были в значительной степени обуглены.

Что же вызвало гибель женщин? Результаты вскрытия подтвердили, что в момент возникновения пожара обе они были живы. Надо было искать другие причины. Наиболее вероятны: болевой шок в результате ожогов обширных участков поверхности тела, наличие в организме наркоти-

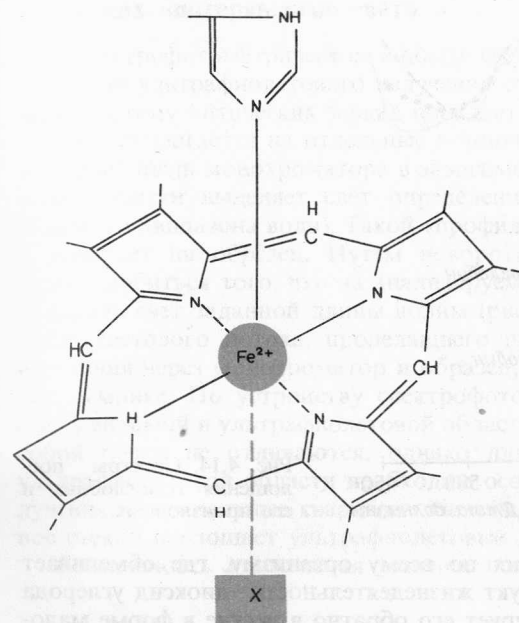


Рис. 4.13. Строение гема гемоглобина. X—кислород  $O_2$ , диоксид углерода  $CO_2$  или монооксид углерода  $CO$ .

ческих средств, препятствующих трезвой оценке ситуации и поиску выхода из затруднительного положения, и, наконец, удушье от отравления угарным газом—монооксидом углерода. Возможность шока врачи сразу же исключили, следов этилового спирта, наркотических или снотворных препаратов при газохроматографическом анализе тканевой жидкости организма обнаружено не было. Ключ к разгадке был найден при спектрофотометрическом анализе крови потерпевших. В гемоглобине крови племянницы было обнаружено 80%, а в гемоглобине крови тети 68% связанного монооксида углерода. По-видимому, обитательницы дома, забыв об опасности, бросились спасать свое жилище, и пытались загасить огонь водой, отравились угарным газом.

Монооксид углерода  $CO$  очень коварен. Это бесцветный газ, не имеющий запаха, по токсичности близок к синильной кислоте. Гемоглобин—это один из белков крови, обладающий очень важной биологической функцией. Он переносит

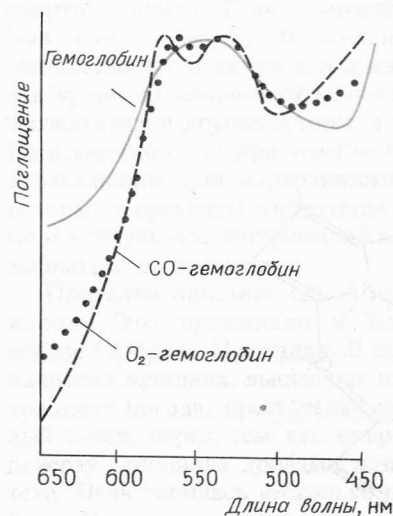


Рис. 4.14. Спектры поглощения гемоглобина и его производных.

кислород из легких по всему организму, где обменивает кислород на продукт жизнедеятельности — диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и транспортирует его обратно в легкие в форме малостойчивого комплекса (рис. 4.13). Благодаря таким обменным процессам кислород поступает из воздуха в организм, а диоксид углерода выводится из организма. Однако гемоглобин может связываться и с монооксидом углерода, давая очень прочный комплекс — карбоксигемоглобин. Молекула гемоглобина настолько прочно связывается с молекулой монооксида углерода, что перестает участвовать в обменных реакциях. Дефицит кислорода в конце концов может привести к смерти от удушья.

Определить, какая доля молекул гемоглобина в крови превратилась в карбоксигемоглобин, можно с помощью спектрофотометра (рис. 4.14) по спектрам поглощения. Общее содержание гемоглобина находят как сумму содержания оксигемоглобина и карбоксигемоглобина. Полосы поглощения обеих форм гемоглобина в спектре в значительной степени перекрываются, и подобрать длины волн для каждой формы очень трудно. Поэтому измерения проводят следующим образом. Вначале измеряют поглощение всех форм гемоглобина. Затем к другой пробе добавляют какой-нибудь восстановитель для разрушения оксигемоглобина и определяют содержание карбоксигемоглобина.

## В поисках «потерянного» света

При спектрофотометрическом анализе световой поток видимого или ультрафиолетового излучения от источника света через систему оптических зеркал попадает в монохроматор, где свет разлагается на отдельные компоненты, из которых выходная щель монохроматора в зависимости от угла поворота решетки выделяет свет определенной длины волны (ближнего диапазона волн). Такой «профильтрованный» свет и попадает на образец. Путем поворота монохроматора можно добиться того, что на анализируемый образец будет попадать свет заданной длины волны (рис. 4.15). Интенсивность светового потока, проделавшего путь от источника излучения через монохроматор и образец, измеряется в фотоприемнике. По устройству спектрофотометры, работающие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, между собой почти не отличаются, однако для исследования в ультрафиолетовой области необходим особый источник излучения и специальные кварцевые кюветы, поскольку обычное стекло поглощает ультрафиолетовые лучи.

Возможность применения явления поглощения света в

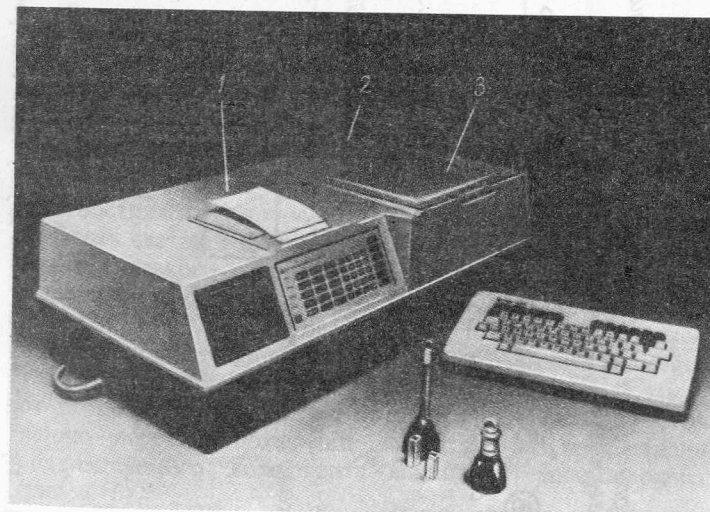


Рис. 4.15. Спектрофотометр. 1 — блок управления; 2 — лампы; 3 — держатель образца.



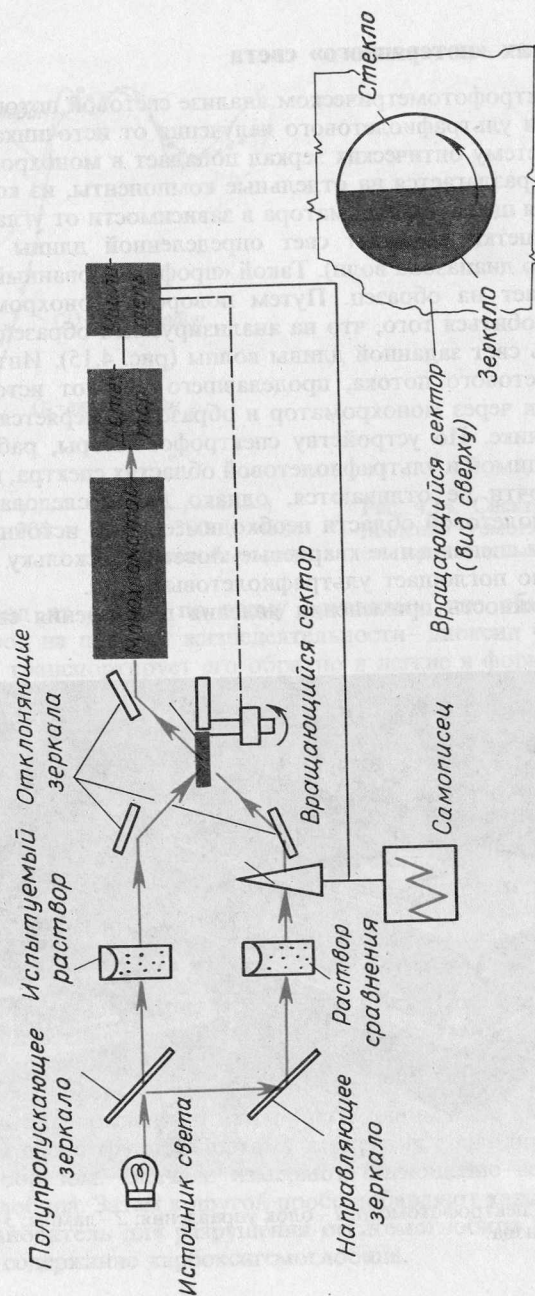


Рис. 4.16. Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра.

количественном анализе основана на строгих математических зависимостях.

На первом этапе работы со спектрофотометром необходимо обеспечить постоянную плотность светового потока, то есть качество источника излучения и всей оптической системы преобразований светового потока. Затем готовят «холостые пробы», которые по своему составу близки к анализируемым образцам, но не содержат даже следовых количеств определяемых компонентов. Интенсивность света, пропущенного холостым раствором, принимается за нулевое значение. Эта операция, получившая название установки нуля, очень важна, потому что свет определенной длины волны зачастую поглощает не один, а сразу несколько компонентов раствора. В этих случаях результаты анализов оказываются неточными, и чтобы уменьшить погрешности, приходится проводить довольно сложные расчеты и вносить затем соответствующие поправки. Таким образом, в ходе анализа на пути светового потока помещается прежде всего «холостой» раствор, показание регистрирующего прибора выводится на нулевую отметку, затем на место «холостого» образца устанавливается анализируемый образец и регистрируется показание прибора.

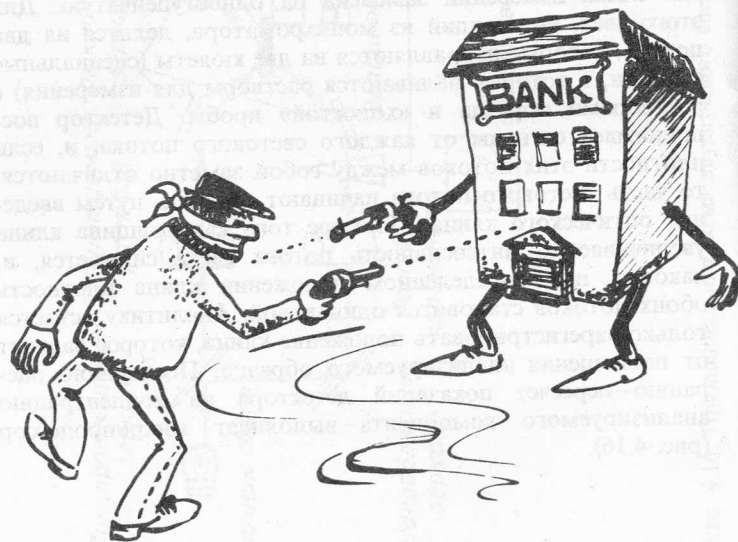
В современных спектрофотометрах такая двухступенчатая схема измерений заменена на одноступенчатую. Для этого свет, выходящий из монохроматора, делится на два потока, которые направляются на две кюветы (специальные емкости, в которые наливаются растворы для измерения) с растворами образца и «холостой» пробы. Детектор воспринимает сигналы от каждого светового потока, и, если плотности этих потоков между собой заметно отличаются, то часть светового потока начинают отсекают путем введения оптического клина. По мере того как толщина клина увеличивается, интенсивность потока света снижается, и, наконец, при определенном положении клина плотность обоих потоков становится одинаковой. Аналитику остается только зарегистрировать положение клина, которое зависит от поглощения анализируемого образца. Последнюю операцию — пересчет показаний детектора на концентрацию анализируемого компонента — выполняет микропроцессор (рис. 4.16).

## Преступный мир бросает перчатку ... банкам

Немало интересных страниц в истории шведской криминалистики посвящено беспощадной борьбе с грабителями банков.

В 1977 г. в Швеции стала внедряться новая форма банковских услуг, хорошо зарекомендовавшая себя в ряде других стран: клиенты теперь могли сдавать в банк дневную выручку не только по окончании рабочего дня, но и в любое удобное для них время. Делалось это следующим образом: в банковские мешки вместе с дневной выручкой помещали персональную (идентификационную) карточку клиента, опломбированные мешки закрывали в особых нишах-сейфах в стенах банковских зданий.

Первое время и коммерсанты, и работники банков не уставали нахваливать новшество, но вскоре выяснилось, что этой прогрессивной формой сдачи денег весьма доволен и преступный мир! Ведь достаточно с помощью взрывного устройства, имеющего дистанционное управление, разрушить стену, и в руки попадет мешок со своим столь привлекательным содержимым. Понятно, что подобная «работа» требовала высокого профессионализма, так как при взрыве



небольшой силы до денег так и не удавалось бы добраться, а слишком мощный взрыв мог повредить бумажные купюры или даже вообще уничтожить их. Но, по-видимому, шведские жулики психологически ничем не отличаются от своей братии в других странах. Они усердно искали подходящую «методику» и уже после нескольких неудачных «экспериментов» научились вскрывать эти стальные сейфы так ловко, что деньги попадали в их карманы практически неповрежденными.

Банки сделали ответный ход. Надо было сделать так, чтобы деньги, уцелевшие после небольшого взрыва, тем не менее были бы немедленно выведены из обращения. Для этой цели в банковские мешки вкладывались пакеты из очень тонкого синтетического материала, в которых находился раствор красителя (жидкая краска): при взрыве краска из разорвавшегося пакета попадает на банкноты, что делает их непригодными к дальнейшему обращению. В подборе трудно сводимых ярких красок большую помощь оказали сотрудники криминалистической лаборатории.

На этом этапе преступники вроде бы потерпели сокрушительное поражение. Наступило затишье; лишь очень редко полиция задерживала воришку-упрямца, который пытался расплатиться такой меченой денежной купюрой, да и то если краска на ней выступала не так уж явно. Уличить воров было довольно просто. Дело в том, что краски, использованные для мечения денег, имели в ультрафиолетовой области спектра характерные полосы поглощения; поэтому экспертиза таких сомнительных денег давала однозначный ответ, если купюры были похищены из банка. Однако преступные элементы тоже не «дремали». По-видимому, в результате многочисленных экспериментов они в конце концов научились очень ловко сводить постороннюю краску с денежных купюр, даже не задевая первичного рисунка.

Ответный «удар» был за сотрудниками криминалистической лаборатории. Как мы уже знаем, при удалении посторонних веществ на поверхности предметов почти всегда остаются следы, которые можно обнаружить путем лабораторных исследований. Так получилось и с «отмытыми» банкнотами. Остатки краски на этих денежных знаках легко обнаруживались с помощью спектрофотометрии. Для получения достоверных результатов криминалисты дополнительно проводили анализ методом тонкослойной хроматографии.

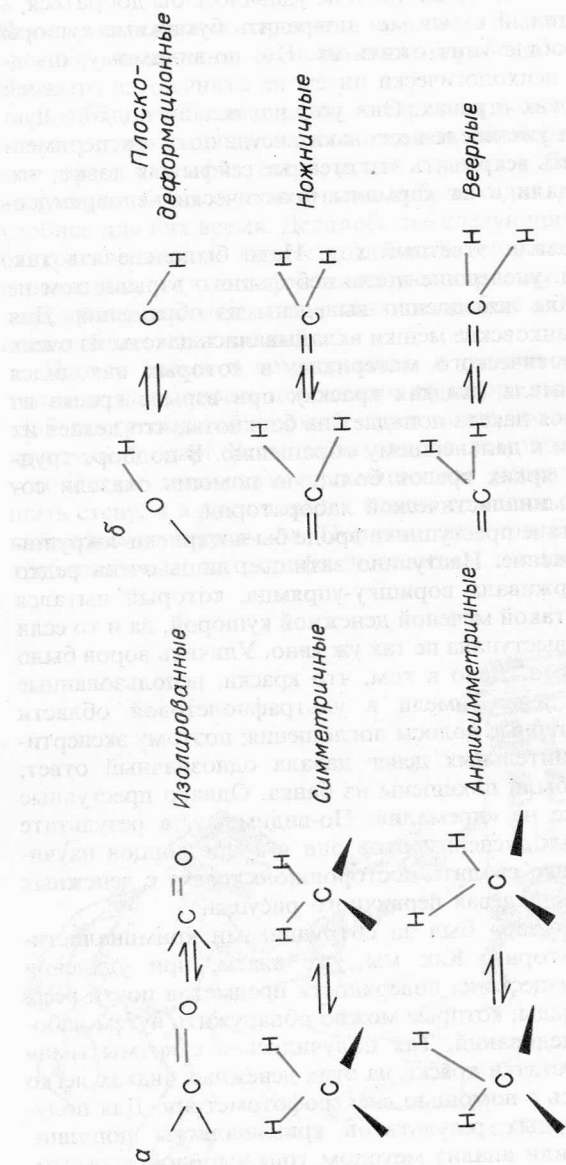


Рис. 4.17. Колебания атомов в молекулах. а – валентные колебания; б – деформационные колебания. Изображены крайние позиции колеблющихся атомов.

Однако оставался еще один вопрос, чем и как очищались меченые деньги. В конце концов было установлено, что, хотя краски, использованные для нанесения на деньги цветных меток, часто менялись (то есть имели разный состав), все применяемые индивидуальные красители можно было довольно легко растворить в соляной кислоте. Такая «стирка» денег почти всегда могла привести к успеху, однако по избыточному содержанию ионов хлора на поверхности банкнот можно было довольно точно констатировать, что купюра поступила из грабительской «казны».

В 1981 г. шведской полиции удалось проследить за маршрутом передвижения отмытых от краски денег и разоблачить группу грабителей, промышлявших взрывом банковских сейфов.

#### 4.2.2. Взгляд на молекулу изнутри

##### Танцующие атомы

Молекула не является какой-то жесткой конструкцией. В то время пока электроны непрерывно вращаются по своим орбитам, атомы, объединенные в молекулу, также не статичны, а, как правило, совершают те или иные движения относительно друг друга (рис. 4.17). В двухатомных молекулах движения (называемые колебаниями) вдоль линии связи приводят к изменению расстояния между соседними атомами (валентные колебания), а в многоатомных и к изменению угла между соседними связями (деформационные колебания). Каждый атом колеблется с собственной частотой и амплитудой. Тепловая энергия, выделяющаяся при таких колебаниях, по своей величине соответствует излучению возбужденной молекулы в инфракрасной (ИК) области спектра. Это означает, что, поглотив энергию одного ИК-фотона, атомы, образующие химическую связь, начнут колебаться быстрее, а испустив энергию ИК-фотона, уменьшают частоту колебаний.

Для атомов, входящих в молекулу, характерны движения еще одного вида – вращения атомов вокруг  $\sigma$ -связи. Переходы между вращательными энергетическими уровнями сопровождаются меньшими изменениями энергий, чем между колебательными уровнями, и их можно наблюдать в дальней инфракрасной или микроволновой областях.



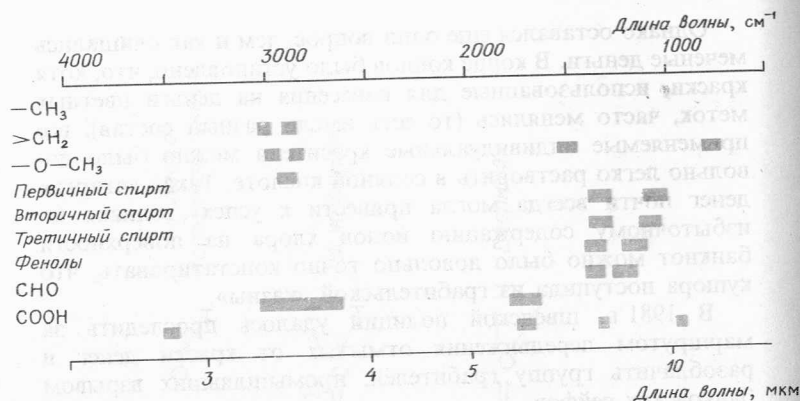


Рис. 4.18. Частоты характеристических колебаний структурных элементов молекул.

Интерпретацию ИК-спектров чаще всего проводят, сопоставляя спектральную картину анализируемого вещества со спектрами ряда известных соединений. Возможность применения такого подхода основана на том, что одни и те же группы атомов, соединенные одинаковыми связями, обнаруживают одну и ту же характеристическую частоту колебаний в самых разных соединениях, частота колебаний очень мало зависит от состава соединений, в которые входят эти атомные группы. Различные группы атомов могут совершать разнообразные колебания, и для каждого типа колебаний характерна своя энергетическая область. Спектроскописты научились довольно точно интерпретировать ИК-спектры и по появлению в спектре тех или иных полос могут установить присутствие определенных функциональных атомных групп в исследуемом образце (рис. 4.18).

Существуют два основных способа идентификации химических соединений по ИК-спектрам. Первый из них — определение природы функциональных групп по положению полос в спектре и реконструкция целой молекулы; это напоминает сборку отдельных деталей из кубиков в детской игре «Мозаика». Однако с увеличением числа атомных групп возрастает и число вариантов их сочленения, поэтому проводить идентификацию только по ИК-спектрам можно лишь в случае очень простых соединений. При изучении соединений более сложного строения на помощь приходят другие

методы анализа, в частности масс-спектрометрия. Другой способ идентификации — метод «отпечатков пальцев». С этой целью для спектра исследуемого вещества подыскивают «двойник» из набора спектров различных веществ в спектральном атласе. Подобным образом можно идентифицировать уже достаточно сложные молекулы, хотя данный метод эффективен только при использовании компьютера. Задача ЭВМ заключается в том, чтобы отобрать из памяти 2–3 спектра, наиболее близких к спектру исследуемого вещества, а окончательное решение вопроса о том, к какому из них ближе всего подходит полученный спектр, остается за исследователем.

