

УДК 343.98

Д. М. Зайцев
заступник завідувача відділу

В. В. Приступа
старший науковий співробітник

*Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України*

МОЖЛИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ З РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИМ ЕНЕРГОДИСПЕРСІЙНИМ МІКРОАНАЛІЗОМ В СУДОВІЙ ЕКСПЕРТИЗИ

Визначення та порівняння елементного складу мікрочасток різноманітного походження зазвичай є одним із обов'язкових дослідницьких етапів у багатьох напрямках судової експертизи матеріалів, речовин та виробів.

Із огляду на незначну кількість речовини в мікрооб'єктах та необхідність їх принаймні часткового збереження для подальших досліджень застосування для цієї мети широко поширених методів атомної емісійної, абсорбційної, рентгенофлуоресцентної спектроскопії часто виявляється неефективним або недоцільним.

Вивчення досвіду фізико-хімічних лабораторій провідних світових науково-дослідних установ судової експертизи засвідчує, що оптимальним способом дослідження мікрооб'єктів є скануюча електронна мікроскопія з рентгенофлуоресцентним мікроаналізом (SEM-ЕДС).

Розглянуто можливості застосування SEM-ЕДС в експертному дослідженні мікрооб'єктів на низці практичних прикладів (продукти пострілу, тонери пристроїв для друку, неорганічні люмінофори, вставки в ювелірних виробах).

Наведені методичні підходи можуть бути адаптовані для дослідження елементного складу практично будь-яких мікрочасток, що містять неорганічні компоненти.

Ключові слова: *електронний мікроскоп, SEM-ЕДС, мікрооб'єкти.*

З огляду на постійне удосконалення технічного забезпечення державних спеціалізованих установ судової експертизи в багатьох випадках виникає необхідність вдосконалення науково-методичного забезпечення судово-експертної діяльності для забезпечення відповідності методичної бази дослідницькому потенціалу сучасного лабораторно-приладового устаткування.

Застосування аналітичних систем скануючої (растрової) електронної мікроскопії в комплексі з рентгенофлуоресцентним енергодисперсійним мікроаналізом (SEM-EDS, СЕМ-ЕДС) є традиційним інструментом діагностичних та ідентифікаційних досліджень мікрослідів та мікрочасток різноманітного походження в діяльності всіх провідних світових судово-експертних установ. Разом із тим, в Україні через відсутність відповідної техніки вказаний напрям до останнього часу не мав об'єктивних можливостей для розвитку та поглиблення можливостей його використання в судовій експертизі матеріалів та речовин.

Впроваджені у судово-експертну практику України методики дослідження об'єктів судової експертизи матеріалів, речовин та виробів методами оптичної мікроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу дозволяють працювати з об'єктами мікронного (для оптичної мікроскопії) та міліметрового розміру (для РФА), що не дозволяє досліджувати морфологію та елементний склад частинок субмікронного рівня. Проте частинки таких розмірів за свідченням світової практики криміналістики мають надважливе значення при встановленні фактів застосування зброї, вибухових речовин, дослідженні документів, полімерних матеріалів, фарб та інших об'єктів.

Також слід зазначити, що застосування комбінованого методу SEM-EDS на сьогодні є всесвітньо визнаним методом дослідження з метою встановлення причетності підозрюваної особи до вчинення злочинів, пов'язаних із застосуванням вогнепальної зброї – насамперед проведення саме пострілів.

Нами проведено часткову апробацію методів дослідження окремих об'єктів криміналістичної експертизи із застосуванням методу SEM-EDS. Апробації підлягали впроваджені в міжнародну практику методики дослідження продуктів пострілу [1, 2, 3], тонерів для електрографічних друкуючих пристроїв [4, 5,6] дослідження неорганічних люмінофорів на основі методики [7], а також дослідження ювелірних виробів складної конструкції, що включають в себе металеві деталі, виготовлені з різних сплавів та містять неметалеві вставки [8].

Дослідження продуктів пострілу.

Відомо, що частинки продуктів пострілу з вогнепальної зброї (Gunshot residue, далі – GSR) утворюються в результаті швидкого охолодження порохових газів і твердих частинок, що походять з частково згорілих компонентів пороху та капсульного складу, а також від металевих компонентів боєприпасів та вогнепальної зброї.

До об'єктів дослідження методом SEM-EDS можна віднести залишки, утворені в результаті вибухової реакції капсульного складу;

матеріал, отриманий кулею, оболонкою кулі або покриттям матеріал, що відділяється від гільзи, чашки капсуля та інших компонентів патрону. Також слід враховувати, що існують матеріали, які походять з внутрішньої частини патронника вогнепальної зброї, включаючи залишки від попередніх пострілів та сторонніх матеріалів, таких як окислювання металів /корозії, забруднювачів.

При застосуванні методу SEM-EDS вважаємо, що основним джерелом частинок, використовуваних для ідентифікації GSR у міжнародній експертній практиці є елементи, які входять до складу капсульного складу з урахуванням того, що існує кілька класів ініціюючих вибухових речовин капсульного складу (primer – праймерів), і в кожному класі існує варіація композиції. Сфероїдальні частинки GSR утворюються з розмірами від субмікронного рівня до кількох сотень мікрометрів (мкм) у діаметрі. Зовнішній вигляд частинок, що отриманий в лабораторії Інституту, наведено на рис. 1, 2 та 3.

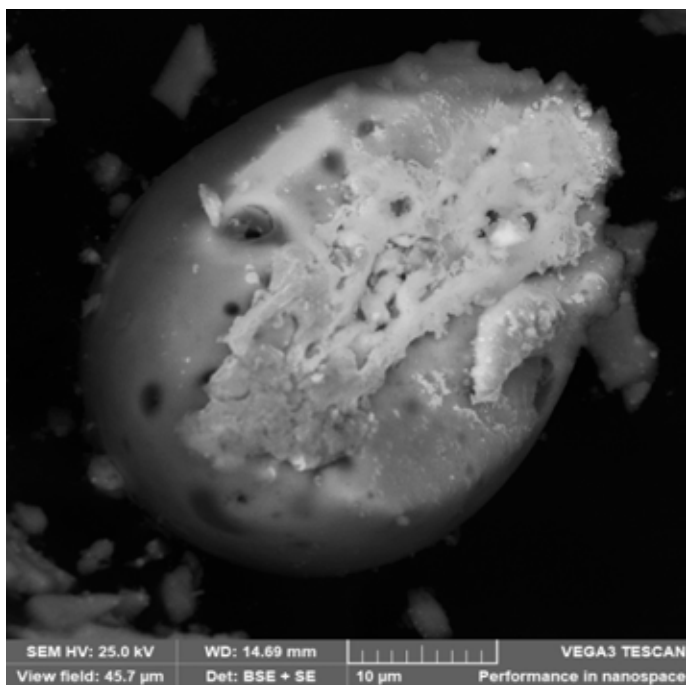


Рис. 1. Зовнішній вигляд частинки GSR розмірами понад 30 з відображенням впливу високих температур

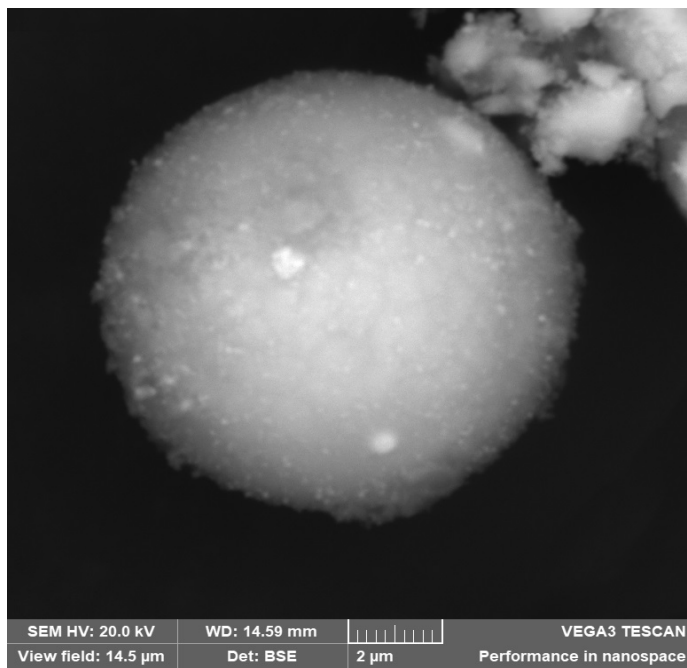


Рис. 2. Зовнішній вигляд сферичної частинки GSR діаметром ок. 10 мкм.