### Орудие террора...— детское питание

Расширение сети магазинов самообслуживания («универсамов» или «супермаркетов») породило новый тип преступлений. Поскольку расставленные на полках продукты доступны для любого посетителя магазина, при желании их можно довольно легко подменить или даже добавить в упаковку ядовитый компонент. Служащие магазинов оказались бы бессильными в борьбе с подобными преступниками, ведь главной обязанностью служащих является следить за тем, чтобы никто не смог вынести неоплаченные продукты; контролировать к тому же появление опасных «покупателей» с посторонними товарами просто невозможно. Многие американцы протестовали, например, против перевода аптек на самообслуживание. Как аргумент высказывалось мнение, что никто не может гарантировать, что какому-нибудь психически больному не может прийти в голову мысль добавить в упаковку со снотворным какое-нибудь цианистое соединение и тем самым в один момент «избавить» предполагаемого покупателя от бессонницы. На практике эти мрачные прогнозы долгое время не подтверждались, но вот однажды в 1974 г. покупателей крупных супермаркетов в центральных районах Швеции охватила настоящая паника.

Вот как развивались события. 30 мая 1974 г. в полицию обратилась одна перепуганная женщина. Она сообщила, что недавно купила для своих детишек консервированное пюре бананово-яблочной смеси и, вскрыв банку, обратила внимание на странную консистенцию пюре; вкус детского питания тоже вызвал подозрение. Молодая мать решила внимательно

но изучить содержимое банки. К своему изумлению, она обнаружила там завернутую в целлофановый пакетик записку следующего содержания: «Мы вполне в состоянии добавить в консервы опасные предметы и вещества, и дети начнут умирать». Пюре направили на лабораторные исследования; в экспертном заключении подтверждалось наличие в пюре осколков стекла, металлической стружки и кусочков медной проволоки. Конечно, все эти «примеси» могли попасть в банки только за воротами фабрики, поскольку на предприятии действовала система жесткого контроля за качеством пищевой продукции. Нельзя было исключить, что в пюре был подмешан и какой-то яд. После тщательного газохроматографического анализа было высказано предположение, что в пищевом продукте содержится постороннее вещество, напоминающее какой-то барбитурат\*. Проверить это предположение удалось после того, как к газовому хроматографу подключили ИК-спектрометр. После отделения на колонке хроматографа инородного вещества от других компонентов был зарегистрирован спектр этого вещества и установлено, что в пюре подмешан амобарбитал. Попадание этого снотворного в организм представляет смертельную опасность для жизни ребенка.

Не успели сотрудники лаборатории завершить свои первые анализы, как к ним одна за другой стали поступать баночки с детским питанием, приобретенные в самых различных магазинах. Полиция тотчас подключилась к поискам злоумышленников, но направить в каждый магазин по контролеру за товарами на полках было просто невозможно. Тем не менее благодаря помощи со стороны служащих магазинов и самих покупателей в конце концов преступник был схвачен. Им оказался человек с глубоким психическим расстройством, который утверждал, что ему нанесены незаслуженные обиды, и он хотел выместить свои оскорбленные чувства на самых маленьких гражданах.

\* Барбитураты — производные барбитуровой кислоты, действующие угнетающе на центральную нервную систему; применяются как снотворные и противосудорожные средства, а также как средства для наркоза; большие дозы могут вызвать летальный исход вследствие угнетения дыхания. — *Прим. перев.*

## К математикам за помощью

На заре развития спектроскопических методов анализа один и тот же спектрометр использовали для исследований в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Для этого приходилось менять источник излучения, а при наблюдениях в видимом и ультрафиолетовом диапазонах твердые образцы помещали в кюветы, изготовленные из хлорида натрия. Принцип же работы прибора оставался без изменения. Свет от источника излучения проходит через исследуемый образец и достигает регистрирующего устройства. По пути излучение через входную щель попадает во вращаемый монохроматор, где происходит разложение света и с помощью выходной щели выделяется излучение определенной длины волны. С того времени, когда ИК-спектроскопия начала делать первые шаги, химики прилагают все усилия для того, чтобы свести к минимуму ослабление интенсивности излучения, что сильно снижает предел обнаружения спектроскопических методов. По пути от источника к детектору свет теряет много энергии и часть потерь происходит при отсекании светового потока щелью монохроматора.

У конструкторов родилась идея вообще отказаться от применения щелевого монохроматора и «призвать» на помощь математиков. В математике существует прием, известный под названием преобразования Фурье, который позволяет получить спектр образца путем математической обработки спектра образца, полученного при использовании неразложенного света. Основы метода были разработаны уже давно, но до последнего времени применить на практике его не удавалось, потому что все расчеты проводились вручную и занимали очень много времени. Так, расчет одного-единственного спектра был делом непрерывной многолетней работы. Внедрение компьютеров коренным образом изменило положение.

ЭВМ не только взяли на себя работу по расчету спектров и хранению накопленных спектров в памяти, но и значительно облегчили химикам интерпретацию полученных спектроскопических данных. В частности, появилась возможность обходиться очень малыми количествами образцов или работать с образцами, содержащими исследуемый компонент в небольших концентрациях. Изучать такие образцы на обычных приборах сложно, так как интенсивность полос поглощения в спектрах очень низка и их трудно различить на

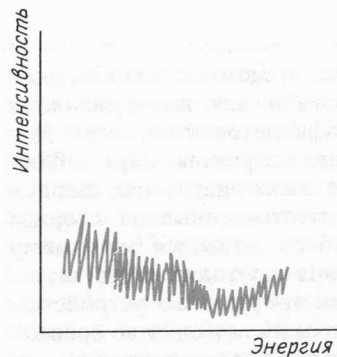


Рис. 4.19. Спектр, неразличимый из-за сильного фона.

фоне многочисленных «шумов» спектрометра.

Появление шумов связано с регистрацией посторонних эффектов, которые не имеют никакого отношения к свойствам исследуемого образца. Такие эффекты могут быть вызваны совершенно случайными процессами, например колебанием напряжения в сети или воздушными потоками. При конструировании и изготовлении прибора можно предусмотреть устройства, снижающие влияние шумов, однако полностью исключить их воздействие не удастся.

По мере совершенствования техники эксперимента влияние шумов в общем-то снижается. Однако одновременно усложняются и задачи, которые необходимо решать, например, криминалистам. Так, бывают ситуации, когда чрезвычайно важные для следствия материалы поступают на экспертизу в химическую лабораторию буквально в микроскопических количествах; вот химикам и приходится ломать голову над тем, что же все-таки означают сигналы, практически не отличимые от шумов (рис. 4.19).

Здесь как раз и необходима помощь ЭВМ. Если многократно прописывать один и тот же спектр от крохотного образца, то едва различимые сигналы будут накапливаться в памяти компьютера. В результате спектральные линии исследуемого образца будут появляться в одних и тех же местах спектра и их интенсивность постепенно возрастать. В то же время пики от шумов, возникающих случайно, будут то накладываться, то гасить друг друга. В конечном счете фоновые колебания могут быть отсечены, а интенсивность спектральных линий образца возрастет и сам спектр поддастся расшифровке (рис. 4.20).

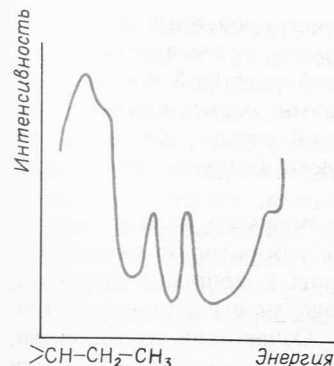


Рис. 4.20. Спектр, показанный на рис. 4.19, после 500-кратного интегрирования.

ЭВМ понадобилась химiku и при расшифровке спектроскопических данных. Так, полученный спектр можно сравнить со спектром, который хранится в памяти компьютера, путем вывода обеих картин на экран дисплея. Предположим, что визуальное сравнение спектров не позволяет сделать однозначный вывод. Тогда один спектр можно вычесть из другого и, если оба вещества окажутся идентичными, на экране появится нулевая линия. Даже если полученный спектр зарегистрирован при исследовании не одного индивидуального соединения, а смеси, из памяти ЭВМ можно вызвать спектры отдельных ее компонентов. Зная соотношение этих компонентов в смеси, можно путем математических преобразований построить еще один спектр и сравнить вычисленный спектр с зарегистрированным.

### Почему произошел взрыв в мусорной корзине?

Это произошло в 1969 г. В помещении аналитической лаборатории химического завода выполняли свои обычные утренние обязанности по уборке помещения две работницы. Согласно инструкции, лица без специального химического образования не имеют права даже прикасаться к лабораторным столам и полкам, поскольку на них могут находиться опасные (в том числе ядовитые) вещества. Итак, протерев пол, женщины вдвоем взяли за ведро с мусором (оно было набито доверху, как бывает в лабораториях при напряженной работе, и оказалось невподъем для одной работницы). Все, что произошло дальше, никак нельзя было



объяснить ходом событий, зарегистрированных в лабораторных журналах. Произошел взрыв, разметавший мусор, обломки химического стекла и лабораторной посуды. Обе женщины получили серьезные травмы: ожоги, кожные ранения мелкими осколками. Причиной взрыва, по-видимому, была детонация химических веществ, бездумно брошенных кем-то в ведро для мусора.

Следователь, которому было поручено дело о взрыве, отправил в криминалистическую лабораторию поврежденную одежду и обувь пострадавших и попросил выяснить, какие вещества, оставшиеся на поверхности этих предметов, могли стать причиной взрыва. Ознакомясь с заданием, эксперт выдвинул две версии. Несчастье могло произойти из-за того, что в ведро попало какое-то взрывоопасное вещество, но не исключено и то, что взрывчатая смесь образовалась прямо в ведре, куда по нелепой случайности высыпали сразу несколько химических соединений. Ознакомившись с записями в лабораторном журнале, эксперт понял, что обе версии имеют право на существование.

После осмотра поврежденной одежды женщин под микроскопом вещества с одежды растворили; раствор поместили в кювету ИК-спектрометра. Было идентифицировано несколько соединений, но внимание эксперта привлекло только одно — соль пикриновой кислоты: только эта соль (пикрат) могла взорваться от удара, то есть детонировать. Эксперт сразу восстановил ход событий, приведших к взрыву. Один из химиков случайно разбил колбу, в которой находилась пикриновая кислота, и, не удосужившись промыть осколки колбы водой, выбросил их в мусорное ведро. Высыпанная туда же щелочь прореагировала с кислотой с образованием пикрата. А от механического удара, когда ведро опрокинули в мусорный контейнер, и произошел взрыв.

#### 4.2.3. О чем могут рассказать спектры?

Мы уже говорили, что число молекулярных орбиталей в молекуле велико, и электронные переходы с орбитали на орбиталь, которые сопровождают поглощение молекулой энергии электромагнитного излучения, отличаются большим разнообразием, чем перескоки электронов внутри атомов. Переходы возбужденных электронов в молекулах лежат в

широком диапазоне энергий — от ультрафиолетовой до инфракрасной области электромагнитного спектра.

Применение эмиссионных молекулярных спектров пока еще очень ограничено, и большинство методов молекулярной спектроскопии основано на измерении поглощения, иначе говоря, на определении степени ослабления пучка возбужденного света при прохождении через исследуемый образец. Измерения выполняют при комнатной температуре, а образец может находиться в любом агрегатном состоянии — твердом, жидком или газообразном.

До сих пор мы рассматривали спектры, в которых поглощение молекулами излучения происходит в широкой энергетической области. Это, казалось бы, противоречит правилу о том, что разность энергий между основным и возбужденным электронными состояниями соответствует точно определенным значениям. Получается, что молекула не так уж «строга» к небольшим колебаниям энергии, необходимой для возбуждения электронов.

Противоречие здесь только кажущееся. Известно, что переходы молекулы из одного состояния в другое могут быть вызваны следующими причинами: перескоками электрона между электронными уровнями, валентными или деформационными колебаниями и, наконец, круговыми вращениями молекулы вокруг оси, перпендикулярной межатомной связи. Наибольшим изменением энергии отличаются переходы между электронными уровнями, наименьшими — между вращательными уровнями. В принципе все переходы из основного состояния в возбужденное происходят независимо друг от друга, но может случиться так, что при поглощении одного фотона электрон перейдет с одного уровня на другой, причем одновременно произойдут изменения в энергиях и колебательного, и вращательного уровней молекулы (рис. 4.21). В результате как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра обнаружится ряд близко расположенных полос поглощения. К сожалению, для практических целей использовать такие спектры неудобно, поскольку чувствительность выпускаемых приборов невелика и при регистрации спектров отдельные линии сливаются в широкие, размытые полосы (рис. 4.22).

Возможность разрешения спектральных полос определяет границы использования ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных спектров в аналитической практике. Так, вращательные переходы проявляются в ИК-области в виде

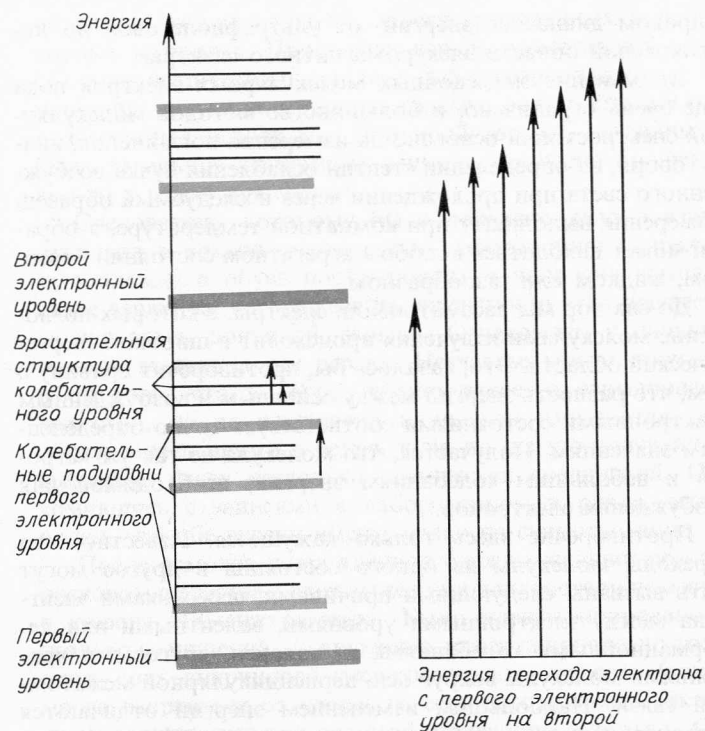


Рис. 4.21. Вращательные структуры колебательного электронного спектра.

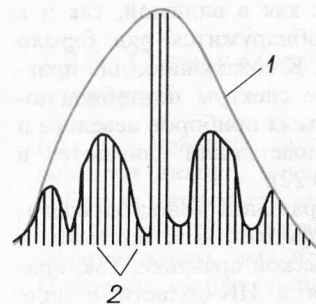


Рис. 4.22. Метод графического разделения перекрывающихся полос (1), приводящий к четкому разрешению компонентов (2).

дискретных, довольно узких полос и, как мы уже смогли убедиться, эти полосы дают хорошие результаты в качественном анализе. В видимой и ультрафиолетовой областях на вращательные переходы «накладываются» колебательные переходы. Без большой натяжки можно утверждать, что у каждого вещества можно встретить полосы поглощения

Таблица. Типы переходов, используемых в спектроскопических методах анализа

Диапазон спектра	Длина волны	Объект исследования	Тип переходов
γ-Излучение	0,5–10 пм	Молекула	Ядерные переходы
Рентгеновское излучение	0,01–10 нм	Атом	Переходы между уровнями, близкими к ядрам
Ультрафиолетовое излучение	10–380 нм	Атом	Переходы валентных электронов
		Молекула	Переходы валентных электронов, колебательные и вращательные переходы
Видимый свет	380–780 нм	Атом	Переходы валентных электронов
		Молекула	Переходы валентных электронов, колебательные и вращательные переходы
Инфракрасное излучение	1–30 мкм	Молекула	Колебательные и вращательные переходы
Микроволновая область	0,3 мм–1 м	Молекула	Вращательные переходы
Радиоволновая область	1–300 м	Молекула	Ядерные переходы

в любом участке этого спектрального диапазона. Исключения составляют вещества с характерным набором полос в видимом участке спектра. Вот почему в разгар борьбы с грабителями банков решено было использовать для маркировки денежных купюр люминесцирующую краску. При исследовании поглощения в видимой области спектра можно исключить влияние примесей посторонних веществ, затрудняющих количественный анализ. Этой же цели служит и применение так называемых «холостых проб». Наглядное представление о том, какие изменения состояния атомов и молекул можно наблюдать в различных областях электромагнитного спектра, дают данные, приведенные в таблице.

#### 4.2.4. Следы таинственной смерти

В предыдущих главах мы уже рассказывали о некоторых трудностях, с которыми приходится сталкиваться химикам в процессе идентификации неизвестных веществ. Остановимся еще на одном случае, когда на анализ поступило вещество, о составе которого практически ничего не было известно. Правда, в распоряжении экспертов находился богатый арсенал аналитических приборов, и они могли применять их по своему усмотрению.

В начале 1980 г. в США стала свирепствовать неизвестная болезнь, унесшая много человеческих жизней. Врачи были бессильны в борьбе с эпидемией. Выяснилось только, что болезнь поражает прежде всего наркоманов, а по симптомам напоминает отравление при приеме большой дозы болеутоляющих препаратов. Однако анализ телесных жидкостей и отдельных органов умерших не выявил присутствия каких-либо известных транквилизаторов или следов принятия сверхдозы наркотиков.

Полиции стало известно, что почти одновременно с волной подозрительных смертей на «рынке» наркотиков появилась «новинка» — порошок, содержащий героин, известный у наркоманов как «китайский белок». Предположили, что таинственная болезнь может быть как-то связана с появлением этого нового «товара». Вскоре калифорнийская полиция конфисковала одну-единственную дозу порошка «китайского белка». Сотрудникам криминалистической лаборатории предстояло «раскусить твердый орешек».

Работа закипела. С помощью оптического микроскопа в исследуемом образце было обнаружено множество различных кристаллов; по-видимому, наркотик представлял собой смесь различных соединений. Методом тонкослойной хроматографии в варианте, специально разработанном для наркотических веществ, химики проанализировали образец, но, кроме молочного сахара, в нем ничего не нашли. Этот сахар добавляют к сильнодействующим наркотикам, потребляемым малыми дозами: добавка сахара увеличивает массу препарата и упрощает процедуру деления товара на отдельные дозы. Малоутешительный результат неожиданным не был, так как еще при исследовании органов погибших от болезни не удалось обнаружить присутствия известных фармацевтических препаратов даже в виде следов. От остатков образца отделили молочный сахар и полученный концентрат проанализировали на газовом хроматографе, соединенном с масс-спектрометром. Данная методика анализа отличается очень высокой чувствительностью и исследование даже небольшого по массе образца позволило сделать два важных вывода: во-первых, в руки полиции попал наркотик совершенно нового типа, а во-вторых, это наркотическое средство помимо молочного сахара содержит два компонента. Но третьего, решающего вывода сделать не удалось, так как материала для исследования больше не было.

Ожидать следующий образец долго не пришлось; вскоре в лабораторию передали новую порцию белого порошка массой не меньше 200 мг (0,2 г). Заинтригованные химики не скрывали своего удовлетворения: с таким количеством вещества можно было приступить к настоящей работе! Как и в первый раз, образец очистили от молочного сахара, с помощью газовой хроматографии разделили на отдельные компоненты и зарегистрировали масс-спектры. К сожалению, новая информация не слишком отличалась от старой. Располагая значительным количеством материала, химики теперь просто с большей уверенностью смогли утверждать, что в состав образца помимо молочного сахара входят два вещества, которые до сих пор при исследовании наркотиков не встречались. Идентифицировав наиболее тяжелые ионы, аналитики смогли установить относительные молекулярные массы неизвестных соединений. Интересные результаты дало изучение инфракрасных спектров, полученных после газохроматографического разделения веществ. Оказалось, что по спектрам оба вещества были близки к производным амфета-



мина, хотя и содержали группу  $C=O$ . Такой результат позволил уточнить направление расследования: «изобретателей» нового вида наркотической отравы надо было искать в первую очередь в тех лабораториях, где налажен выпуск амфетамина.

Итак, химики определили размеры неизвестных молекул, выяснили, из каких групп атомов они состоят, но пока не представляли себе, как эти группы соединяются между собой. Для того чтобы получить более полные сведения о веществах, составляющих основу нового наркотика, решено было привлечь еще один высокочувствительный метод спектроскопического анализа — исследование спектров магнитного резонанса протонов (ПМР-спектроскопию). Спектры ПМР дают важные сведения о характере связи соседних атомов, и для расшифровки структуры неизвестных молекул этот метод успешно применяют в комбинации с ИК-спектроскопией.