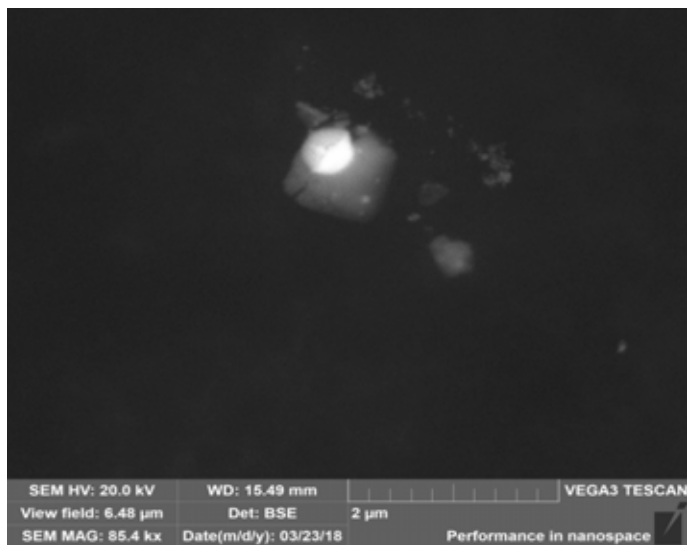


Рис. 3. Зовнішній вигляд сферичної частинки GSR діаметром менше 1 мкм.

З метою встановлення елементного складу частинок та їх віднесення саме до продуктів пострілу застосований метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу.

Встановлено, що досліджувані частинки мають у своєму складі свинець, сурму та барій, а частинки на рис. 1 та 2 також мідь та алюміній, що може бути пояснено впливом корпусу та захисної мембрани капсуля. Спектр РФА частинки рис 1 наведено на рис. 4.

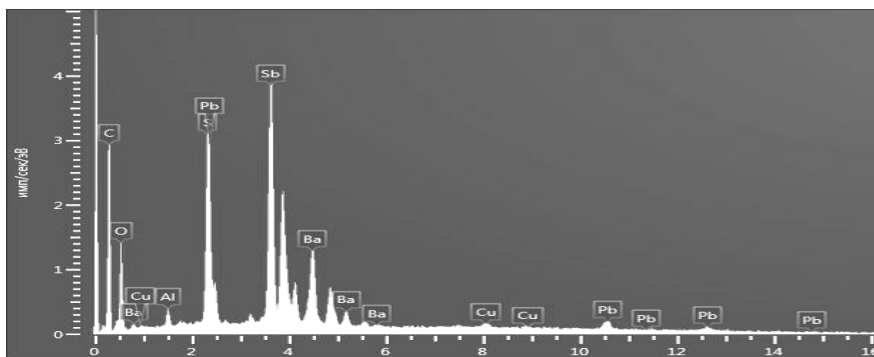


Рис. 4. Спектрограма частинки GSR діаметром 30 мкм.

Подальшу роботу з впровадження методу СЕМ-РФА в експертну практику доцільно реалізувати за кілька етапів:

- Адаптація (переклад) та легалізація міжнародної методики;
- Легалізація стандарту ASTM E1588 – 17 «Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry»
- Проведення НДР щодо адаптації методик SWGGSR або ENFSI Firearms/GSR EWG
- Валідація методики із застосуванням стандартних зразків;
- Участь в профільному міжлабораторному тестуванні в рамках ENFSI.

Дослідження тонерів.

Тонери для лазерних принтерів складаються з багатьох компонентів, що забезпечують відповідні технічні властивості. Загальний склад тонерів може бути проілюстрований зображенням на рис. 4.