Напомним, что с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) можно исследовать движение атомных ядер под действием радиочастотного излучения и определить энергию излучения, которую способно поглотить данное атомное ядро. ПМР-спектроскопия имеет дело только с ядрами атомов водорода. Как же этот метод может помочь установить структуру химического соединения? В молекуле водорода находятся две молекулярные орбитали, по которым вращаются два электрона, и эти движущиеся отрицательные заряды экранируют положительные заряды атомных ядер. Водород может вступить в связь с различными атомами и в зависимости от природы соседнего атома изменится характер электронной плотности в пространстве вокруг обоих ядер. Если вблизи одного атома электрон проводит больше времени, чем около другого, одно атомное ядро окажется экранированным лучше, а другое хуже

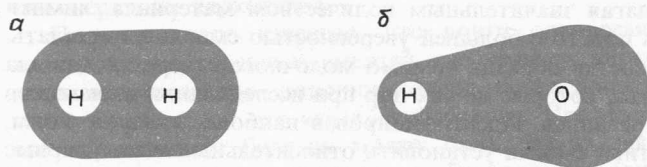


Рис. 4.23. Распределение электронной плотности при образовании молекулы. *a* — симметричное электронное облако между одинаковыми атомами; *b* — симметричное электронное облако между различными атомами.

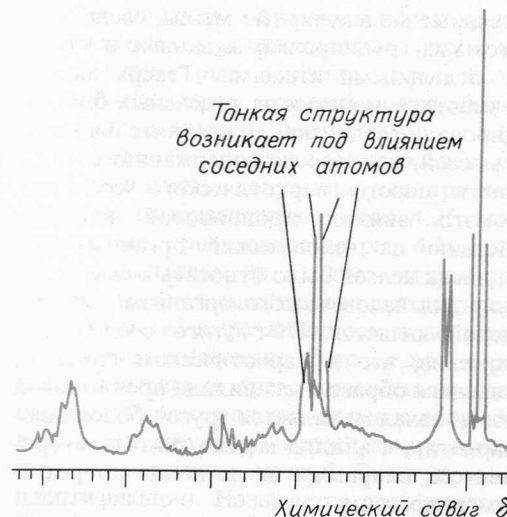


Рис. 4.24. Спектр ЯМР на ядрах водорода препарата, вызывающего тотальный исход.

(рис. 4.23). Если ядра водорода поместить во внешнее магнитное поле, то магнитное окружение ядер водорода с разной степенью экранирования будет немного различаться. Чтобы перевести ядра всех атомов водорода в возбужденное состояние, им необходимо сообщить какую-то энергию, и тогда резонансный сигнал от атомов водорода каждого типа будет наблюдаться при различных напряженностях внешнего поля.

В результате атомные ядра водорода, связанные с другими атомами водорода или с атомами углерода, кислорода и т. д., будут переходить в возбужденное состояние при различной величине энергии внешнего излучения. На распределение электронной плотности вокруг ядер атомов водорода могут влиять не только атомы находящиеся в ближайшем окружении, но и более удаленные соседние атомы. Поэтому интерпретация спектров ПМР (рис. 4.24) дает возможность раскрыть многие важные детали строения исследуемого соединения.

После получения спектров ПМР «в руках» химиков оказалась вся информация, необходимая для установления

структуры: относительные молекулярные массы, сведения о функциональных атомных группировках и данные о характере связей между отдельными атомами. Теперь можно было приступить к «сборке» молекул из отдельных блоков. Вначале идентифицировали соединение со сравнительно низкой молекулярной массой, которое по содержанию составляло основную часть нового наркотического средства. Установлено, что это аниlid пропионовой кислоты (рис. 4.25); по действию на человеческий организм это соединение, однако, никак нельзя было относить к смертельным ядам, поскольку для человеческого организма массой 70 кг летальной дозой является 770 г этого соединения. Возникло предположение, что в наркотическом средстве, которое состояло главным образом из анилида пропионовой кислоты, действующим началом является другой более сильно действующий наркотик, а аниlid можно считать второстепенным компонентом, например, не до конца прореагировавшим исходным веществом.

Идентификация второго неизвестного компонента «китайского белка», имеющего молекулярную массу более высокую, чем молекулярная масса анилида пропионовой кислоты, и присутствующего в образце в совсем небольшом количестве, привела к соединению со структурной формулой, изображен-

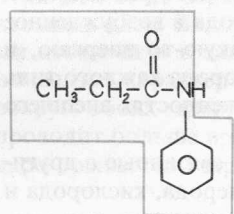


Рис. 4.25. Структурная формула исходного вещества, которое используется при синтезе наркотика и остается в нем в виде значительной примеси.

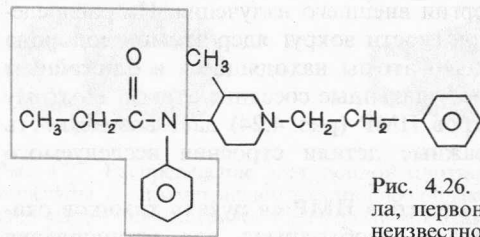


Рис. 4.26. Структурная формула, первоначально приписанная неизвестному наркотику.

ной на рис. 4.26. Фрагмент структуры этого соединения, заключенный в рамку красного цвета, в точности соответствует структурной формуле на рис. 4.25. Как мы уже говорили, соединение с меньшей молекулярной массой, по предположению химиков, могло выполнять роль исходного вещества при синтезе более высокомолекулярного производного. Специалисты допускали, что при взаимодействии двух молекул, изображенных на рис. 4.25, можно синтезировать соединение, приведенное на рис. 4.26.

К сожалению, ни в одном атласе спектров не удалось найти спектра вещества, соответствующего более крупным молекулам и встречающегося в исследованном образце в небольшом количестве. В то же время результаты совместного применения трех «главных» методов идентификации были отнюдь не однозначными и допускали сразу несколько вариантов структуры исследуемого вещества. Какой же из них соответствует истине? Ответ принес новый подход к идентификации. Называется этот подход встречным синтезом. Заключается он в следующем. Задавшись определенным набором структур, химики начинают синтезировать одну за другой молекулы с заранее заданным строением. Свойства каждого продукта синтеза изучают с помощью всевозможных физических методов и затем сравнивают со свойствами исследуемого вещества. Если налицо совпадение свойств, предположение о структуре подтверждается, если совпадения нет, приходится вновь начинать синтез и проводить новые сопоставления.

В примере, о котором идет речь, свойства синтезированного соединения и вещества в образце наркотика несколько различались. Чтобы рассеять последние сомнения, предложили еще один вариант структуры неизвестного пока ве-

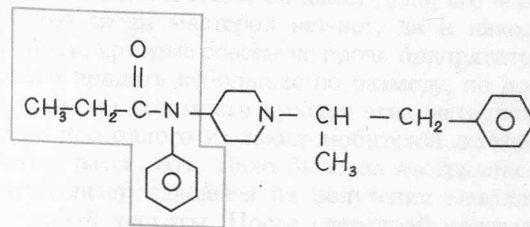


Рис. 4.27. Настоящая структурная формула наркотика, которая отличается от первоначально предложенной формулы только положением метильной группы.

щества (рис. 4.27) и синтезировали соединение такого строения. Если сравнить между собой рис. 4.26 и 4.27, то легко заметить, что различия в строении двух молекул весьма невелики: просто группа  $-\text{CH}_3$  присоединена к различным углеродным атомам. После того как синтез соединения, структура которого изображена на рис. 4.27, был завершен, свойства полученного продукта вновь сравнили со свойствами одного из компонентов наркотического препарата. На этот раз совпадение было полным.

Узнав о таком совпадении, химики справедливо полагали, что им удалось справиться с проблемой идентификации неизвестного вещества. Они чувствовали себя победителями. Ведь не прошло и месяца с начала работы, а им удалось сделать тот самый решающий шаг, который вывел следствие на правильный путь и помог раскрыть незаконную деятельность подпольной лаборатории. Будь они чуть менее квалифицированными специалистами и чуть менее удачливыми исследователями, выполнение доверенного им задания растянулось бы на многие месяцы. К сожалению, наше общество еще не готово по достоинству оценить тех, кто своим кропотливым и, как мы только что показали, нелегким трудом помогает пресечь деятельность убийц. Взгляды населения формируются с помощью средств массовой информации, а между тем даже со страниц газет химиков упрекали в том, что с идентификацией неизвестного вещества они провозились целый месяц.



## 5.

### Тайну раскрывают примеси

С первых самостоятельных шагов мастер по обработке драгоценных металлов начинает относиться к золоту и серебру как к обычному сырью; мысли о том, с какими материальными ценностями он имеет дело, его мало тревожат. Однако среди мастеров нет-нет, да и находятся нечестные люди, которые совсем не прочь припрятать, а затем и с выгодой продать небольшие по размеру, но достаточно существенные по стоимости кусочки этих металлов.

Именно про одного из таких любителей легкой наживы мы и хотим рассказать. Дело было на австралийской фабрике, специализировавшейся на получении металлического серебра особой чистоты. После очередной инвентаризации руководство фабрики было поставлено в известность, что потери драгоценного металла превысили нормативную величину. Администрация не стала списывать потери на



неквалифицированное обращение работников с серебром, а попыталась проверить, не могло ли быть причиной недовосхода металла нечестность кого-то из работающих, стремящегося к незаконному обогащению. Проверка собственными силами производственной цепочки определенных результатов не дала; последовало решение администрации: «Никаких особых мер безопасности до следующей инвентаризации не предпринимать, но установить негласное наблюдение над персоналом фабрики». Очередная проверка выявила, что «потери» серебра увеличились. Как раз в это время в поле зрения контролеров попал один мастер, до сих пор имевший безупречную репутацию. Подозрение вызвали случайно обнаруженные частые визиты этого служащего к ювелиру. За помощью обратились к полиции.

Полиция уже давно присматривалась к тому же ювелиру, которого навещал мастер с фабрики, и следователи не раз были «гостями» в этой ювелирной мастерской и беседовали с ее хозяином. При посещении ювелира после запроса с фабрики ему предъявили ордер на обыск. В мастерской оказалось много слитков серебра. Для того чтобы выяснить происхождение металла, со слитков были сколоты образцы, которые были отправлены в лабораторию для анализа. Исследование взятых проб выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии; полученные результаты позволили однозначно ответить на вопрос о происхождении серебра, переплавленного в слитки. Количество изъятого в ювелирной мастерской серебра практически полностью возместило всю недостачу, зарегистрированную на аффинажном производстве фабрики.

Проследить за источником происхождения серебра по-мogli результаты определения в пробах содержания элементов-примесей. В данной главе мы не собираемся знакомить читателей с каким-то новым методом исследования. Мы постараемся показать, какие методы можно использовать при определениях примесей, концентрация которых очень часто является такой же важной индивидуальной характеристикой вещества, как для человека отпечатки пальцев.

## 5.1. Что такое чистое вещество?

Прежде чем поставить использованный стакан обратно на полку, аккуратная хозяйка тщательно вымоет его в горячей воде, куда предварительно добавит какое-то моющее средство, а затем ополоснет его водой из-под крана. Для нее стакан чистый, если на его стенках незаметно никаких следов посторонних веществ, не видно остатков мыльной пены (наощупь стакан скользкий). В вымытый таким образом стакан можно смело наливать воду и запивать ею лекарство. Однако фармацевт считает такой стакан недостаточно хорошо вымытым, поскольку требования к чистоте аптечной посуды другие. По инструкции аптечную посуду для стерилизации обрабатывают раствором гипохлорита, промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают дистиллированной водой. Казалось бы, при такой обработке посуду можно считать идеально чистой. Тем не менее химик, выполняющий анализ с помощью высокочувствительных приборов, этой посудой пользоваться не станет. Дело в том, что даже после тщательного промывания следовые количества гипохлорита все же останутся на стеклянных стенках. Такие малые количества гипохлорита при попадании в организм человека неопасны для здоровья, но вот в кювете аналитического прибора это может исказить результаты анализа.

Теперь мы видим, что понятия «чистое» и «грязное» — весьма относительны; приступая к работе с веществом, всегда надо знать степень его чистоты и допустимые пределы его загрязнения. Даже те химические вещества, которые специально предназначены для аналитических целей\*, неизбежно содержат примеси, концентрация которых регламентируется специальными стандартами\*\*. Методики высокочувствительных методов анализа предусматривают применение веществ только после специальной очистки. Но вещества и после такой обработки по своей чистоте могут оказаться пригодными для одних методов и совершенно непригодными

\* В СССР для характеристики степени чистоты химических реактивов принята следующая квалификация: ч. — чистый, ч. д. а. — чистый для анализа, х. ч. — химически чистый, ос. ч. — особо чистый (содержание примесей в этом ряду уменьшается). — *Прим. перев.*

\*\* В СССР действуют ГОСТы и ОСТы, утверждаемые государственными органами или министерствами и ведомствами. — *Прим. перев.*

для других. Так, растворители марки «х.ч.» очищаются настолько тщательно, что обычными спектроскопическими методами присутствия в них каких бы то ни было примесей обнаружить нельзя. При газохроматографическом анализе выявляется наличие даже таких малых примесей. Примеси присутствуют буквально в каждом веществе, ведь до сих пор не удалось получить абсолютно чистые вещества. Даже в наиболее чистых современных материалах — полупроводниковых — на каждые  $10^{14}$  «полезных» атомов приходится один примесный.

### Почему размягчился бетон?

Присутствие примесей в окружающих веществах нетрудно показать с помощью приборов, которыми оборудованы криминалистические лаборатории. Значительно сложнее научиться интерпретировать результаты анализа. Мы уже смогли убедиться в том, что сведения о составе наркотиков, поступающих на «черный» рынок без особой очистки, помогли разобраться в «технологии» их изготовления и выяснить не только природу исходных соединений, но и особенности синтеза наркотического препарата. Информация, получаемая при химическом анализе продуктов, может быть весьма разнообразной. Если, например, какие-то примеси систематически встречаются в каждой партии продуктов при одном и том же исходном сырье, то, определяя содержание этих примесей в продукте, полученном из первой загрузки, можно многое узнать о технологии и природе исходного сырья, хотя это не позволяет сделать выводов о том, чем отличаются между собой продукты, изготавливаемые из различных загрузок. Другое дело, если удастся проследить за содержанием тех примесей, которые совершенно случайно попадают в заводское изделие. Случайное событие может стать причиной совершенно невероятных конечных результатов.

Однажды в гальваническом цехе одного завода в электролизную ванну опрокинули стакан с порошком растворимого кофе. Рабочие цеха — свидетели этого события — полагали, что процесс гальванизации пройдет не так, как надо, и осторожно вынули из ванны все важные детали. Но оказалось, что покрытие, сделанное с непредвиденным отклонением от технологического регламента, отличалось приятным блеском; поэтому в дальнейшем в электролизную ванну специально

добавляли порошок растворимого кофе, чтобы получить теперь уже ожидаемый эффект.

Совсем иной, отнюдь не столь счастливый конец описан при строительстве одного из нью-йоркских небоскребов. При этом регламент приготовления бетонной смеси соблюдался с особой тщательностью, правильно была построена опалубка, точно по регламенту подавалась и распределялась в опалубке жидкая бетонная масса. Однако бетон не схватывался, в опалубке сохранялась незатвердевшая полужидкая масса. Подсчитав огромные убытки, руководство строительной компании стало выяснять, почему же бетон не твердел. Вначале возникла мысль о том, что кто-то преднамеренно всыпал в бетонную массу сахар, который, как известно, препятствует схватыванию компонентов бетона. Лабораторные исследования это предположение не подтвердили. Расследование пошло по другому направлению. Анализ дефектного бетона на содержание неорганических примесей ясно показал, что концентрация цинка в бетоне намного превышает норму. Выяснилось далее (из литературы), что присутствие такого количества цинка резко ухудшает цементующие свойства бетона. Но как вообще-то не очень распространенный элемент оказался в бетонной массе? На наличие цинка проверяли все компоненты бетона; в тех пробах, где цинк был обнаружен, проводили количественный анализ. В специальных экспериментах проверялось, могли ли примеси цинка в установленных количествах вызвать резкое снижение качества бетона. Цинком оказался загрязнен галечный материал. Версия об умышленном вредительстве сразу же отпала.

Для этого строительства гравий выбирался со дна одной довольно крупной реки, в которую спускались сточные воды многих предприятий. Были отобраны и проанализированы пробы вблизи всех канализационных стоков. Результаты выявили множество нарушений норм предельно допустимых концентраций по различным элементам; ряду предпринимателей пришлось уплатить за загрязнение окружающей среды крупные штрафы. Но, как ни старалась компания, ни в одной пробе не было обнаружено повышенных концентраций цинка. Оставалась надежда найти источник цинка, двигаясь против течения реки. Первую пробу воды отобрали с места, где работала землечерпалка, остальные брали, перемещаясь вверх по руслу реки. Результаты анализов обнадеживали: по ходу движения лодки содержание цинка непрерывно возрастало и казалось, что вскоре источник загрязнения будет найден.



Настораживало, однако, что вблизи от промышленных предприятий результаты анализа совершенно не изменялись. Но вот позади остался железнодорожный мост и ... цинк будто бы исчез из воды.

Вначале эксперты отказывались верить своим глазам. Мосты до сих пор не считались источниками загрязнения окружающей среды, тем более «поставщиками» цинка. А все оказалось на редкость просто. Железнодорожный мост «трудился» в полную «силу» и день и ночь; среди прочих грузов через него шли и вагоны с рудой, содержащей цинк. Время от времени струйки размолотой в порошок горной породы «стекали» на железнодорожное полотно, а оттуда сквозь щели прямо в реку. Вот и вся разгадка!

### Когда визитные карточки зашифрованы

По следам примесей удастся зачастую не только найти источник загрязнения окружающей среды, но и разыскать место изготовления многих заводских изделий, например из стекла или металла.

Еще несколько тысячелетий назад человек овладел искусством металлического литья и стеклодувным ремеслом. Когда-то очень давно наш пращур, по-видимому, к великой своей радости вдруг убедился, что различные виды минерального сырья при сильном нагревании в смеси друг с другом могут давать вещества с другими свойствами. Методика работы (рецепты) менялась от мастера к мастеру. Поэтому кустарные способы обработки природных материалов так непохожи друг на друга; мастер ревниво охранял собственные секреты. Может быть по этой причине существует множество технологических приемов изготовления металлических изделий и стеклянных предметов. Например, в архиве американской компании «Корнинг гласс» хранятся описания сотен тысяч самых различных «рецептов» изготовления стекол разного химического состава и, что еще более удивительно, более семисот из них активно используются в настоящее время.

Как стекольные фабрики, так и металлургические комбинаты обычно строят в непосредственной близости от источников сырья. Выпускаемые на них однотипные изделия по своему химическому составу могут различаться от партии к партии, потому что сырье на предприятие все-таки поступает из разных источников; а полезные ископаемые, например

железная руда, различных месторождений довольно заметно варьируют по содержанию примесей \*. Присутствие примесей в сырье учитывается при разработке технологических схем. В частности, в производстве оконных стекол вполне можно использовать сырье, содержащее значительное количество железа, но тогда, составляя исходную смесь, в нее для обесцвечивания вводят добавки мышьяка \*\*.

Хотя состав изделий, получаемых из природного сырья, совершенно однородным не бывает, по наличию специфических примесей очень часто удается лишь отличить продукцию, изготовленную на разных предприятиях. Но сплошь и рядом задача эксперта облегчается тем, что в исследуемом изделии обнаруживается какая-то случайная примесь, оказавшаяся в одной-единственной партии и только на этом предприятии.

Хорошо известно, что сырье имеет самое разное происхождение. То это ржавый металлолом, то стеклянный бой или отходы использованных фотоматериалов. После соответствующей обработки в сталеплавильных домнах, стекловаренных и тигельных печах наше сырье превратится в стальной прокат, стеклянные изделия или слитки серебра. Естественно, что в изделиях из вторичного сырья содержание примесей не подчиняется каким-то определенным закономерностям. Различия в составе таких изделий станут еще более заметными, если в высокотемпературных условиях, необходимых для плавления, часть шамотной кладки печи разрушится и в различных количествах попадет в расплав, то есть неоднородность исходных материалов изделий тем самым еще увеличится.

Мы уже познакомились с примерами того, как с помощью спектроскопических методов удастся определить содержание примесей и по полученным данным выяснить происхождение металлических предметов. В следующих разделах нам хотелось бы остановиться на химическом анализе стекол — задача, с которой очень часто встречаются в криминалистике. Стекла отличаются особой хрупкостью, а стеклянные осколки обладают уникальным свойством «при-

\* В данном случае речь идет не о примесях, а о микроэлементах. — *Прим. ред.*

\*\* Иначе получим «бутылочное» стекло зеленого цвета. — *Прим. перев.*



липать» к различным предметам. Вот почему стекла гораздо чаще, чем другие материалы, привлекают в качестве судебных уликов при расследовании преступлений.

## 5.2. Перед экспертом прозрачный осколок...

Стекло по многим свойствам уникально в сравнении с другими материалами; это высокая пластичность, необычные механические свойства, химическая устойчивость и к тому же только этому материалу присущий внешний вид. Неудивительно, что уже с давних пор стекло стало излюбленным материалом ремесленников. И сегодня в нашем окружении почти всегда найдется несколько разных предметов из этого великого стеклянного «царства». Но «царство» стекла не только вызывает восхищение, но оно приносит и расстройство, поскольку стеклянные предметы необычайно хрупки. Поэтому хочет этого преступник или нет, стекляшки могут стать случайными «жертвами» его злонамеренных действий. Как все происходит, представить себе не так уж трудно. Непрошенный «гость» пытается проникнуть сквозь окно в закрытое помещение. Валяющаяся поблизости бутылка летит в окно. И вот на месте происшествия остаются куски разбитого стекла. Другой пример: редкая авария на автодорогах обходится без звона разбитой фары или даже ветрового стекла. Осколки разбитых стекол далеко рассыпаются по сторонам и сплошь да рядом попадают на поверхность одежды участников всевозможных инцидентов.

Стеклянные осколки сравнительно больших размеров довольно легко исследовать с помощью обычных методов судебной экспертизы. Так, по форме осколка нетрудно установить, разбилось ли стекло в результате теплового или механического воздействия, а по особенностям излома оконного стекла можно узнать, было ли разбито окно снаружи или изнутри. На основе изучения линии излома двух или нескольких кусочков очень часто можно показать, что эти осколки составляли некогда единое целое. Много важных сведений получают также при исследовании следов абразивных материалов, если на поверхности стекла обнаружена борозда от какого-либо режущего инструмента. Опытные криминалисты способны выяснить много важных подроб-

ностей картины совершенного преступления, например, по размеру осколков стекла, по их толщине, форме скола, а также по присутствию совпадающих обломков. Этим экспертам бывает достаточно найти всего несколько осколков стекла, чтобы определить марку машины, совершившей наезд. Важную доказательную силу приобретают совмещения осколков крупных оконных стекол, отдельные участки которых довольно сильно отличаются между собой по оптическим и поверхностным свойствам.

Во многих случаях в распоряжении трасолога\* — специалиста по изучению и использованию следов для раскрытия преступления — попадают лишь очень мелкие осколки стекла, и традиционными приемами определить их принадлежность невозможно. Такие осколки размером не свыше нескольких десятых миллиметра нередко «прилипают» к одежде преступника и их находят при тщательном осмотре его гардероба. Распознать природу стеклянных частичек удастся только с помощью специальных физико-химических методов исследования.

### Очки полуослепшей женщины

С отъездом соседей в летний отпуск кончилась спокойная жизнь одинокой обитательницы квартиры. Впервые эта пожилая женщина, которая из-за болезни глаз могла различать в сильных очках только контуры окружающих предметов, осталась совсем без помощи. Тяжелое состояние осложнилось еще больше, после того как к хроническому недугу прибавился новый — женщина заболела пневманией с высокой температурой. Однажды после обеда женщина задремала и вдруг почувствовала, что кто-то совершенно не стесняясь разгуливает по комнате. Ей послышался даже шум выдвигаемых из шкафа ящиков. «Соседи вернуться из отпуска еще не могли», — подумала она; к тому же шаги ей были совершенно незнакомы. Невольно пришла в голову беспокойная мысль о том, что незваный «гость» посетил ее скорее всего с целью ограбления. Обессилив от такой нервной нагрузки, женщина погрузилась в полудрему. Когда же

\* Трасология — раздел криминалистики, занимающийся фиксацией и изучением следов, оставленных на месте преступления. — Прим. перев.

сознание вернулось, больная отчетливо представила себе свое беспомощное положение и сделала попытку закричать. Грабитель услышал слабые стоны и решил заставить женщину замолчать. Последовало несколько ударов, в наступившей тишине послышался хруст раздавленного стекла: это преступник наступил на очки, упавшие с тумбочки. Вор продолжил свою «работу», теперь ему больше некого было опасаться. Забрав деньги и ценности, вор покинул квартиру, несколько не задумываясь об участии своей жертвы.

Вероятно, только чудом можно объяснить то, что женщина осталась жива и даже смогла позвать на помощь. Полиция начала расследование по делу. Многие обстоятельства преступления свидетельствовали о том, что грабитель хорошо ориентировался в чужой квартире и действовал довольно уверенно и бесцеремонно. Подозрение пало на одного из жильцов дома, в котором находилась ограбленная квартира. Подозреваемый отсутствовал в момент преступления на работе, но утверждал, что в это время был у врача. Однако в его медицинской карте, хранившейся в регистратуре поликлиники, отметки о посещении врача сделано не было. И все же на допросах подозреваемый категорически отрицал свою причастность к ограблению. Не дал результатов и обыск, проведенный в его квартире. Подозреваемый в ограблении был арестован, а его одежду и обувь отправили на экспертизу. Следователь попросил эксперта обратить внимание на такие частицы, которые могли попасть на одежду непосредственно во время преступления. Было известно, что подозреваемый и его жена ранее неоднократно общались с одинокой женщиной, именно поэтому следы, найденные при обыске в их квартире, не позволяли сделать однозначного вывода о том, что они связаны с пребыванием преступника на месте преступления.

Выяснив все известные обстоятельства ограбления и осмотрев место происшествия, эксперт прежде всего занялся ботинками подозреваемого. Он заметил мелкие осколки стекла, прилипшие к подошвам, и вскоре доказал, что они произошли от стекла раздавленных очков.

### Необыкновенные свойства обыкновенного стекла

Стекла занимают особое место среди неорганических материалов. Вроде бы это обычное твердое вещество, однако по расположению атомов эти твердые тела напоминают

жидкости. В твердых неорганических соединениях входящие в их состав атомы, как правило, всегда расположены в строго определенных геометрически правильных положениях. Расположение атомов в стеклах такой упорядоченностью не отличается, она во многом зависит от химического состава стекол и условий их затвердевания. Если две одинаковые по составу порции жидкого стекла охлаждать в различных условиях, то можно получить два твердых образца с разной внутренней структурой и физическими свойствами.

Стекланные предметы выпуклой формы выдувают, отливают или прессуют из полужидкой массы, которую отбирают из стеклоплавильных ванн. Листовое стекло вытягивают, и хотя в наши дни эту операцию проводят на специальных машинах, добиться совершенно одинаковых условий охлаждения всей поверхности стеклянного листа обычно не удается и отдельные участки стекла не бывают однородными по свойствам. Если условия охлаждения отдельных участков стеклянных изделий очень сильно различаются между собой, локальное напряжение может резко усиливаться и стекло начнет разрушаться. Уменьшить напряжение удастся с помощью особого технологического приема, так называемого отпуска изделия, то есть путем дополнительной термической обработки этого изделия. Делается это следующим образом. Охлажденное изделие помещают в туннельную печь. Температура на входе печи близка к температуре размягчения стеклянной массы. Затем изделие на ленточном конвейере медленно перемещают к выходу в направлении постепенного снижения температуры. Скорость движения конвейера подбирают так, что на выход из печи поступают почти остывшие изделия. Благодаря медленному режиму охлаждения те атомы, которые в самом начале оказались в каких-то «неудачных» положениях, успевают переместиться и занять энергетически более выгодные позиции. Эффективность операции отпуска возрастает с увеличением длительности остывания стеклянной массы и с уменьшением неоднородности в распределении температуры в печи. Однако параллельно растут и эксплуатационные расходы. Высокая стоимость операции охлаждения стекла оправдана лишь в очень редких случаях, например при изготовлении оптических стекол, которые по своим физическим свойствам должны быть исключительно однородными. Отметим, что оптические линзы для огромных астрономических телескопов охлаждают в течение нескольких лет.



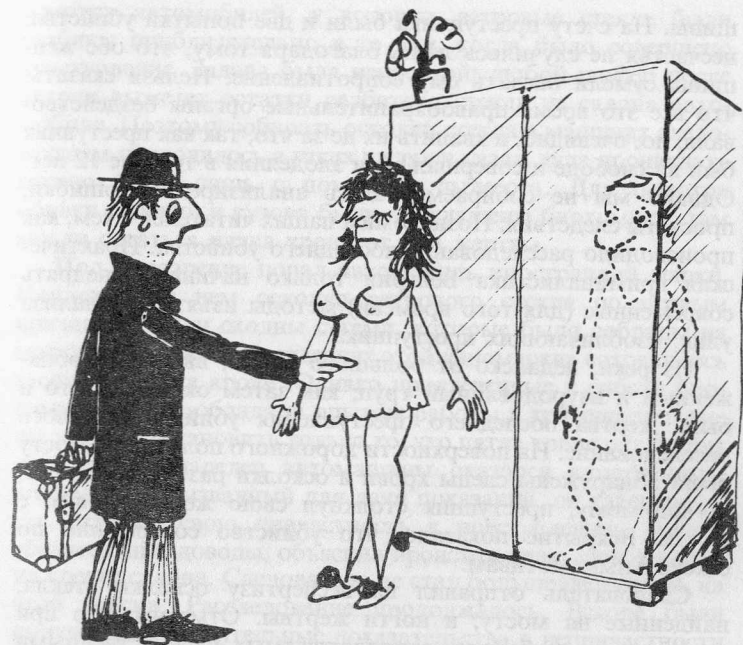
Разумеется, такие сроки неприемлемы для технологических регламентов, действующих при выпуске серийных стеклянных изделий. На заводах, где изготавливаются стеклянные изделия широкого назначения, установлены печи сравнительно небольшой протяженности и равномерность охлаждения контролируется не так строго. В таких условиях появление небольших напряжений на стекле неизбежно и предметы, изготовленные даже из одной партии стекломассы, будут не вполне однородны, поскольку атомы будут распределены в их объеме весьма неравномерно.

Итак, даже из одинаковой по химическому составу стекломассы после затвердевания могут быть получены изделия, характеризующиеся немного различной концентрацией какого-то элемента. Физические свойства таких стекол также неодинаковы. Подробное исследование изменений физических свойств и химического состава изделий из стекла приводит к выводу, что найти два стеклянных предмета, абсолютно идентичных по своим физическим параметрам, просто невозможно. Эксперты, изучающие осколки стекол, сделали еще одно малоутешительное заключение: заметные колебания состава и свойств сплошь да рядом наблюдаются в различных участках одного и того же кусочка стекла.

### Прозрачными бывают не только стекла

При осмотре микрочастиц, найденных на месте преступления, эксперт нередко находит прозрачные остроугольные осколки с неровной линией излома. Конечно, далеко не все из них являются стеклами. В природе существует множество самых разных прозрачных минералов от кварца до поваренной соли, не имеющих отношения к стеклам. К тому же попадают и обломки прозрачных синтетических материалов. Прежде всего надо исследовать твердость объекта. Испытание на твердость выполняется с помощью специальной металлической иглы. Выяснить природу неорганического соединения поможет также определение показателя преломления. Остановимся на этом методе несколько подробнее.

Известно, что оптические свойства прозрачных неорганических материалов неодинаковы: в стеклах и в других оптически однородных (изотропных) веществах скорость распространения света одинакова во всех направлениях, а в оптически неоднородных (анизотропных) кристаллах световой луч раздваивается и оба луча распространяются с раз-



ными скоростями. Явление раздвоения луча света называется двойным лучепреломлением. Определить, обладает ли данный осколок способностью к двойному лучепреломлению, можно с помощью поляризационного микроскопа. Предположим, что исследуемое вещество световой луч не раздваивает, то есть это вещество оптически изотропно. Нанеся на исследуемый образец каплю воды, легко проверить, растворимо ли вещество в воде. Если растворения не наблюдается, эксперт может предположить, что перед ним стекло. Кстати, обработка водой — это почти всегда самая первая стадия в сложном процессе очистки микрочастиц, присланных на экспертизу.

### Осколок стекла выводит на след преступника

Свое первое убийство этот сексуальный маньяк совершил в 1955 г., а последнее датируется 1967 г. Между первым и последним убийствами его жертвами стали еще две жен-



щины. На счету преступника были и две попытки убийства; несчастья не случилось лишь благодаря тому, что обе женщины сумели оказать ему сопротивление. Нельзя сказать, что все это время правоохранительные органы бездействовали, но, очевидно, и хвалить их не за что, так как преступник был на свободе и совершал свои злодеяния в течение 12 лет. Однако мы не собираемся здесь анализировать ошибки, просчеты следствия. Познакомим наших читателей с тем, как происходило расследование последнего убийства. Практическая криминалистика Венгрии только начинала внедрять современные (для того времени) методы изъятия и анализа улик, изобличающих преступника.

Из реки, недалеко от большого моста, выловили обнаженный и изуродованный труп; как затем оказалось это и была жертва последнего преступления убийцы. Началось расследование. На поверхности дорожного полотна на мосту были обнаружены следы крови и осколки разбитого стекла; по-видимому, преступник столкнул свою жертву прямо с моста. Вскрытие показало, что убийство совершенно по сексуальным мотивам.

Следователь отправил на экспертизу осколки стекла, найденные на мосту, и ногти жертвы. Отметим, что при расследовании убийств, сопровождаемых насильственными действиями, при вскрытии трупов обрезают ногти жертвы, так как последние могут содержать объективные данные о преступнике. Объясняется это тем, что перед смертью объект нападения обычно оказывает сильное сопротивление, при этом под ногти несчастного(ой) нередко попадают волосы, текстильные волокна и другие улики, то есть предметы, оказывающие большую помощь для изобличения преступника. Текстильные волокна и крупинцы стекла были и на этот раз изъяты из-под ногтей погибшей. По физическим и химическим свойствам эти осколки стекла не отличались от кусочков стекла, обнаруженных на мосту. Согласно данным, полученным при исследовании стеклянных осколков, они представляли собой остатки многослойного безопасного автомобильного стекла. Возникло естественное предположение, что свою жертву преступник привез на мост в автомобиле.

Получив такое заключение экспертизы, следователи решили отправиться на поиски транспортных средств со следами повреждения ветровых стекол. Вначале тщательно изучили свойства осколков разбитых стекол, а затем приступили к

осмотру автомобилей, у которых ветровые стекла были разбиты приблизительно в те дни, когда было совершено преступление. Задача была непростой: любой шофер после аварии выметет остатки разбитого стекла из салона автомобиля. Поэтому собирать осколки стекла в машинах следователям приходилось в узких щелях и пазах, куда проникнуть можно было лишь с помощью пылесоса. Для осмотра обивки сидений и кузова были приглашены биохимики: там могли остаться пятна крови от ран жертвы.

Под подозрение попал автомобиль иностранной марки. Найденные в нем осколки ветрового стекла по первым признакам были сходны с теми, которые были собраны на мосту, к тому же и на сидениях этой «иномарки» сохранились засохшие пятна крови. Однако привлеченные к работе биохимики еще не обладали опытом работы в криминалистике; им удалось установить только то, что пятна крови оставлены человеком. Владелец автомашины оказался иностранным подданным. Вызванный для дачи показаний, он категорически отрицал свою причастность к преступлению, привел убедительные доводы, объяснил происхождение следов крови на кресле салона. Следователь не стал больше настаивать на этой версии. Расследование продолжалось. Вскоре были получены дополнительные доказательства в непричастности иностранного подданного: физические свойства многих осколков заметно отличались от кусочков стекла, найденных на мосту.

Между тем в поле зрения полиции попал трейлер. Совпадение свойств осколков стекол, найденных на мосту и в кабине трейлера, было доказано с помощью нескольких методов. Но на этот раз следователь, наученный неудачным опытом только что закончившегося разбирательства с автомобилем иностранца, решил не торопиться с выводами и основательно продумал план следственных действий. Информация о личности подозреваемого совершенно не соответствовала привычному представлению об убийце с садистскими наклонностями: добросовестный работник, примерный семьянин и заботливый отец четырех детей. Перед следователем неоднократно вставал вопрос, можно ли в такой ситуации безоговорочно полагаться на данные, полученные экспертами? Он никак не мог отделаться от чувства вины за досадный промах с «иномаркой», но все же решился допросить подозреваемого шофера и на первом же допросе... образцовый отец признался в совершенном преступлении,

взяв на себя, однако, вину только за последнее убийство.

Как выяснилось, ветровое стекло было разбито накануне того дня, когда было совершено убийство: при выезде с территории завода ворота распахнулись быстрее, чем обычно, и металлическая цепь наотмашь стукнула по стеклу. На следующий день шофер предложил подвезти шедшую пешком по улице женщину, а когда она оказалась в машине, он надругался над ней и совершил убийство. При обыске на квартире шофера изъяли покрывало, которое в момент преступления находилось на кресле в кабине трейлера. На поверхности покрывала обнаружили множество осколков стекла, пятен крови, а также первичные волокна, идентичные с волокнами, извлеченными из-под ногтей жертвы.

Позднее, уже в процессе судебного разбирательства, были вскрыты и другие преступления, совершенные шофером.

### Показатель преломления

Отсутствие упорядоченного расположения структурных блоков в стеклах наиболее заметно отражается на плотности и показателе преломления, которые могут меняться в пределах даже одного образца. Понятие плотности не нуждается в особых разъяснениях: эта масса единицы объема тела. Другой параметр — показатель преломления — есть смысл охарактеризовать более подробно.

Выберем кусочек стекла, в объеме которого имеется пузырек воздуха. Это сделать нетрудно, пузырьки воздуха в прозрачном стекле хорошо видны. Поместив такой кусочек стекла в стакан с водой, мы увидим, как четко обозначились поверхности раздела вода—стекло и стекло—воздух (во внутреннем пузырьке). Это произошло потому, что световой луч при переходе из одной среды в другую меняет свое направление и скорость распространения, то есть преломляется. Показатель преломления характеризуется отношением скоростей распространения света в воздухе или в вакууме и в данном веществе. Согласно другому определению, показатель преломления — это отношение синуса угла  $b$  (угла падения) луча в одной среде к синусу угла  $t$  (угла преломления) луча в другой среде (рис. 5.1). Физический метод измерения показателя преломления основан на определении синусов углов, потому что углы, образованные лучом света с линией границы между средами, измерить значительно проще, чем скорости распространения света.



Рис. 5.1. Ход светового луча на границе раздела двух сред.

Конечно, осколки разбитого стекла могут быть настолько малы, что найти на них поверхность, удобную для измерения показателя преломления бывает очень трудно. Вот почему на практике показатель преломления определяют иммерсионным методом, суть которого заключается в следующем. Если два вещества отличаются между собой по величине показателя преломления, то граница раздела между ними выражена довольно резко. Напротив, если показатели преломления двух веществ одинаковы, линия раздела между ними исчезает. В этом и заключается суть иммерсионного метода. Осколок стекла помещают в различные жидкости с разными показателями преломления. Как только величины показателей преломления исследуемого образца и жидкости совпадают, граница раздела двух сред становится невидимой.

Для серийных измерений, требующих высокой точности, используется термоиммерсионный метод. Он основан на том, что, хотя при повышении температуры показатели преломления всех веществ изменяются, у жидкостей этот параметр приблизительно в 100 раз более чувствителен к изменению температуры, чем у стекол. Вот как проводится определение. Осколок стекла (образец) помещают на предметное стекло и добавляют каплю жидкости с показателем преломления чуть более высоким, чем у исследуемого об-



разца. С помощью специальных термоэлементов, встроенных в предметный столик микроскопа, жидкость с образцом на предметном стекле подогревается до того момента, когда показатели преломления жидкости и образца становятся одинаковыми (исчезает граница раздела образец — жидкость) и отмечают соответствующую температуру. Зная состав иммерсионной жидкости и температуру исчезновения границ раздела, можно определить показатель преломления.

В своей практической работе эксперту довольно редко приходится определять абсолютные значения этого оптического параметра, так как обычно ему надо дать ответ на вопрос, от какого стекла откололся данный осколок, взятый в качестве вещественного доказательства? Поэтому чаще всего эксперт прибегает к сравнительному анализу: он помещает два осколка стекла в одну и ту же иммерсионную жидкость и очень внимательно следит, одновременно ли исчезают границы раздела исследуемых образцов и жидкости. При таком способе анализа отпадает необходимость точно регистрировать температуру жидкости, находить по графикам абсолютные значения показателя преломления и учитывать некоторые поправки. Кроме того, при сравнительном анализе увеличивается надежность оценки однородности различных образцов.

Для большинства образцов стекол значения показателя преломления изменяются в пределах от 1,48 до 1,59. Интересно, как мы видим, довольно мал, однако если определять этот параметр с точностью не до второго, а, скажем, до шестого знака, то набор различаемых образцов можно значительно расширить. С какой же точностью целесообразно определять показатель преломления в криминалистических лабораториях? Поскольку готового рецепта на все случаи дать невозможно, обратимся к некоторым конкретным примерам.

Представим себе, что при сравнении двух осколков оконного стекла мы замечаем, что показатели преломления различаются между собой в четвертом знаке. В таком случае уточнять значения последующих знаков уже не имеет смысла. Интересные данные можно почерпнуть из отчетов Скотленд-ярда. Было выполнено очень подробное исследование стеклянных изделий, изготовленных на заводах Англии и Ирландии по традиционным технологическим схемам. Установлено, что показатели преломления оконных стекол различались лишь в четвертом или даже пятом знаке после запятой.

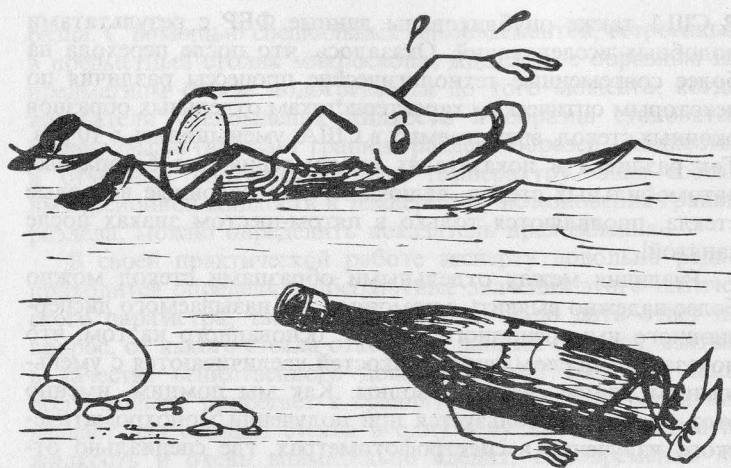
В США также опубликованы данные ФБР с результатами подобных исследований. Оказалось, что после перехода на более современные технологические процессы различия по некоторым оптическим характеристикам отдельных образцов оконных стекол, выпускаемых в США, уменьшились в 10 раз. Так различия в показателях преломления для безопасных автомобильных стекол, включая и многослойные ветровые стекла, проявляются только в пятом-шестом знаках после запятой!

Различия между отдельными образцами стекол можно более надежно выявить с помощью так называемого дисперсионного иммерсионного метода, основанного на том, что показатели преломления жидкостей увеличиваются с уменьшением длины световой волны. Как мы помним, именно этот принцип используется при получении монохроматического излучения в спектрофотометрах, где специально отполированная призма, помещенная в монохроматор, разлагает белый свет на различные цветовые компоненты. Определение дисперсии показатели преломления проводят в трех диапазонах спектра: с излучением синего, желтого и красного цветов. Если определение показателей преломления двух осколков стекол с применением излучения всех трех цветов не выявляет различий в оптических свойствах, предположение об однородности исследуемых стекол получает дополнительное подтверждение.