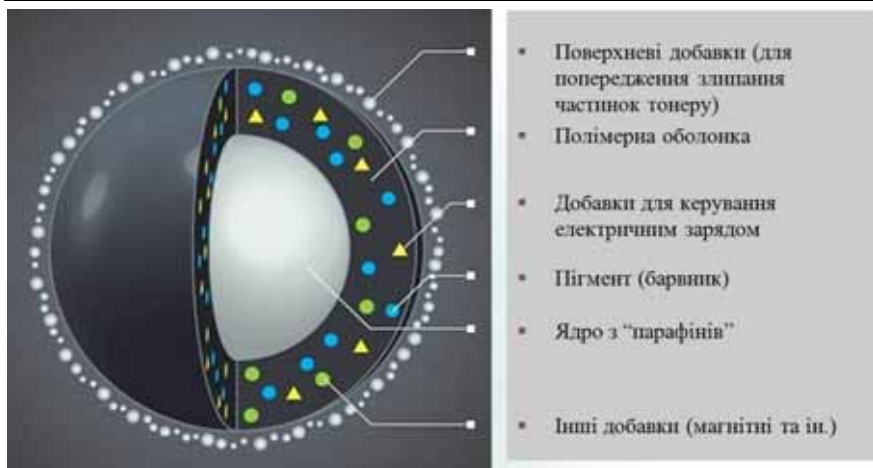


Рис. 4. Загальний склад тонерів.

Вміст окремих компонентів у тонерах наведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад тонерів.

Компонент	Монохромний (чорний)		Кольоровий
	Двокомпонентний монокомпонентний немагнітний тонер	Монокомпонентний магнітний тонер	Двокомпонентний монокомпонентний немагнітний тонер
Полімер	70–90 %	40–65%	85–95%
Магнетит	0–15%	30–50%	0%
Барвник/пігмент	0–6%	0–6%	1–8%
Модифікатор	0–4%	0–6%	0–2%
Зарядрегулююча добавка	0–4%	0–4%	0–2%
Поверхнево-активні речовини	0,1–3,0%	0,1–3,0%	0,1–4,0%

Нами було досліджено кілька зразків тонерів для монохромного та кольорового друку з метою вивчення можливостей наявного обладнання для вивчення їх морфологічних ознак та елементного складу.

На рис. 5 та 6 наведено зовнішній вигляд частинок магнітного та немагнітного тонеру в режимі комбінації детекторів SE-BSE.

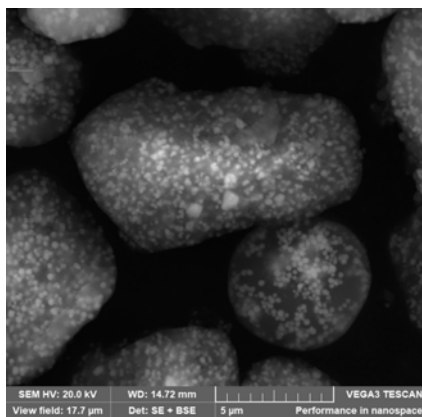


Рис. 5. Зовнішній вигляд частинок магнітного тонеру.

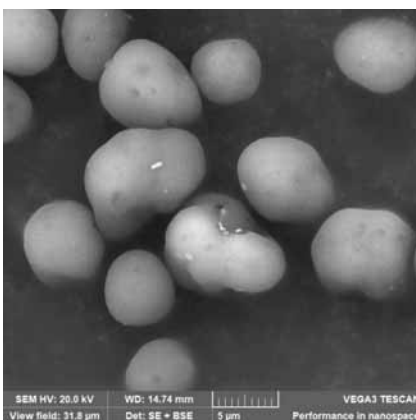


Рис. 6. Зовнішній вигляд частинок немагнітного тонеру.

При вивченні складу магнітного тонеру підтверджено, що основою мінеральної частини є сполуки заліза, також виявлено наявність сполук кремнію та алюмінію, спектрограма наведена на рис. 7. Для других зразків тонеру вивлені мідь, сірка.

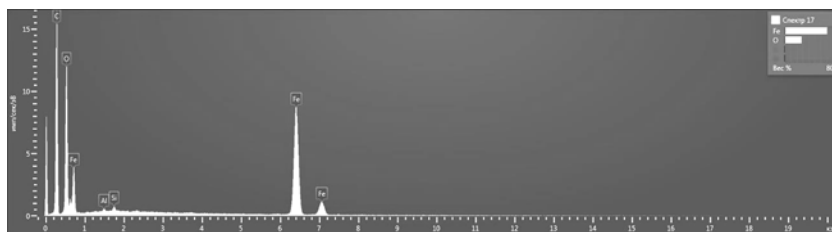


Рис. 7 Спектрограма магнітного тонеру.