Согласно теоретическим представлениям, у стекол, близких по составу и структуре, между показателем преломления и плотностью существует достаточно строгая зависимость. Однако это правило справедливо только для идеальных стекол, то есть для стекол с идеальным внутренним строением. В реальных образцах всегда присутствуют какие-то примеси, и достаточно определенно можно лишь ожидать, что с повышением показателя преломления плотность стекол увеличивается. Сильные отклонения от строгой зависимости между двумя характеристиками объясняются тем, что на структуру стекла влияет не только наличие примесей, но и условия охлаждения. Хотя величина плотности всегда в какой-то мере связана с величиной показателя преломления, во многих случаях важно определять оба параметра.

Об измерении показателя преломления мы уже рассказывали. А теперь познакомимся с методами определения плотности. Таких методов известно довольно много, есть даже специальные приборы, но при их разработке исследователи





ориентировались в основном на сравнительно крупные образцы, которые по размерам значительно превышают мелкие осколки стекла, попадающие на экспертизу. Обычно в криминалистических лабораториях используют пикнометрический метод определения плотности. Для этой цели готовят набор жидкостей с известными плотностями. Плотность стекла определяется на основании того, всплывает или тонет исследуемый образец в соответствующей жидкости.

### Тщательно продуманное «алиби»

Перенесемся в то время, когда «пробки» на автодорогах Венгрии были еще неизвестны, а поиск места стоянки не представлял никакой трудности. Владелец автомашин тогда можно было пересчитать по пальцам. Тем не менее однажды на рабочий стол начальника окружного управления полиции среди прочих документов почти одновременно легли два донесения. В одном сообщалось о том, что на шоссе обнаружен окровавленный труп — по-видимому, жертва наезда. В другом содержалась просьба владельца автомобиля оказать ему помощь в розыске его машины, угнанной со стоянки вблизи дома. В самом начале казалось, что между двумя этими происшествиями никакой связи нет. Приступив к расследованию трагедии на шоссе, работники полиции зафиксировали множество следов — немых «свидетелей» ава-

рии: отделившиеся куски автомобильного лакокрасочного покрытия размером в пол-ладони, осколки разбитой фары и стекла. Казалось, что если набраться терпения, то на шоссе или вблизи его удастся отыскать даже номерной знак машины. Вскоре поступило сообщение о том, что найден украденный автомобиль. Угонщики бросили его на одной из улиц на окраине города в довольно неприглядном виде: вмятины на кузове, местами содранная краска, разбитая фара, от безопасного ветрового (лобового) стекла остались жалкие осколки, застрявшие в металлической окантовке. Судя по всему, наезд на шоссе был произведен именно на этой машине. Но кто же виновник?

Владелец искалеченного автомобиля давал показания сначала спокойно, но затем стал проявлять заметную нервозность. Все более противоречивыми стали его объяснения. Следователи поняли, что прежде всего необходимо проверить достоверность его алиби, а затем уже распутывать клубок ложных показаний. Задержанный утверждал, например, что непосредственно перед угоном автомобиль стоял перед домом, а сам он находился в квартире. Но как выяснилось из других источников, на самом деле этот гражданин в это время гостил совсем в другом городе, куда он отправился на своем автомобиле. Дорога домой проходила как раз по тому участку, на котором произошел наезд.

С момента дорожного инцидента прошли первые сутки. Следователь спросил эксперта, как проверить предположение о том, что во время наезда за рулем сидел сам владелец автомобиля. Эксперт объяснил, что в момент подобного инцидента водителя осыпает дождь мелких осколков, часть из которых должна была бы остаться на его одежде. И следователь, и эксперт прекрасно понимали, что лабораторные исследования одежды могут затянуться на целую неделю, и, если подозреваемый окажется невиновным, будет потеряно много времени для розыска настоящего преступника. Расследование было решено вести сразу в двух направлениях.

Химику-лаборанту дали поручение подготовиться к выезду. Правда, на этот раз вместо привычного комплекта передвижной лаборатории ему надо было запастись необычными предметами: десятилитровой пластмассовой канистрой, воронкой, большим термостойким стаканом и резиновыми перчатками. На следующий день служебная машина двинулась в путь. По дороге начальник управления полиции

попросил притормозить у магазина. Там приобрели флакон шампуня и большой таз. Все это отвезли не на место происшествия, а в управление полиции, где содержался владелец автомашины, подозреваемый в наезде.

Задержанный не скрывал своего удивления, когда ему предложили вымыть голову, впрочем и не высказывал особых возражений (как впоследствии выяснилось, был уверен, что в его волосах никаких осколков не осталось, поскольку сразу после инцидента, участником которого был все-таки он, тщательно вычистил волосы щеткой, а на следующий день на всякий случай прошелся щеткой по волосам еще не один раз). Промывные воды, собранные после мытья головы, перелили в канистру и отправили в лабораторию. В лаборатории промывные воды профильтровали и на бумажный фильтр осело множество мелких осколков стекла. Дальнейшая экспертиза показала, что эти осколки по своим физическим и химическим свойствам сходны с обломками стекла, найденными на машине, совершившей наезд.

Вскоре подозреваемому было предъявлено обвинение в совершении преступления, и суд определил ему меру заключенного наказания.

### Рентгеновские лучи на «службе» правосудия

Проводя определение показателя преломления с точностью до шестого знака, можно различить сотни тысяч разновидностей обыкновенного стекла. Использование дополнительной характеристики — плотности — позволяет еще более четко выявлять неоднородность стекол. Казалось бы, проблема идентификации стекол решена. На самом деле внутреннее строение стекол и многих других веществ далеко не однородно, а в таком случае повышение точности определения физических параметров, отражающих лишь усредненные характеристики исследуемых объектов, особого смысла не имеет. Приходится прийти к выводу, что путем определения плотности или показателя преломления мы можем надежно идентифицировать не так уж много образцов стекла. Выход из такой, казалось бы, тупиковой ситуации можно найти, если привлечь для идентификации особенности химического состава, а точнее содержание элементов-примесей.

В гл. 4 мы уже рассказывали о методе атомно-эмиссионной спектроскопии и упоминали о том, что для определения

содержания примесей широкое распространение получил метод плазменного возбуждения. В данной главе нам хотелось бы познакомить читателей с еще одним аналитическим методом, который успешно конкурирует с атомно-эмиссионной спектроскопией. Речь пойдет о рентгеновской спектроскопии. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и свои недостатки, поэтому трудно пока предвидеть, какой из них в конечном счете возьмут на «вооружение» большинство криминалистических лабораторий.

Основа метода проста. Образец бомбардируют рентгеновскими лучами, которые выбивают электроны из внутренних оболочек, и затем определяют энергию испускаемых фотонов. Известно, что высокоэнергетическое излучение может выбить электрон, занимающий внутреннюю электронную орбиту, расположенную вблизи атомного ядра. Если место выбитого электрона займет электрон, ранее находившийся на соседней оболочке, то за счет разности в энергиях двух электронов произойдет излучение рентгеновских фотонов.

Среди излучений, сопровождающих переходы между различными электронными оболочками, рентгеновское излучение отличается наибольшей энергией, а рентгеновские лучи попадают в диапазон наиболее коротких волн электромагнитного спектра (5–0,01 нм). Испускание рентгеновских лучей связано с переходами электронов между внутренними оболочками, энергетические уровни которых не зависят от состояния валентных электронных оболочек. Это позволяет использовать рентгеновский анализ для определения концентрации элементов, находящихся как в виде свободных атомов, так и входящих в состав молекул. Не отражается на ходе анализа и агрегатное состояние образца: метод пригоден для анализа газов, жидкостей и твердых тел. Отсутствие влияния свободных и связанных валентных электронов приводит к тому, что на электронные переходы, вызывающие испускание рентгеновских фотонов, не «накладываются» изменения состояния других электронных оболочек. В результате в рентгеновском спектре наблюдаются не размытые полосы, а дискретные линии.

Для возбуждения образца используют высокоэнергетический источник, создающий пучок электронов, рентгеновских лучей или радиоактивное излучение. В отличие от атомно-эмиссионной спектроскопии в рентгеновской спектроскопии оптическими элементами являются не линзы, а система



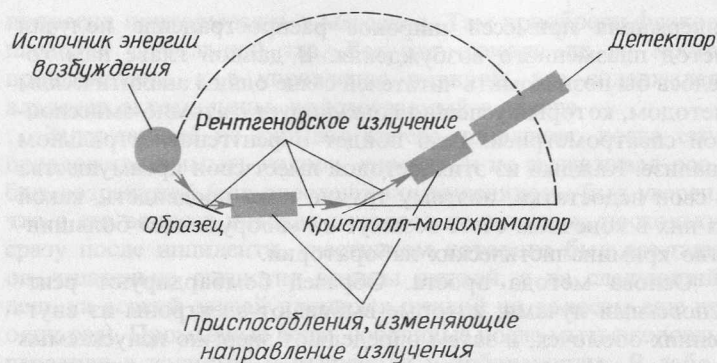


Рис. 5.2. Принципиальная схема рентгеновского спектрометра.

коллиматоров и кристалл-монокроматор. Однако назначение этих элементов такое же, как и линз: сфокусировать излучение исследуемого образца в пучок и разделить его по длинам волн (рис. 5.2). Диспергирующее действие кристалл-монокроматора основано на дифракции рентгеновских лучей при взаимодействии с атомами, расположенными в строго определенных узлах кристаллической решетки. При дифракции рентгеновского излучения на кристаллографических плоскостях хорошо образованного кристалла в зависимости от угла падения лучей и ориентации плоскостей в пространстве излучение может усиливаться либо ослабляться. Поскольку в кристалле имеется очень много плоскостей, на которых и происходит дифракция, угол отражения рентгеновских лучей от кристалла будет изменяться в соответствии с длиной волны излучения. Как и в оптическом спектрофотометре, вращающийся монокроматор последовательно направляет лучи с различной длиной волны на детектор (рис. 5.3).

Детектирующее устройство должно отвечать многим требованиям. Это связано с тем, что рентгеновское излучение имеет большую энергию, но низкую интенсивность. Невелика и вероятность того, что возбуждение под действием рентгеновского излучения приведет к выбиванию электрона из внутренней оболочки. Поэтому детектор должен регистрировать каждый рентгеновский фотон, испущенный образцом.

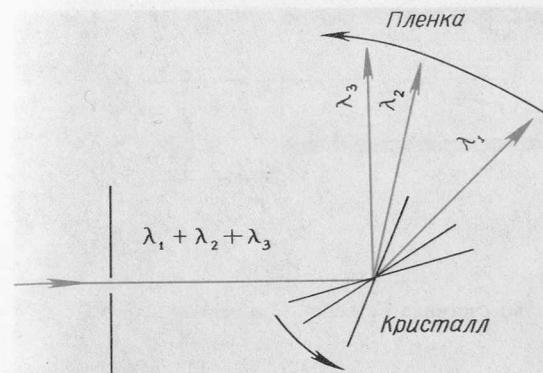


Рис. 5.3. Принцип работы кристалл-монокроматора.

Для детектирования применяют счетчики разной конструкции. Один из них — счетчик Гейгера — Мюллера. Он представляет собой цилиндрический катод (рис. 5.4), по оси которого протянута металлическая нить, образующая анод. Между катодом и анодом поддерживается разность потенциалов. Счетчик наполнен газом и в отсутствие заряженных частиц ток в цепи не проходит. Если, однако, через входное окошко в цилиндр попадает рентгеновский фотон, одна из молекул газа ионизируется. При некоторых условиях ионизации подвергается даже не одна, а сразу несколько молекул газа. Появление заряженных частиц приводит к падению разности потенциалов между электронами, в цепи возникает ток, величину которого легко измерить. Ионы, образованные при попадании заряженной частицы, притягиваются электродами и быстро нейтрализуются; между катодом и анодом вновь устанавливается первоначальная разность потенциалов и ток прекращается до появления в пространстве между электродами следующего фотона.

Рентгеноспектральный анализ быстро завоевал популярность у специалистов. Очень часто его применяют в сочетании с электронной микроскопией самых разных типов (рис. 5.5). Принцип действия таких приборов заключается в следующем. Образец бомбардируют потоком испускаемых электронов и в результате бомбардировки возникает рентгеновское излучение, которое не направляется к детектирующему устройству, а подается на специальный экран. В



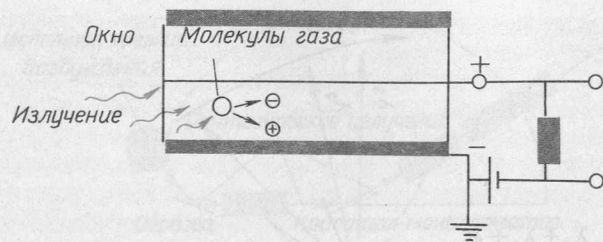


Рис. 5.4. Устройство счетчика Гейгера – Мюллера.

окуляре электронного микроскопа появляется увеличенное изображение образца и данные элементного анализа его поверхности. На рис. 5.6 можно видеть изображение пленки лакокрасочного покрытия, полученное с помощью оптического микроскопа, а на рис. 5.7 показано изображение того же объекта в электронном микроскопе при небольшом увеличении. Рентгеновский эмиссионный спектр поверхности этого образца приведен на рис. 5.8.

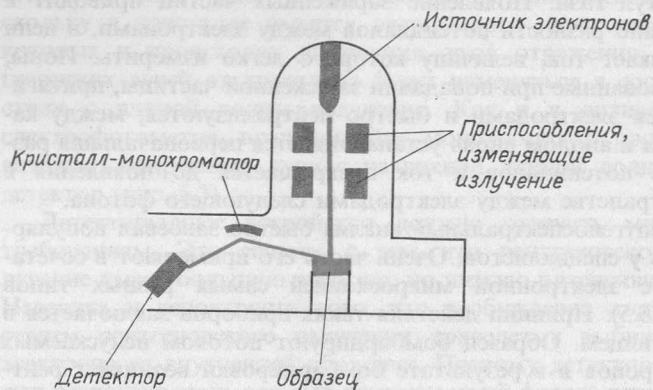


Рис. 5.5. Принципиальная схема работы электронного микроскопа в комбинации с рентгеновским спектрометром.

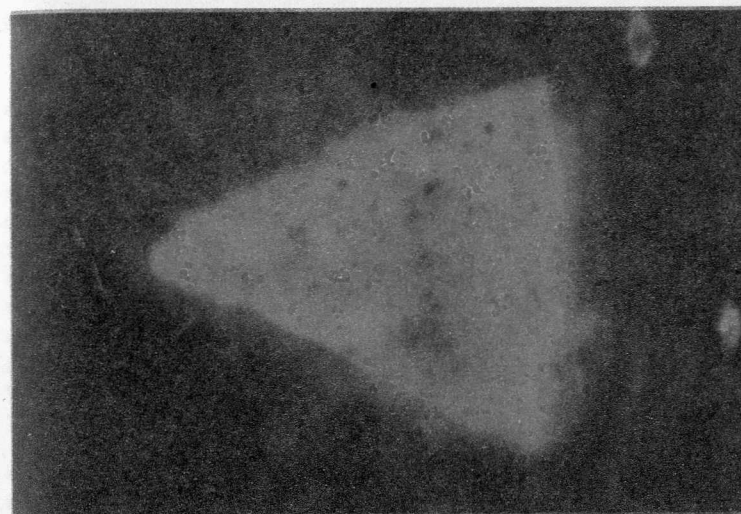


Рис. 5.6. Поверхность пленки краски в оптическом микроскопе.

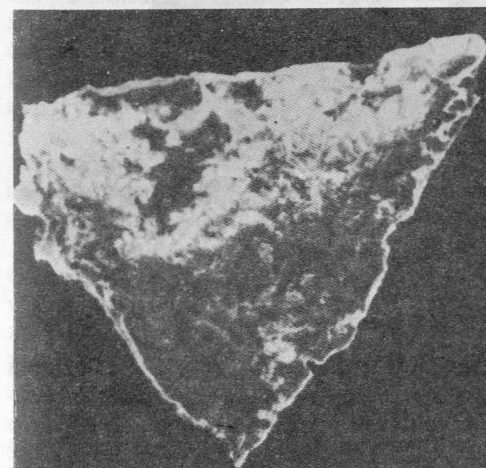


Рис. 5.7. Поверхность пленки краски, изображенная на рис. 5.6, в электронном микроскопе.

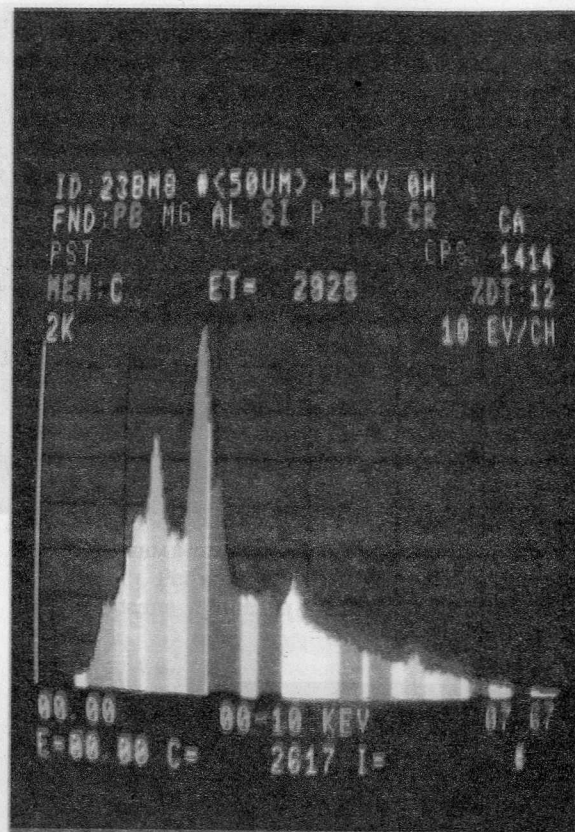


Рис. 5.8. Рентгеновский спектр образца краски (изображение получено на телевизионном экране).

### Хорошо, что корзинка нашлась

Наиболее характерные примеры применения спектроскопии в криминалистике связаны с определением содержания примесей в металлических или стеклянных изделиях, но нередко этот метод привлекается и для анализа других объектов. Случается, что данные спектроскопии имеют решающее значение при анализе таких вещественных улик, которые не удалось идентифицировать традиционными, хорошо отра-

ботанными методами исследования. Приведем только один пример.

В одном селе жила необычайно красивая девушка. Многие односельчане безуспешно пытались добиться ее благосклонности. Несмотря на то что кое-кого из них она одаривала улыбками, свою судьбу девушка решила связать с молодым человеком из соседнего села, куда вскоре и переехала. Бывшие односельчане погрузились в потерю и пожелали молодой женщине счастья, но один из кавалеров-неудачников никак не хотел примириться с утраченными надеждами. Вначале он при каждом удобном случае грозил покончить с собой, затем стал рассказывать некоторым друзьям о планах мщения. Шло время, и многим казалось, что страсти в сердце отвергнутого жениха постепенно утихают.

Однажды ранним осенним утром молодая женщина помогала свекрови заготавливать на зиму помидоры. Работа подходила к концу. Но на несколько банок помидоров не хватило. Поблизости от дома находился овощной магазин, и молодая хозяйка, взяв в руки плетеную корзинку, решила быстро сходить туда за помидорами. Прошло некоторое время, она не возвращалась. Свекровь стала беспокоиться, ей показалось странным, что невестки так долго нет. Через час домашние и соседи отправились на поиски. Найти женщину в этот день не удалось. Лишь на следующий день бездыханное тело было обнаружено в реке. На след вывела корзинка, которая зацепилась за выступающую из воды корягу. Итак, несчастная утонула. При вскрытии было установлено, что перед смертью она получила тяжелую травму при падении навзничь. Судя по характеру травмы, падение могло быть вызвано наездом какого-то транспортного средства, двигавшегося с небольшой скоростью.

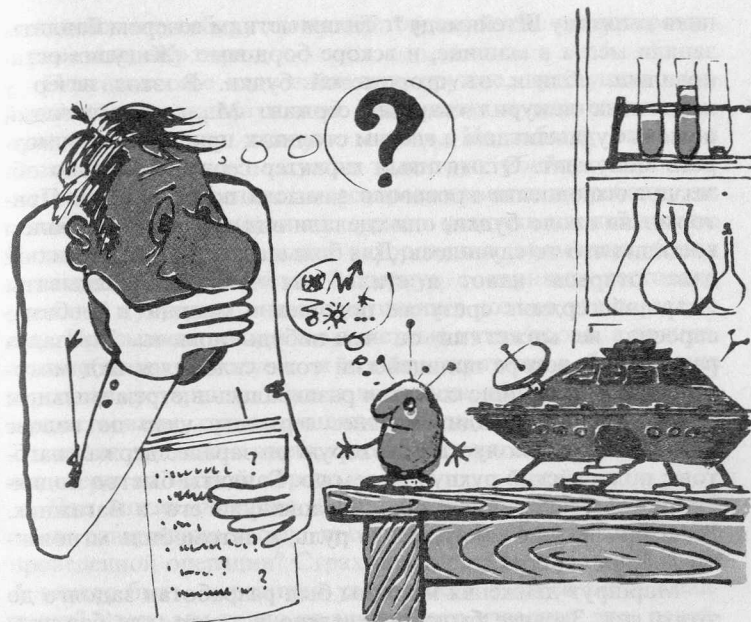
Подозрение тотчас пало на отвергнутого жениха, тем более, что в день, когда было совершено убийство, он некоторое время отсутствовал в своем селе и по расчетам вполне мог доехать от села до села и вернуться обратно. К тому же корзинка была испачкана как будто такой же краской, какой был покрыт мотоцикл парня.

Одежду убитой, костюм парня, корзинку и мотоцикл отправили на экспертизу. Микрочастицы, найденные в одежде потерпевшей и подозреваемого, по составу различались и каких-то улик, указывающих на возможность взаимного контакта этих двух людей, обнаружено не было. При ос-



мотре корзинки наткнулись на пленочку засохшей однослойной краски, оставшуюся между двумя оплетками. По цвету, структуре и даже по спектральным характеристикам этот материал был очень похож на верхний слой лакокрасочного покрытия мотоцикла. Смущало только, что краской такого типа были покрыты мотоциклы самых различных типов. Пленка краски должна была иметь огромную доказательную силу при расследовании данного преступления. Корзинка впервые попала в руки потерпевшей лишь в день убийства и перенос следов краски, например, с мотоцикла на корзинку мог быть вызван одной-единственной причиной — наездом, повлекшим за собой смерть.

Эксперты решили поподробнее исследовать состав краски и попытаться определить состав примесей. В качестве метода исследования они остановились на рентгеноспектральном анализе. Про этот метод вспомнили еще и потому, что кусочек засохшей краски был очень мал и желательно было найти какой-то неразрушающий способ анализа. С корпуса мотоцикла были сделаны несколько соскобов лакокрасочного покрытия; сравнение их характеристик с данными для краски на корзинке не подтвердило сходства образцов. Так с помощью методов аналитической химии удалось снять подозрение с невиновного человека. Изменив направление поисков, следователи в конце концов вышли на истинного убийцу и, доказав факты пересечения следов, изобличили преступника.



## 6. Следователь и эксперт: вопросы и ответы

### Что скрывала свежая краска «Жигулей»

История, о которой пойдет речь, произошла уже в наши дни в окрестностях Будапешта. Трем матерым преступникам-рецидивистам срочно понадобились деньги, и они решили раздобыть их привычным для них способом — путем ограбления сберкасс. Обсудив «дело» в общих чертах, они сошлись во мнении, что проникнуть в сберкасса и овладеть деньгами без оружия нельзя. Особенно настаивал на этом варианте главарь троицы; он и предложил похитить пистолет у какого-нибудь полицейского.

Мишенью преступников стал полицейский пост у памят-



ника капитану Штейнмецу\*. Тихим летним вечером бандиты заняли места в машине, и вскоре бордовые «Жигули» остановились вблизи от сторожевой будки. В этот вечер у памятника дежурил старший сержант М., всегда готовый помочь будапештцам и гостям столицы, приехавшим осмотреть монумент. Отзывчивый характер сержанта только облегчил выполнение кровавого замысла преступников. При тормозив около будки, они сделали вид, что с автомобилем внезапно что-то случилось. Для большей убедительности они даже открыли капот и стали там что-то разглядывать. Старший сержант сразу же подошел к машине и любезно спросил, не может ли он чем-нибудь помочь. Завязался разговор, и вскоре полицейский тоже склонился над мотором. Все дальнейшие события развивались в стремительном темпе: один из бандитов нанес сержанту удар по голове автомобильной полуосью, которую он заранее держал наготове; полицейский рухнул на землю. Бандиты быстро подняли почти бездыханное тело и закинули его в багажник. Водитель закрыл капот, сел за руль, и автомобиль мгновенно набрал скорость.

Маршрут движения машины был разработан задолго до этого дня. Заранее было определено и место, где бандиты предполагали избавиться от своей жертвы. Всего в нескольких минутах езды от памятника, недалеко от городка Вечеша вплотную к дороге подступала узкая полоска леса, поросшая кустарником, за лесом было кукурузное поле. Обычно здесь всегда крутились парочки, ищущие уединения. Но в тот день преступники словно непрерывно находились под покровительством «удачи»: ведь за те несколько минут, что они провели у памятника, там не оказалось ни одного посетителя, да и здесь, у леса, было совершенно безлюдно. Свернув с шоссе, машина еще некоторое время двигалась по лесной дороге, но вот и намеченный конечный пункт. Машина остановилась, бандиты открыли багажник. Сержант так и не пришел в себя. Дотащив свою жертву до зарослей кукурузы, где удобно можно было спрятаться, они отцепили от пояса

полицейского кобуру с пистолетом, а затем хладнокровно перерезали ему горло.

Поставив себе цель захватить оружие, преступники хорошо подготовились к этой «операции» и тщательно продумали буквально каждую мелочь. Не забыли они и о лопате. Вырыв яму и опустив туда труп, убийцы забросали яму землей и тщательно замаскировали место погребения, не оставив на поверхности ни одного комочка свежей земли. Учли они и то, что поиск захоронения, возможно, будет проводиться с самолета. Выдернув с корнями несколько растений кукурузы, они воткнули их в только что зарытую яму. Присыпали землей все заметные пятна крови, а тряпки, автомобильную полуось и лопату спрятали в ближайших зарослях кустарника. Уже находясь на обратном пути, они почувствовали, как по машине забарабанили капли дождя. Да, им определенно везло, еще немного и дождь уничтожит все следы на лесной дороге.

Что могли ощущать бандиты, возвращавшиеся домой после завершения своего преступления? Радость от удачно проведенной операции? Страх перед раскрытием злодеяния? А может быть, окрепшую уверенность в своей безнаказанности? Этого мы точно не знаем. Зато известно, что, разойдясь по домам, они энергично принялись за ликвидацию всех оставшихся следов преступления. У них не было иллюзий относительно действий правоохранительных органов, которые, конечно же, предпримут самые энергичные меры для разоблачения бандитов, теперь уже вооруженных пистолетом — орудием новых преступлений, а каждый венгерский полицейский приложит все силы, чтобы найти убийц своего товарища. Бандиты должны были предполагать, что против них будет направлен весь арсенал методов следственной и судебной экспертизы, а об эффективности таких методов они знали не понаслышке. Понимая все это, им было ясно, что, какими бы мощными средствами они ни пользовались, с помощью современных биохимических методов все равно можно выявить остатки пятен крови. Отдавали они себе отчет и в том, что на внутренней поверхности багажника могли остаться цветные «следы» одежды полицейского. Задолго до убийства они запаслись автомобильной краской и, возвратившись домой, сразу же приступили к перекраске машины. Особенно тщательно они обрабатывали внутреннюю поверхность багажника, потому что там были пятна крови. Обладая кое-каким навыком, поскольку в прошлом

\* Штейнмец Миклош (1913–1944) — капитан Советской армии, выходец из Венгрии. Во время Великой Отечественной войны служил в войсках 2-го Украинского фронта. Вместе с капитаном И. А. Остапенко был послан для переговоров к окруженному гитлеровскому гарнизону в Будапеште 29 декабря 1944 г. Оба парламентаря были злодейски убиты фашистами. — *Прим. перев.*

им уже приходилось прибегать к перекраске автомобилей, они надеялись на то, что на фоне бордового покрытия следы перекраски еще очень долгое время останутся незаметными.

В данной книге нет смысла подробно рассказывать о том, как спустя всего несколько дней полицейским удалось обнаружить место, где был закопан труп погибшего старшего сержанта. Отметим только, что для этого пришлось внимательнейшим образом осмотреть буквально каждый квадратный сантиметр поверхности территории радиусом в 10 км. Таким образом полицейские наткнулись на небольшой участок, почва на котором была значительно более рыхлая, чем в других местах. Подозрение вызвало и скопление завядших стеблей кукурузы. Вскоре в лабораторию поступили следующие образцы: форменная одежда полицейского, с которой было снято несколько килограммов почвы, кусочек многослойного лакокрасочного покрытия площадью  $2 \text{ мм}^2$ , отслоившийся от автомобиля бордового цвета. Кроме этих вещественных доказательств с места погребения сержанта в лабораторию доставили большой пластиковый мешок с «мусором», собранным по всему кукурузному полю. Перед экспертами встала задача исследовать полученные образцы и найти в них улики, помогающие выйти на участников преступления. Такими уликами служат всевозможные микрочастицы, которые в момент совершения преступления могли отделиться от одежды или выпасть из машины. Очень большую ценность имеют частицы почвы, изъятые с одежды. Кусок лакокрасочного покрытия, даже такой небольшой, как  $2 \text{ мм}^2$ , можно тоже исследовать очень подробно и использовать сразу несколько методов анализа. Но, как правило, экспертам приходится иметь дело с еще более мелкими объектами: обрывками волос или текстильными волокнами. Возможности экспертизы на этом этапе определяются квалификацией экспертов; не последнюю роль здесь играют интуиция, опыт и терпение. Даже высококвалифицированному эксперту часто требуется не меньше часа, чтобы, просмотрев под микроскопом образец почвы объемом не больше чайной ложки, выявить там все «подозрительные» предметы.

Вскоре удача стала сопутствовать служителям закона. При осмотре куртки полицейского на подкладке одного из карманов нашли кусочек бордового лакокрасочного покрытия площадью около  $1 \text{ мм}^2$ . Небольшой кусочек лакокрасочного покрытия был обнаружен на ботинке убитого. Резуль-

таты исследования позволили сделать предположение, что на кукурузное поле полицейского доставили в багажнике легковой автомашины бордового цвета. Какие еще сведения удастся извлечь из кусочков краски? Путем изучения ИК-спектров можно установить марку заводского лакокрасочного покрытия. Сопоставляя эти данные со спектрами, полученными при изучении обнаруженного на месте происшествия образца, можно методом «отпечатков пальцев» уточнить место на окрашенной поверхности автомобиля, с которого отслоился кусок краски. Вот такими шагами продвигались эксперты к выяснению всех обстоятельств преступления.

Изучение свойств кусочка краски, оставшейся на одежде убитого, привело к выводу, что машина была покрыта бордовым лаком типа «Неолюкс». Полицейские получили задание внимательно ознакомиться со всеми автомашинами бордового цвета, а точнее с их владельцами. Каждый сотрудник полиции, участвовавший в розыске, получил в качестве образца сравнения стеклянную пластинку, покрытую бордовой краской типа «Неолюкс». Одновременно сотрудникам автоинспекции дали указание задерживать все машины марки «Жигули», просить владельцев открыть багажник и, используя специальные реактивы, искать на поверхности внутренних стенок багажника следы пятен крови. Конечно, случалось, что под подозрение попадала машина, в которой перевозили туши свиней, и тогда из лаборатории приходил ответ, что обнаруженные пятна по своему происхождению связаны с кровью животного. Были случаи, когда появление пятен было вызвано порезами на руках хозяина и в образцах крови приходилось устанавливать групповую принадлежность. По-видимому, почти все бордовые автомобили марки «Жигули» прошли в эти дни на дорогах Венгрии строгую проверку, в ходе которой с каждой машины брали по несколько соскобов лакокрасочного покрытия.

Одновременно в лаборатории ни на минуту не прекращалось изучение одежды жертвы. Извлеченные с одежды различные мелкие предметы собирали и сортировали. У экспертов, исследовавших частицы лакокрасочного покрытия, постепенно складывалось мнение, что заводское покрытие автомобиля ранее подверглось перекраске. Плохо проработанная поверхность, на которую нанесли слой новой краски, выдавала небрежный «почерк» непрофессионала. Стало понятно, что разыскиваемый автомобиль перекрашивали в кустарных



условиях и, судя по данным ИК-спектроскопии, новое лакокрасочное покрытие представляет собой бордовую краску типа «Неолюкс».

Расследование продвигалось одновременно в нескольких направлениях, и в конце концов под подозрение попала бордовая автомашина марки «Жигули», принадлежащая главарю банды. Но этот факт удалось доказать позднее, а в самом начале расследования хозяин бордовой автомашины категорически отрицал свою причастность к преступлению. Конкретные доказательства его вины удалось получить не сразу, потому что при предварительном осмотре багажника не удалось выявить следов крови. Эксперты-химики продолжали свою работу. Прежде всего они уделили внимание получению доказательств недавней перекраски машины; на поверхности было множество каплевидных натеков засохшей краски. Им стало ясно, что, хотя заметных пятен крови в багажнике не видно, состав покрытия необходимо внимательно исследовать.

Исследование проводили следующим образом. Всю окрашенную поверхность автомобиля разбили на квадратики площадью 1 дм<sup>2</sup>, и в каждом квадратике был сделан соскоб покрытия. Под микроскопом каждый кусочек краски разделили на несколько слоев, и с образцов бордового слоя сняли ИК-спектры. Пользуясь методом «отпечатков пальцев», полученные спектры сопоставили со спектрами образцов краски, найденных в почве на кукурузном поле и на одежде полицейского. Образцы двух верхних бордовых слоев по составу были близки к краске «Неолюкс», но, если в нижних слоях наблюдалось полное совпадение, в верхних слоях исследуемых образцов были заметны кое-какие различия. Предположение о еще одной недавно проведенной перекраске, таким образом, было подтверждено. Теперь отсутствие пятен крови на перекрашенной поверхности внутренних стенок багажника уже не смущало экспертов. Исследование продолжалось, и вот, наконец, на одном из участков стенок багажника удалось обнаружить такую бордовую краску, которая была совершенно идентична с остатками краски, найденными на куртке полицейского. Представив себе, как бандиты заталкивали бездыханное тело своей жертвы в багажник, эксперты объяснили сходство двух образцов краски тем, что именно в этом месте багажника уголки кармана куртки полицейского больше всего терлись об окрашенную поверхность. Эксперименты подтвердили правдоподобность

такого объяснения. А вскоре была получена еще одна вещественная улика. На одной из дверей автомашины обнаружили участок, с которого отскочил кусочек многослойного покрытия точно такого же размера, какой был найден на месте захоронения тела полицейского.

Как мы смогли убедиться, в раскрытии этого преступления принимали участие не только химики-аналитики, но и другие эксперты. Совместная работа многих специалистов позволила получить однозначные доказательства, исключившие виновников.

Вспомним еще раз, как протекало это сотрудничество. К помощи экспертов-химиков прибегали дважды: при раскрытии преступления и при изъятии вещественных доказательств и образцов для сравнительного исследования. Прежде чем приступить к работе, химикам необходимо было располагать сведениями о личностях преступников, о характере убийства и, наконец, о технических средствах, с помощью которых убийство было совершено. Источников такой информации было множество, например кусочки бордового лакокрасочного покрытия. Затем в центр внимания встали вопросы идентификации личностей преступников, то есть сбор доказательств, подтверждающих виновность или невиновность лиц, подозреваемых в преступлении.

На втором этапе расследования основное внимание уделялось сопоставлению вещественных доказательств. Действовать приходилось «наощупь», потому что кроме самого факта преступления никаких определенных указаний и рекомендаций следователь химикам дать уже не мог. Кто мог подсказать, например, на какие «подозрительные» предметы надо было обращать внимание при осмотре одежды полицейского, перепачканной землей? У тех, кто плохо разбирается в криминалистике, может создаться впечатление, что поиски микрообъектов, по которым очень часто удается выйти на преступников, не требует специальной подготовки, а находки таких объектов — всего лишь дело удачи и особого вдохновения. На самом деле многолетний опыт учит, что удача всегда на стороне квалифицированных специалистов, добросовестно и аккуратно выполняющих порученные им задания.

Вспомним, например, как эксперту, который расследовал убийство двух школьников, действительно сопутствовала «удача», когда ему удалось разобратся в том, что представляют собой разноцветные частички стекла, извлеченные



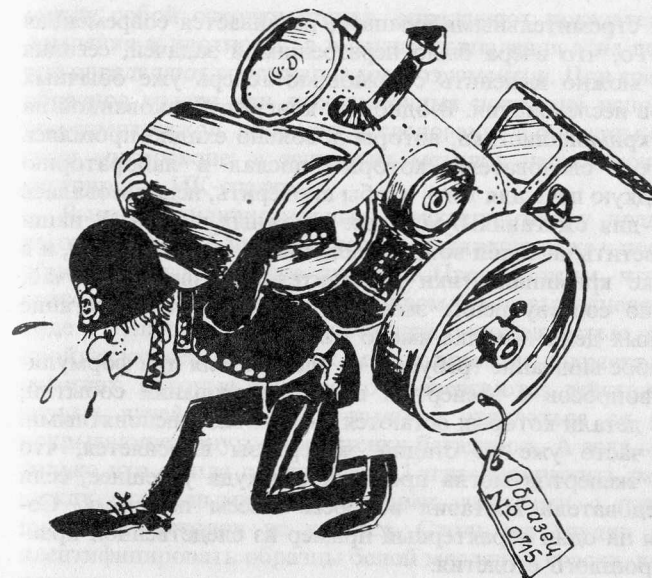
из дыхательных путей жертв садиста. Убедившись, что разноцветные зернышки – ничто иное, как мельчайшие осколки цветного стекла, он отправился на завод керамических изделий, где изготовлялась мозаика из цветного стекла. Во дворе предприятия ему вновь «повезло»; он наткнулся на тележку с разноцветным стеклом и сразу же представил себе, как осколки стекла попали вначале на одежду убийцы, а затем на курточки и в дыхательные пути обоих мальчуганов.

«Удача» сопровождала и эксперта, проводившему расследование убийства второклассницы. Ему бросилось в глаза, что ткань, из которой были сшиты трусы подозреваемого, отличается очень оригинальной структурой. Обнаружив на одежде школьницы волокна этой ткани, он пришел к твердому выводу, что подозреваемый и убийца – одно и то же лицо.

Как мы видим, «удача» в работе следователей и экспертов на самом деле является результатом огромной кропотливой работы, которая начинается задолго до того, как им попадаете улика, изобличающая или оправдывающая подозреваемого. Знания и выдержка – вот верные помощники людей, занятых расследованием преступлений. В данной главе нам хотелось привести примеры того, как, приобретая опыт работы, химик-аналитик постепенно становится экспертом-криминалистом.

## 6.1. Как же происходит раскрытие преступлений?

Итак, произошло то или иное происшествие. Полиция поставлена в известность. Работники полиции прибывают на место происшествия, и перед ними встают многочисленные вопросы. Имеется ли сам факт совершения преступления? Если да, то приходится отвечать еще на множество вопросов, например, когда оно произошло, какими средствами пользовались преступники и каковы конкретные обстоятельства преступления? Расследование начинается с осмотра места происшествия. Конечно, такой осмотр очень редко дает ответы на все поставленные вопросы, хотя он сразу же позволяет одни предположения опровергнуть, а другие подтвердить. Затем начинается поиск и изъятие вещественных доказательств. Найденные на месте происшествия предметы,



имеющие отношение к преступлению, фиксируют, упаковывают и отправляют на исследование к соответствующим специалистам. Случается и так, что к помощи различных экспертов приходится прибегать уже при изъятии вещественных доказательств. В таком случае эксперты приступают к работе прямо на месте происшествия. Подобные примеры мы уже неоднократно приводили в этой книге, наиболее наглядное представление о работе эксперта по сбору вещественных доказательств дают действия эксперта во дворе завода керамических изделий при расследовании убийства двух школьников.

Занимаясь поисками вещественных доказательств, эксперт тесно взаимодействует со следователем и старается выполнить все его указания. По существу следователь и эксперт разными методами ищут ответы на одни и те же вопросы, и им важно уметь понимать друг друга. Сравнивая круг обязанностей эксперта и следователя, надо признать, что на следователе лежит значительно большая ответственность, чем на эксперте. Ему надо постоянно быть в курсе достижений науки, иначе он не сможет грамотно ставить вопросы перед экспертами. Сделать это не так-то просто, если учесть,

какими стремительными темпами развивается современная наука. То, что вчера было неразрешимой задачей, сегодня вполне можно выяснить с помощью теперь уже обычных методов исследования. В одной из книг, опубликованной на «заре» криминалистики, авторы довольно схибно прошлись по адресу следователя, который послал в лабораторию громоздкую печь для того, чтобы проверить, использовалась ли она для сжигания бумажных денежных знаков. В наши дни ответить на такой вопрос было бы не так уж сложно, и в практике криминалистики действительно известен случай, когда по составу пепла эксперты доказали, что сжигание бумажных денег в печке имело место.

Особое внимание требуется от следователя при формулировке вопросов к экспертам при расследовании событий, многие детали которых остаются следователю непонятными. Очень часто уже на стадии экспертизы выясняется, что работа экспертов могла продвигаться куда успешнее, если бы следователь поставил вопросы совсем по-иному. Сошлемся на один характерный пример из следственной практики прошлого столетия.

Один взломщик оставил на месте преступления орудие взлома — клещи весьма необычного вида. Следователя, понятно, интересовал один-единственный вопрос, кому мог принадлежать этот инструмент. Для осмотра места происшествия был приглашен слесарь. Последовало несколько вопросов к слесарю, но ответы были настолько маловразумительными, что, казалось, следователь напрасно теряет время. Неожиданно слесарь внимательно посмотрел на клещи и заявил, что таким инструментом мог орудовать только левша. После этого следствие пошло по правильному пути, и в конечном счете преступник был найден. Согласитесь, однако, что вряд ли по внешнему виду инструмента какой-нибудь следователь мог так сразу сказать, какой рукой орудовал преступник!

## 6.2. Знакомыми маршрутами

### Что такое характерные признаки?

Но вот перед экспертом вещественные доказательства; сформулированы вопросы, на которые предстоит дать ответ. Для большинства материалов, попадающих на экспертизу, пути идентификации хорошо известны. Чтобы сопоставить

между собой осколки стекла, определяют показатели преломления и плотность, а в случае совпадения этих параметров определяют содержание микроэлементов. При сравнении образцов краски или лакокрасочных покрытий используют стереомикроскоп, проводят исследование в обычном оптическом микроскопе, а если этих методов недостаточно, регистрируют ИК-спектры.

Выявить индивидуальные характеристики у предметов, изготавливаемых большими сериями, удается даже с помощью общепринятых методов анализа. Предположим, что лакокрасочное покрытие данного автомобиля выполнено на заводе и отличается исключительной однородностью. Однако пройдет совсем не так уж много времени и краска на тех участках, которые чаще всего подвергаются действию солнечных лучей, будет уже заметно отличаться от краски, покрывающей внутренние стенки багажника. А если машина только что сошла с конвейера? Тогда обнаружить различие между отдельными окрашенными участками с помощью рутинных методов не удастся. Столь же трудно бывает идентифицировать образцы белой масляной краски, которой покрывают поверхности внутри автомобиля. Такие краски изготавливаются большими сериями и их наносят на самые различные участки корпуса автомобиля. Если окраска внутренних частей автомобиля проводилась с соблюдением технологического регламента, то свойства покрытия будут очень однородными. Обнаружив на месте происшествия кусочек засохшей масляной краски, эксперт вряд ли сможет, опираясь только на рутинные методы анализа, решить вопрос о том, с какой поверхности автомобиля отслоился данный образец. Подобные вещественные улики очень трудно идентифицировать. Кстати, если уж речь зашла о краске, то интересно напомнить, что у многих маляров сохранилась старая привычка добавлять в белую краску «на счастье» небольшое количество мелко истолченного цветного красителя. Образцы подобной краски очень просто поддаются идентификации, поскольку они заметно отличаются по цвету пигмента, размеру его частичек, величине добавки и степени разбавления.

Предположим, к эксперту попадает на исследование одежда человека, подозреваемого в краже со взломом. Известно также, что взломщик проник в помещение через окно, деревянные рамы которого покрыты старой краской. Поэтому все вопросы, поставленные следователем перед



экспертом, так или иначе связаны с особенностями оконных переплетов. Вскоре эксперт обнаружил на одежде подозреваемого множество частичек краски. Не прибегая к каким-то особым методам анализа, он понял, что точно такой же краской покрыты оконные рамы. Смущало эксперта только то, что рамы были покрыты стандартной краской, лишенной каких-бы то ни было характерных признаков. В таких случаях эксперт может сразу же честно признаться следователю, что определенного ответа на поставленные перед ним вопросы он пока дать не может. Однако у него есть еще один путь: расширить круг использованных методов анализа и попытаться найти индивидуальные особенности присланных ему образцов краски.

Как следует поступить эксперту, заранее сказать трудно, потому что и эксперт, и следователь не имеют права терять время. К счастью, из этой трудной ситуации есть еще один выход. Уже в прошлом веке простой слесарь помог полицейскому в расследовании. Так и эксперт должен очень внимательно присмотреться к одежде подозреваемого, вновь обследовать место происшествия, и тогда, может быть, ему попадутся, наконец, какие-то характерные следы (объекты). Ими могут оказаться и волокна с одежды взломщика, зацепившиеся за оконную раму, и поврежденный участок окрашенной поверхности рамы. Анализ следов требует специальных знаний и профессиональных навыков, поэтому эта работа и выполняется не следователем, а экспертом-специалистом.

Впрочем, отсутствие идентифицируемых предметов на месте происшествия также может сыграть положительную роль при расследовании. Когда взломщик хочет проникнуть в закрытое помещение, он прежде всего пытается выставить оконную раму, проделать щель и протиснуться в нее с улицы. В это время на его одежду неизбежно попадают частички краски оконной рамы. Значит, если при осмотре одежды подозреваемого следов краски не обнаружено, можно прийти к выводу, что тот, на кого пало подозрение, либо вообще не виновен в ограблении, либо совершал преступление в другой одежде.

Разнородные частицы, лишенные ярких индивидуальных свойств, могут стать весьма важными уликами, если они встречаются вместе в виде какой-то определенной комбинации. К одежде человека непрерывно пристаает огромное количество окрашенных хлопчатобумажных волокон и каж-

дое такое волокно прилипает на ткань довольно случайно. Но если на одежде человека, подозреваемого в убийстве, находят хлопчатобумажные волокна тех же пяти расцветок, что и волокна одежды жертвы преступления, то причиной этого никак не может быть простое совпадение. И уж, конечно, никто не назовет простой случайностью присутствие на одежде подозреваемого трех-четырех разноцветных кусочков самой обыкновенной краски, по оттенкам ничем не отличающихся от окрашенной поверхности какого-то предмета, найденного в квартире потерпевшего.

Как поступает эксперт, если ему попадаете улика, с которой он впервые сталкивается в своей практической деятельности? В таком случае ему очень важно решить, какие свойства данного вещества необходимо исследовать в первую очередь. Приведем один любопытный пример.

Однажды на экспертизу поступила одежда человека, подозреваемого в убийстве. Следователь попросил обратить внимание на остатки материалов, попавших на одежду, и ответить на ряд вопросов, суть которых в общем сводилась к тому, чтобы выяснить, посещал ли когда-нибудь подозреваемый квартиру пожилой женщины — своей жертвы. Изучая всевозможные частички материалов, изъятые с одежды подозреваемого, эксперт заинтересовался происхождением полоски необычной полимерной пленки, попавшей на носовой платок. Такую полоску длиной 5–6 и шириной 0,5–1 см можно сделать, если от полимерного мешочка из-под молока отрезать верхнюю часть и на две трети длины вскрыть шов, по которому этот пакет был сварен на фабрике. Эксперт догадался, что, если пакет с молоком используется по своему назначению и его вскрывают так, как это указано в инструкции, полоски подобной формы не получается. Он поделился своей догадкой со следователем. При опросе соседей выяснилось, что потерпевшая получала очень маленькую пенсию и для того, чтобы немного улучшить свое материальное положение, она изготовляла придверные «коврики». Для этого ей приходилось разрезать молочные пакеты на маленькие узкие полоски, а затем скручивать из них заготовки для своих изделий. В ее квартире было найдено множество обрезков полимерных материалов и образцы готовой «продукции». Вот так полоска полимерной пленки стала вещественной уликой.

После этого эксперт решил ознакомиться с особенностями выпуска молока в такой упаковке. Два дня понадобилось



ему для того, чтобы разобраться, где производится пленка, поступающая на молочные комбинаты Венгрии, как сваривают продольный шов на пакете, сколько пакетов составляют одну партию и, наконец, как продукция одного комбината распределяется среди потребителей по отдельным районам. Сделанные выводы перечеркнули все надежды на то, что при изучении отдельной полоски полимерного мешочка из-под молока можно найти какие-то специфические признаки, позволяющие выяснить, принадлежит ли эта улика к материалам, найденным в квартире потерпевшей. Конечно, жаль, что напряженная работа эксперта не позволила сделать более категоричного заключения, но в данном случае проверка предположения экспертизы потребовала бы такой затраты времени, которая совершенно неприемлема в практике расследования преступлений.

Почему же эксперт не настоял на продолжении расследования этого интересного дела? Да потому что эксперт выполнил свои обязанности: разобрался в составе частиц, найденных на одежде потерпевшей и сделал предположение о пересечении следов. Все остальные вопросы, и в частности вопросы о целесообразности проведения дополнительных следственных действий, относятся исключительно к компетенции следователя.

Если на экспертизу прислан материал, совершенно неизвестный специалистам, эксперт прежде всего должен решить, какие методы целесообразно привлечь для его исследования. Для этого необходимо знать, какое свойство данного материала можно использовать для того, чтобы выявить его индивидуальные характеристики. При выборе метода исследования нельзя ориентироваться только на те приборы, которыми оснащена лаборатория судебной экспертизы, в случае необходимости всегда можно обратиться в любые учреждения, располагающие более разнообразным набором приборов, или попросить методическую помощь у любого специалиста. Таким образом, можно без преувеличения признать, что в наши дни эксперт может поставить на службу весь богатый арсенал современных методов аналитической химии.

Но как же порой бывает трудно принять правильное решение! О трудностях такого рода недавно поведал со своих страниц один из наиболее известных журналов аналитической химии. Этот журнал опубликовал довольно пространную статью, в которой обсуждался тот же самый вопрос:

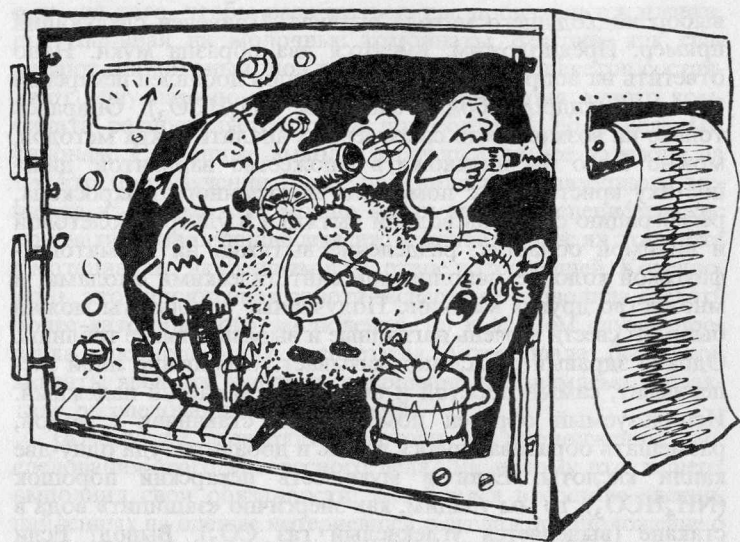
выбор подходящего метода анализа. Приведен следующий пример. Предположим, имеются два образца муки. Надо ответить на вопрос, в какой из образцов добавлен пекарский порошок (гидрокарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ). Опираясь только на возможности современных аналитических методов, можно было бы предложить множество вариантов: диагностику кристаллов с помощью электронного микроскопа, регистрацию спектров водной вытяжки в ультрафиолетовой и видимой областях, разделение вытяжки на хроматографической колонке, заполненной синтетическими смолами, и множество других методов. Полученные результаты можно было бы свести в очень наглядные и выразительные таблицы. Однако здравый смысл подсказывает совершенно иной эксперимент, самый простой и вместе с тем самый надежный. Используемый образец поместить в стаканчик с водой, размешать образовавшуюся взвесь и добавить туда одну-две капли кислоты. Если в муке есть пекарский порошок ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), то мы увидим, как энергично «зашипит» вода в стакане (выделяется углекислый газ  $\text{CO}_2$ ). Вывод? Если эксперт уверен в том, что, кроме гидрокарбоната аммония, образец муки никаких примесей не содержит, то ему нет смысла обращаться к дорогостоящим методам анализа.

### Невероятная вероятность

Допустим, что эксперт выявил одно или несколько специфических свойств, пригодных для идентификации вещественных доказательств, а также выполнил необходимые измерения. Показания приборов зарегистрированы в лабораторном журнале, проведены соответствующие расчеты и найдены численные значения интересующих параметров. Как оценить достоверность этих результатов?

Для того чтобы оценить качество измерений, надо проследить, не происходит ли в ходе определения какого-то систематического отклонения результатов. Иногда об этом можно судить уже по тому, что при анализе холостых растворов стрелка прибора не останавливается на нулевой отметке. Подобные систематические погрешности легко устраняемы с помощью контрольных измерений.

Мы уже говорили о том, что при измерениях практически невозможно избавиться от случайных шумов. Если о свойствах данного образца делать выводы по единичному измерению, то результаты могут быть искажены из-за целого



ряда случайных помех, которые заранее предвидеть невозможно. Каких-нибудь 15–20 лет назад студенты-химики не могли внятно объяснить своим преподавателям, что влияет на результаты проводимых ими анализов, ведь очень часто добиваться воспроизводимых результатов им приходилось ценой многократно повторяемых опытов. Для этого образец измельчали в порошок, отбирали навеску путем взвешивания, которую растворяли, в растворы добавляли разнообразные реактивы, проводили множество других операций. Предвидеть все факторы, влияющие на получаемые результаты, в этих условиях было действительно невозможно.

Появление инструментальных методов анализа коренным образом изменило характер работы химика-аналитика. Анализируемые образцы взаимодействуют теперь уже не со сложными и не всегда чистыми химическими реактивами, а с излучением, испускаемым электронами, ионами или рентгеновскими лучами. Эффекты таких взаимодействий измеряются с помощью приборов, поступая в детектор в виде сигналов, которые преобразуются, усиливаются, выравниваются и записываются, а в самых современных приборах результат анализа сразу же выдается аналитику в виде распечатки. Заботу о помехах аналитики также «переложили»

со своих плеч на чуткие устройства измерительных приборов. Появление высокочувствительных приборов, с одной стороны, значительно расширило диапазон свойств различных веществ, поддающихся измерению, а с другой — как бы отстранило химиков от непосредственного наблюдения за сложными процессами, совершающимися в ходе анализа.

Тем не менее внедрение таких приборов не снижает требований к высокой квалификации сотрудников, способных грамотно обращаться с современной техникой и понимать логическую последовательность операций инструментального анализа. Об ответственности исполнителей анализов, выполняющих экспертизу в наши дни, рассказывает следующий случай.

В одно из подразделений американской армии поступил новобранец, больной диабетом. Однажды он потерял сознание. Известно, что такое состояние может быть симптомом и повышенного, и пониженного содержания сахара в крови. Если причина диабета неизвестна, то, прежде чем оказать помощь больному, потерявшему сознание, у него берут на анализ кровь, в которой определяют концентрацию сахара. И как бы долго ни продолжался анализ, больной не получит лекарство до тех пор, пока врач не получит результаты анализа. Надо ли объяснять, почему усилия многих специалистов были направлены на разработку экспресс-методов анализа, позволяющих определять содержание сахара без предварительной обработки пробы крови, взятой у больного. Как только соответствующие приборы были разработаны, ими была оснащена медицинская служба американской армии. Дело в том, что многие новобранцы, попадая в армию, не знают причины своих недомоганий, и случаи потери сознания диабетика были совсем не редки. Итак, анализ выявил у новобранца повышенное содержание сахара, ему ввели дозу инсулина, но, к изумлению врача, он не только не пришел в сознание, а вскоре скончался.

Что же произошло? Расследование инцидента привело к следующему заключению. Установленный во врачебном кабинете прибор для анализа крови на сахар очень надежен и позволяет с высокой точностью регистрировать как повышенное, так и пониженное содержание сахара. Однако конструкция прибора предусматривает, что при выполнении анализа с помощью поворота тумблера можно менять пределы чувствительности измерения в 10, 100 и 1000 раз. К несчастью, этот тумблер крепился на задней стенке прибора



и находился вне пределов видимости оператора, не обладавшего большим опытом практической работы на этом приборе. Перепутав диапазоны переключения, оператор сообщил врачу, что у больного не пониженное, а повышенное содержание сахара в крови. Эта ошибка и была причиной трагического исхода. После этого инцидента крепление тумблеров на задней стенке анализатора было запрещено.

До сих пор мы говорили только о том, какие положительные перемены произошли после появления в аналитической химии инструментальных методов анализа. Но, прочитав только что описанный эпизод, читатель вправе спросить, не достигнуты ли эти перемены за счет отказа от надежности, уверенности в результатах и, наконец, от полной безопасности, характерных для классической аналитической химии? Ответ здесь, конечно, должен быть отрицательным. Методы, разумеется, стали более сложными. Но одновременно возрос и уровень подготовки специалистов по аналитической химии. Они стали превосходно разбираться в тех областях науки, которые еще четверть века назад только начинали развиваться. К тому же благодаря их усилиям за последние десять лет сформировался новый раздел химии — основы техники измерений в химическом эксперименте.

В гл. 4 было показано, что результаты измерений неизбежно искажаются из-за шумов. Как мы помним, в ИК-спектроскопии для борьбы с этим явлением используют особый прием — многократное повторение одного измерения, при котором удается из шумов выделить нужный сигнал. Для того чтобы правильно оценить измеряемые величины, надо уметь проводить математическую обработку результатов и определять вероятность возникновения случайных ошибок. Известно, что единичное измерение не может быть абсолютно достоверным, лишь путем статистической обработки нескольких (многих) измерений можно оценить достоверность полученных данных.

### Есть ли предел доверию?

Попытаемся наметить границу, за пределами которой все полученные результаты можно считать недостоверными. Знать этот предел необходимо для того, чтобы точнее сформулировать требования к надежности аналитических данных. Каких-то нормативных указаний на этот счет нет, и поэтому эксперт, участвующий в расследовании, в каждом

конкретном случае сам должен оценить точность получаемых результатов. Это очень важный момент в его работе, потому что без полной уверенности в достоверности проведенных измерений, он не имеет права передавать в судебные органы свое заключение.

В общем случае повысить достоверность проводимых измерений и сделать выводы экспертизы более обоснованными можно двумя путями. Во-первых, можно многократно увеличить число измерений, поскольку по законам статистики среднее из 2000–5000 измерений уже приближается к истинному значению измеряемого параметра. Проведение такого большого числа измерений позволяет свести к минимуму искажения от шумов. Именно этот путь выбран в ИК-спектроскопии, где методом преобразования Фурье обрабатываются результаты большого числа измерений и тем самым избавляются от влияния шумов. Другой путь повышения обоснованности экспертных оценок связан с возможностью одновременного определения сразу нескольких свойств материалов, изъятых в качестве вещественных доказательств. Если результаты таких определений друг с другом согласуются, надежность выводов экспертизы значительно увеличивается.

Из материала предыдущей главы мы уже знаем, что для идентификации стеклянных осколков можно использовать не только показатель преломления, но и плотность, дисперсию, двулучепреломление, а также концентрацию примесей в стекле. Совпадение всех этих данных для двух образцов является надежным признаком их общего происхождения.

Как увеличение числа измерений, так и привлечение сразу нескольких методов анализа связаны с большой затратой времени. И прежде чем наметить стратегию своих действий, эксперт должен тщательно обдумать, оправданы ли в данном случае эти затраты.

В одной деревне было совершено убийство. Осмотр места происшествия подсказывал, что убийца хорошо ориентировался в доме и, вполне возможно, проживал в той же самой деревне. Среди материалов, отправленных на экспертизу, особенно непривычно было видеть два пакетика с порошком горького красного перца. В одном из них находился перец, собранный на полу в доме, где произошло убийство. Преступник применил этот порошок, чтобы помешать привлечению служебной собаки для поисков. Второй образец был взят из горки перца, образовавшейся около



опрокинутой перечницы на кухне, где и произошло преступление. Теперь надо было решить вопрос, воспользовался ли преступник перцем, хранившимся на кухне в доме, где произошло преступление, или принес горький порошок с собой. Вопрос этот очень важен для определения меры ответственности преступника. Ведь если злоумышленник имел при себе средство для маскировки своих следов, налицо факт заранее спланированного преступления, которое квалифицируется как преднамеренное убийство. Поскольку очевидным мотивом преступления было присвоение чужой собственности, особая жестокость могла служить в качествеотягчающего обстоятельства. Уголовный кодекс Венгрии предусматривает за подобные преступления лишение свободы сроком от десяти до пятнадцати лет или даже смертную казнь. Если же обвинение в заранее спланированном убийстве не предъявляется, обвиняемому грозит лишение свободы от пяти до десяти лет.

К экспертизе образцов перца привлекли специалиста-ботаника. Предварительное исследование показало, что рассыпанный по полу перец был помолот в домашних условиях и для более привлекательного вида в него был добавлен какой-то краситель. Перец же из опрокинутой на кухне перечницы представлял собой стандартный продукт, изготовленный на фабрике специй. Эти результаты позволили сделать следующий вывод: для маскировки своих следов подозреваемый мог принести с собой порошок перца; этот порошок сохранил ряд индивидуальных признаков, по которым можно было провести его идентификацию.

Конечно, экспертов можно было бы попросить продолжить работу. Ботанику можно было бы поручить определить размеры и форму отдельных частичек перца и таким образом обобщить данные о морфологии этого растения, а химика — зарегистрировать спектры добавленного в перец красителя в видимой или ИК-областях. Однако для следствия эти результаты не имели бы никакой ценности.

Дело в том, что следователь, опираясь на предварительное заключение экспертизы, уже довольно успешно размышлял запутанную «ниточку» преступления. Ему удалось выяснить, что в деревне проживала семья, один из членов которой родился в той самой местности, где издавна в широких масштабах возделывали посевы перца. Накануне убийства этот человек вернулся после посещения родных мест и в качестве небольшого подарка привез для своих

родственников небольшой мешочек домашнего перца.

Родственников у этого человека в деревне было не так уж много и вскоре подозрение пало на одного молодого жителя. При осмотре его брюк на поверхности ткани обнаружили следы перца. Теперь предстояло сравнить между собой три образца перца: содержимое маленького мешочка, привезенного в подарок из отдаленной местности, следы на одежде подозреваемого и порошок, рассыпанный на полу. Оказалось, что и по размерам, и по форме все растительные частички совершенно однородны, а согласно данным ИК-спектроскопии нет различий и в составе добавок, введенных в перец в качестве красителя. Таким образом, очевидно, что перец для запутывания служебной собаки принес именно убийца. Эксперт остался удовлетворен уровнем проделанных исследований. Действительно, в районе, где произошло убийство, нет обширных посевов перца, у местных жителей не принято и толочь готовые плоды. Правда, некоторые хозяева имеют небольшие участки, засеянные перцем, но так как выращивают эту пряность для собственного потребления, то никогда не добавляют туда какие-то красители. Предположим теперь, что преступление произошло бы в районе, где посевы перца занимают огромные территории. В таких районах добавки к пряному порошку весьма вероятны, поэтому для надежной идентификации вещественных доказательств потребовались бы более полные исследования. В частности, определенную пользу мог принести анализ растительных компонентов и синтетических добавок на содержание примесей.

## Моделирование

В примерах, приведенных в предыдущих разделах, методика сопоставления свойств различных материалов особой сложностью не отличалась. Правда, рассматривая случаи, когда в практике криминалистики требуется знать показатель преломления, мы отмечали, что для идентификации стеклянных осколков показатели преломления нужно измерять с очень высокой точностью. Располагая надежными данными о свойствах двух различных образцов, эксперт без особого труда проведет идентификацию. Но часто случается так, что эксперту самому приходится готовить образец сравнения для проведения идентификации. Другими словами, бывает необходимо провести моделирование расследуемого инцидента.

та, чтобы получить сведения о том, как изменяется тот или иной материал в результате преступных действий.

Обратимся к наиболее наглядному примеру — поджогу. Для того чтобы провести идентификацию улики, эксперт моделирует пожар: он выбирает несколько аналогичных новых предметов, обливает их легковоспламеняющейся жидкостью и поджигает. После этого он определяет, на какую из улик, найденную на месте пожара, становится похожим обгоревший «эталон» (образец сравнения) после модельных испытаний и тем самым проводит идентификацию вещественных доказательств. Примерно такой же последовательности действий эксперт придерживается всегда, когда надо ответить на вопрос, что представлял собой данный объект перед тем, как он пострадал от пожара. Вернемся к следственной практике.

Шведская полиция задержала группу опасных преступников. Городское управление внутренних дел отдало распоряжение поместить всех бандитов в одну тюремную камеру. Внезапно в камере вспыхнул пожар, очагом которого стал откидной стул из синтетического материала, прикрепленный к стене. При тщательном осмотре камеры внимание следователя привлекла обугленная деревянная палочка, спрятанная в небольшой шине. По своим размерам она напоминала обгоревшую спичку. Спичка в тюремной камере? Находку отправили в лабораторию и попросили проверить это предположение.

Прежде всего палочку исследовали с помощью оптического микроскопа, что позволило вновь подтвердить, что обгоревшая палочка похожа на сожженную спичку. Более интересные результаты дали электронно-микроскопические снимки: на них было видно, что к одному из концов палочки как бы прилип крохотный шарик. Возникло предположение, что это был остаток головки сожженной спички. У шведских криминалистов не было иного выхода, как провести моделирующий эксперимент. Для этого они приобрели множество образцов спичек, выпускаемых не только в Швеции, но и за рубежом. Среди закупленных образцов можно было видеть спички с самыми разными головками, а также спички совершенно одинакового вида, выпущенные в разных партиях. Началась операция моделирования. Со стороны могло показаться, что взрослые затеяли детскую игру с поджиганием спичек, хотя в отличие от детей взрослые не сваливали обгоревшие спички в одну кучу, а аккуратно укладывали

каждую обгоревшую спичку в специальные пакетики с маркировкой.

Планируя эксперимент, специалисты исходили из того, что индивидуальным признаком любой сожженной спички может стать состав неорганических компонентов, которые составляют основную массу обгоревшей головки. Анализ сожженного материала проводили на приборе, в котором атомно-эмиссионный рентгеновский спектрометр действовал в комбинации с электронным микроскопом. По завершении этой серии экспериментов экспертам не только удалось доказать, что обгоревшая улика когда-то на первом этапе своего «существования» была обыкновенной спичкой, но и назвать точный адрес завода-изготовителя этой спички.

К сожалению, в литературном источнике, где описано расследование пожара в камере, ничего не говорится о конце этой истории, к тому же читателю непонятно и ее начало. Возможно, пожар сопровождал попытку бандитов к бегству, хотя не исключено, что «трудные дети» решили немного развлечься и тихонько покуривали.

Сплошь да рядом бывает, что на вопрос «что же случилось?» вообще нельзя ответить без постановки модельного эксперимента. Для примера напомним еще одно трагическое по своим последствиям событие.

Типичная американская семья: родители и двое детей. Однажды утром, когда солнце уже довольно ярко светило в окна, соседка с удивлением заметила у дома соседней одинокую фигурку мальчика в ночной пижаме. Она спросила ребенка, почему он не переоделся, и тот ответил, что родители и сестра еще не вставали и он решил поиграть немного до завтрака. Время шло, а мальчик все продолжал свою игру, так и не сменив ночную одежду. Когда часы пробили полдень, соседка поняла, что медлить больше нельзя, и с тревогой сообщила в полицию о затаившемся сне обитателей дома.

Едва переступив порог, прибывший полицейский сразу почувствовал запах выхлопных автомобильных газов. В спальне родителей на кровати лежала мертвая женщина — мать мальчика. Отца не было видно. В соседней комнате на кровати он увидел бездыханное тело девушки — дочери главы семьи от первого брака. Обе спальни отделялись от помещения гаража тонкой стенкой, которая, по-видимому, не смогла защитить спящих женщин от отравления выхлопными газами. А в гараже в закрытой машине полицейский



увидел труп отца мальчика. Дверь гаража в сад была заперта, мотор все еще продолжал работать, бензиновый бак был почти пуст.

Полицейский без труда восстановил картину трагедии, разыгравшейся ранним утром. Незадолго до рассвета хозяин дома возвратился на машине в состоянии опьянения. Выходить из машины перед въездом в гараж ему не пришлось: автоматическая дверь распахнулась, пропустила машину и вновь закрылась. Но выбраться из машины водитель был уже не в состоянии и под влиянием внезапно накатившейся усталости задремал при невыключенном двигателе. Шли минуты и через тонкие стенки в спальню начал проникать угарный газ (монооксид углерода). Двери, ведущие из спальни в коридор, были плотно закрыты, и вскоре концентрация этого газа превысила опасную черту. Жертвой отравления монооксидом углерода мог бы пасть и мальчик, но его спасло то, что в середине ночи он проснулся и отправился в туалет, а, когда возвращался, забыл закрыть дверь в свою комнату. Такой ход событий подтвердили данные вскрытия и результаты анализа крови потерпевших на содержание этанола и карбоксигемоглобина.

Итак, уголовная сторона этого дела была расследована полностью, но точку ставить было преждевременно. Неразрешенным оставался вопрос из области гражданского права, связанный с делением наследства. Согласно американским законам, бывшая жена сохраняет право на наследство и после развода. В случае смерти бывшего супруга его имущество подлежит разделу между всеми наследниками. Но если умирает и вторая жена, то размер наследства зависит от того, кто из супругов первым ушел из жизни. В рассмотренном случае смерть настигла супружескую пару так быстро, что медицинская экспертиза не смогла дать однозначного ответа на вопрос, кто умер первым. Пришлось обратиться за помощью к химикам. Тщательно проанализировав все обстоятельства дела, эксперты-химики пришли к выводу, что единственным способом разрешения вопроса о времени гибели супругов остается модельный эксперимент.

Автомобиль прямо в гараже, не трогая с места, заправили бензином. Полностью восстановили расположение предметов и в комнатах дома. К переднему сиденью автомобиля и к изголовью кроватей в спальнях, то есть к тем местам, где находились головы потерпевших, подвели длинные трубки для взятия проб воздуха на анализ. Вот мотор

запущен, дверь гаража закрыта, и через трубки время от времени отбираются пробы воздуха для определения содержания монооксида углерода. Анализ выполняли с помощью газового хроматографа. Полученные данные позволили точно определить период времени, за которое концентрация монооксида углерода в машине и в спальне достигает летальной дозы. Согласно этим результатам, первым должен был погибнуть находящийся в машине, то есть мужчина. Различия в содержании угарного газа в соседних спальнях, где в момент трагедии находились жена погибшего и его дочь, были настолько малы, что при выяснении очередности гибели обеих женщин необходимо было бы учитывать индивидуальную восприимчивость их организмов к действию монооксида углерода. Но эти уточняющие результаты уже не были важны для решения вопроса о наследстве.

### 6.3. Ответы

Опираясь на результаты проведенного исследования, эксперт составляет экспертное заключение. В нем приведены обстоятельства дела, характер вопросов, поставленных перед экспертизой, перечислены методы, использованные при исследовании, и суммированы их результаты. Часто эти результаты совершенно однозначно указывают на вывод экспертизы. Так, например, специалист по дактилоскопии заканчивает свой отчет абсолютно однозначно, поскольку, например, на основе идентификации отпечатков пальцев, оставленных на каком-то предмете гражданином N, эксперт может сказать, касался ли гражданин N этого предмета или нет. Здесь существует четкая взаимозависимость двух событий: контакта человека с предметом и установления этого факта экспертизой. Такая экспертиза стала неотъемлемой частью работы системы правоохранительных органов. Каких-то специальных знаний подобная экспертная оценка не требует.

Совершенно по-иному обстоят дела с результатами, полученными методами аналитической химии. Мы уже говорили о том, что микрообъекты, изъятые в качестве вещественных доказательств, отличаются необычайным многообразием. Более того, даже между объектами какого-то одного типа существует столько различий, что однозначную связь между вещественными доказательствами удастся доказать крайне редко. Бывает так, что даже автомобиль можно достаточно надежно идентифицировать по кусочку двух-



слоистого лакокрасочного покрытия, а может случиться и так, что сопоставление четырехслойных образцов не позволит сделать определенного вывода об участии автомобиля в инциденте. Как должен отнестись, например, следователь или судья к экспертному заключению, в котором содержится обстоятельный перечень полученных результатов, но отсутствует мнение об их доказательной ценности? «Из одежды, присланной на исследование, — читаем строки заключения, — изъяли и зафиксировали образец лакокрасочного покрытия. По числу слоев, их последовательности, цвету, морфологии и химическому составу этот кусочек однороден с образцом, взятым с правой стороны переднего крыла, с места, обозначенного на фото стрелкой». Остается только гадать, утверждает ли автор заключения, что найденный на одежде объект происходит из автомобиля, подозреваемого в наезде, или он лишь предполагает такую возможность, хотя не исключает и иное происхождение краски? Для того чтобы составить правильное заключение эксперту-химику необходимо обладать всесторонними знаниями в области криминалистики и давать совершенно ясную оценку полученным результатам химического анализа.

Перед тем как приступить к оценке аналитических результатов, эксперту необходимо выяснить ряд вопросов; прежде всего это касается того, можно ли с помощью использованных методов получить надежные характеристики данного вещества? Если экспертиза проводится апробированными методами, например для анализа наркотиков используются тонкослойная и газовая хроматография, то безусловно получают надежные данные. Когда же привлекается новый метод, к полученным результатам надо относиться осторожнее, потому что в этом случае возможный разброс данных, связанный с особенностями метода, легко принять за неоднородность свойств исследуемых объектов. В гл. 1 этой книги мы уже приводили пример того, как на основе данных, полученных методом нейтронно-активационного анализа, еще новым для 60-х годов, были сделаны скоропалительные выводы и сформулированы сомнительные утверждения.

Если какой-то предмет оставляет заметные следы на месте преступления, он сам теряет какую-то часть своего материала, и эту «потерю» иной раз легко заметить. И, напротив, если при налете на квартиру оконное стекло осталось неповрежденным, то никаких, даже самых мелких

осколков в одежде налетчиков мы не обнаружим. Такими очевидными соображениями должен всегда руководствоваться эксперт, когда он рассматривает возможные способы перемещения вещественных доказательств с одного объекта на другой. Выяснение подобных аспектов подчас помогает найти совершенно неожиданное решение многих запутанных дел. Для иллюстрации опишем конкретный случай из практики.

На экспертизу поступила детская одежда и соскобы лакокрасочного покрытия, сделанные на различных участках кузова грузовой машины с прицепом. К запросу была приложена пояснительная записка, в которой было указано, что на шоссе в бессознательном состоянии был найден семилетний мальчик с тяжелыми травмами. Было сделано предположение о том, что водитель тяжелого транспортного средства совершил наезд, но не оказал помощь и бросил жертву на произвол судьбы. Подозрение пало на шофера грузовика с прицепом, который, согласно отметки в путевом листе, в момент аварии мог как раз находиться вблизи того самого места, где произошло это дорожно-транспортное происшествие. На допросах водитель категорически отрицал факт наезда и утверждал, что он сам отец двух малолетних детей и никогда бы не бросил на произвол судьбы ребенка. Следователь просил эксперта проверить, нет ли на одежде мальчика следов краски с подозреваемой машины. Дело поручили специалисту, который был хорошим химиком, но в вопросах судебной экспертизы разбирался слабо. Он очень добросовестно собрал с одежды микрообъекты и среди них обнаружил следы краски от покрытия грузовой машины. Закончив все необходимые исследования, он сделал вывод о том, что следы краски на детской одежде соответствуют краске, которой покрыт корпус прицепа. Работа была проведена быстро и заключение составлено совершенно четко. Однако когда он передал текст заключения для ознакомления более опытному эксперту, то его ждало разочарование. Заключение вернули на доработку и попросили уточнить рост ребенка и расстояние от земли до места на грузовике, с которого был отобран образец краски. Эксперт принялся за обмеры грузовика и прицепа. Выяснилось, что соскоб был сделан с места, расположенного на уровне головы мальчика и, если бы в момент происшествия мальчик действительно стоял за землей, на его брюках никак бы не остались следы краски с грузовика. Кроме того, на переднем борту прицепа

заметили не очень четкий след детской ноги, обутой в красовки. Первый раз эксперт не смог разобраться во всех обстоятельствах дела и поэтому сделал ошибочное заключение. Осмотр места происшествия помог сделать вполне обоснованное заключение. Оно состояло в следующем.

Наезд произошел на узком мосту через небольшую речку, который был огражден бетонными перилами. Перила были расположены как раз на такой высоте, что сидящий на них ребенок легко мог достать до корпуса грузовика. Не исключено, что он, балуясь, взмахнул ногой, так что нога оказалась в узком пространстве между автомобилем-тягачом и прицепом. Мальчик мог не успеть выдернуть ногу, и тогда он неизбежно оказался бы под колесами грузовика. Специалисты по дорожно-транспортным происшествиям подтвердили, что все эти события должны были разыграться в зоне, которая не просматривается в боковое зеркальце. Столкновение груженной автомашины с легким телом ребенка не могло изменить движение грузовика, и понятно, что водитель не заметил наезда.

Дополнительное расследование обстоятельств происшествия не только внесло ясность, но были получены убедительные доказательства отсутствия состава преступления. Теперь мы видим, что первый вариант экспертного заключения также опирался на достоверные данные, но эксперт сделал преждевременные выводы без учета всех обстоятельств происшествия.

К этой истории можно добавить еще несколько строк. В течение нескольких недель жизнь мальчика буквально висела на волоске, и только благодаря самоотверженности врачей он остался жив. Когда ему стало значительно легче, он сообщил интересные подробности о случае на мосту. Дело происходило так. Он забрался на перила и разглядывал проезжающие мимо машины. Как раз в этот день у него было грустное настроение, и, дождавшись, когда мимо него проезжал грузовик, он, словно бы желая выместить на нем всю свою злость, пнул его ногой. Дальнейшее хорошо известно читателю из приведенного выше изложения экспертного заключения.

\* \* \*

Эта книга началась и заканчивается двумя разными примерами. Правда, их объединяет сходная развязка: в обоих случаях благодаря усилиям экспертов была доказана невинность подозреваемых в преступлении. Читатель, вероятно, сам поймет, почему мы в начале и в конце книги привели такие примеры. В своей повседневной работе эксперт непрерывно сталкивается с самыми темными сторонами человеческого характера: злостью, безответственностью, жадной наживы и т. д. И поэтому он испытывает чувство глубокого удовлетворения, когда ему удастся снять несправедливые подозрения и вернуть обществу честного человека.



## Литература

Периодические издания: Magyar Rendőr, Belügyi Szemle; Journal of Forensic Sciences, Analytical Chemistry, Журнал аналитической химии.

Гросс Г. Руководство для следователей как система криминалистики. С.-П., Н. К. Мартынов, 1908.

Торвальд Ю. Век криминалистики. М.: Прогресс, 1984.

Maehly A., Strömberg L., Chemical Criminalistics. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1981.

Szabadváry Ferenc, Az analitikai, kémia módszereinek kialakulása, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.

## Дополнительная литература \*

Крылов И. Ф. В мире криминалистики.—Л.: ЛГУ, 1980.

Поль К.-Д. Естественно-научная криминалистика.—М.: Юрид. лит., 1985.

Кузьмин Н. М. Аналитическая химия в криминалистике,—Журнал аналитической химии, 1988, т. 36, в. 1, с. 5—8.

Руководство по аналитической химии: Пер. с нем.—М.: Мир, 1975.

Соболев Р. Н. Федоровский метод с основами кристаллооптики.—М.: МГУ, 1981.

Гольберг К. А., Виздергауз М. С. Курс газовой хроматографии.—М.: Химия, 1974.

Гросс Г. Руководство к расследованию преступлений: Пер. с нем.—М.: Изд-во НКВД РСФСР, 1930.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии.: В 2 т.: Пер. с англ.—М.: Мир, 1979.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: В 2 кн.: Пер. с англ.—М.: Химия, 1978.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ: Пер. с англ.—М.: Мир, 1978.

Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия: Пер. с англ.—М.: Химия, 1978.

\* Представлена И. В. Мишиным.

## Оглавление

Предисловие редактора к русскому изданию	5
Предисловие	7
<b>1. От испытаний огнем до аналитических методик</b>	9
1.1. Первые фальшивомонетчики	11
1.2. Алхимики	15
1.3. Порошок для наследников	18
1.4. Три этапа развития аналитической химии	28
1.5. Волосы Наполеона	31
1.6. Эксперт приступает к работе	40
<b>2. В поле зрения — невидимое</b>	45
2.1. Немые «свидетели» начинают давать «показания»	52
2.2. Разноцветные «свидетели»	69
2.3. Показания «дают» волокна	90
2.4. Цепкая «память» вольфрамовой нити	107
<b>3. Как разделяют смеси</b>	112
3.1. Молекулы замедляют ход	116
3.2. Второе рождение хроматографии	121
3.3. «Золотой век» хроматографии	139
3.3.1. Как отыскать в толпе знакомое лицо?	146
3.3.2. Там, где хроматография незаменима	157
3.4. В союзе с другими аналитическими методами	171
<b>4. Радуга на экране компьютера</b>	183
4.1. Атомы	185
4.1.1. Излучение атомов выводит на след похитителей	190
4.1.2. Когда атомы поглощают	200
4.2. Молекулы	206
4.2.1. Электроны в молекуле	211
4.2.2. Взгляд на молекулу изнутри	221



4.2.3. О чем могут рассказать спектры?	228
4.2.4. Следы таинственной смерти	232
<b>5. Тайну раскрывают примеси</b>	239
5.1. Что такое чистое вещество?	241
5.2. Перед экспертом прозрачный осколок...	246
<b>6. Следователь и эксперт: вопросы и ответы</b>	269
6.1. Как же происходит раскрытие преступлений?	276
6.2. Знакомыми маршрутами	278
6.3. Ответы	293
<b>Литература</b>	298

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
выпускает в свет с 1988 года  
книгу по химии

НАКАМОТО К. ИК-СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ ИХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СО-  
ЕДИНЕНИЙ

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги,  
ее оформлении, качестве перевода и  
другие просим присылать по адресу:  
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Риж-  
ский пер., д. 2, издательство «Мир».

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
выпускает в свет в 1991 году  
книги по химии

НАКАМОТО К. ИК-СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ КР  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СО-  
ЕДИНЕНИЙ: Пер. с англ.—33 л., 5 р. 15 к.

Монография японского ученого является четвертым изданием переведенной на русский язык книги «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений» (М.: Мир, 1966). Первое издание быстро завоевало популярность и стало настольной книгой химиков и спектроскопистов во многих лабораториях. Четвертое издание полностью переработано (сохранен только общий подход к изложению материала). В нем содержатся расширенные теоретические разделы и подробнейший справочный материал не только по ИК-спектрам, но и по спектрам комбинационного рассеяния (КР) неорганических и комплексных соединений. В монографию вошли данные, полученные с помощью новых методов — лазерной спектроскопии спонтанного и резонансного комбинационного рассеяния и инфракрасной фурье-спектроскопии, в частности для ранее труднодоступной низкочастотной области спектров. Кроме того, она включает данные по исследованию веществ в матрицах инертных газов при низких температурах, неорганических веществ в газовой фазе и др.

Книга является одновременно учебником и справочником, который должен быть у каждого химика.

Для научных работников, преподавателей и студентов химических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

Научно-популярное издание

Ласло Лейстнер, Пирошка Буйташ

ХИМИЯ В КРИМИНАЛИСТИКЕ

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов  
Зам. зав. редакцией Н. А. Козырева  
Ст. научный редактор Т. И. Почкаева  
Младший редактор И. С. Ермилова  
Художник Ю. С. Урманчиев  
Художественный редактор М. Н. Кузьмина  
Технический редактор З. И. Резник  
Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 7047

Сдано в набор 16.10.89. Подписано к печати  
21.08.90. Формат 84 × 108/32. Бумага офсетная  
№ 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем  
4,75 бум. л. Усл. печ. л. 15,96. Усл. кр.-отт.  
42,32. Уч.-изд. л. 15,49. Изд. № 3/6551. Тираж  
100 000 экз. Зак. 1328. Цена 2 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Моск-  
ва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Можайский полиграфкомбинат В/О «Совэк-  
спорткнига» Государственного комитета СССР  
по печати. г. Можайск, ул. Мира, 93.

А что если сравнить шасси, найденное на садовом участке, с остатками автомашины, брошенными на мусорной свалке? По форме разреза, отделявшего друг от друга семь различных узлов автомашины, было ясно, что обе части когда-то составляли единое целое. Анализ, выполненный с помощью атомно-эмиссионного спектрометра, показал, что составы натеков расплава по обе стороны разреза совпадают. Так результаты экспертизы поставили под сомнение правильность показаний владельца садового участка, заподозренного в краже автомобиля, который вскоре и сам признался, что снял шасси с угнанной автомашины. Первый член преступной банды похитителей был разоблачен, а позднее он выдал и остальных своих сообщников.



ISBN 5-03-001188-9 (русск.)

ISBN 963-10-6542 (венг.)