Для немагнітних тонерів виявлені сполуки кремнію, алюмінію, титану, міді тощо. На поверхні немагнітного тонеру встановлена наявність окремих частинок подовженої форми (яскраво-білого кольору на рис. 6). При вивченні складу таких частинок встановлено, що вони мають розміри $1 \times 0,3$ мкм та мають склад на основі сполук титану (рис. 8 та 9).

За результатами проведених досліджень встановлено, що застосування методу SEM-EDS суттєво розширює можливості експертних лабораторій у вивченні загальних та окремих ознак тонерів лазерних принтерів, дозволяє встановлювати елементний

склад не лише частинок тонеру взагалі, а й окремих компонентів на поверхні частино тонера.

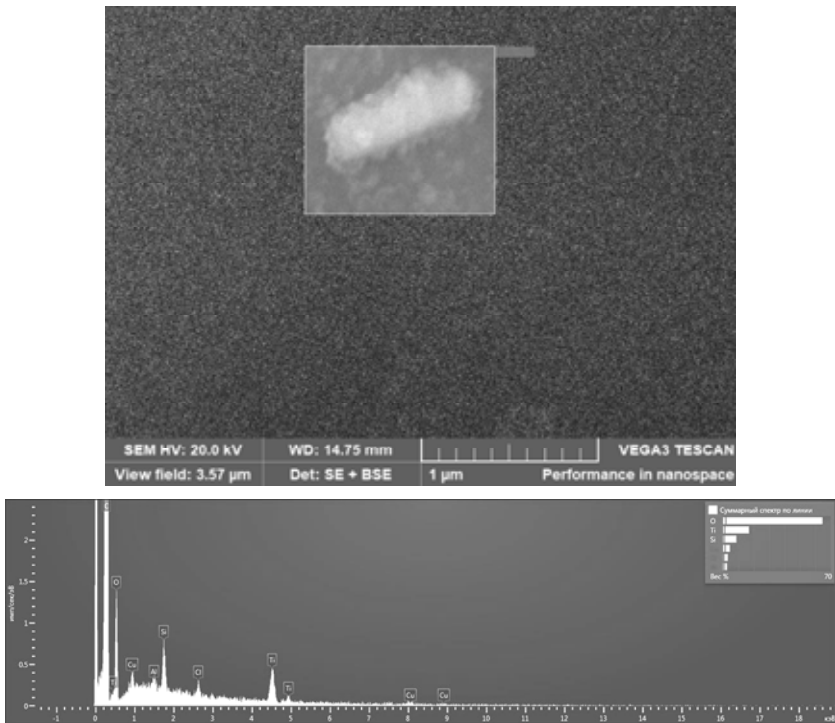


Рис. 7 та 8 зовнішній вигляд та спектрограма частинок на поверхні немагнітного тонеру.

Дослідження неорганічних люмінофорів

При проведенні судових експертиз спеціальних хімічних речовин (СХР) досить часто виникає необхідність дослідження мікрокількостей неорганічних люмінофорів. Ці речовини зазвичай є нерозчинними, внаслідок чого єдиним способом їх ідентифікації та порівняння є елементний аналіз.

Традиційно для цього застосовується рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА), але, враховуючи недостатню чутливість серійних енергодисперсійних рентгенофлуоресцентних спектрометрів до виявлення мікродомішок (~0,001%), досить часто незначна концентрація нашарувань СХР на поверхнях-носіях не дає змоги отримати переконливу ідентифікаційну інформацію про їх склад.

Можливості SEM-EDS у дослідженні неорганічних люмінофорів вивчалися на прикладі сполук, найпоширеніших на сьогодні в

експертній практиці – силікату цинку ($Zn_2[SiO_4]$), активованого марганцем, та оксиду ітрію (Y_2O_3), активованого європієм.

Проведеними дослідженнями показано, що застосування цього методу дає змогу аналізувати СХР на основі неорганічних люмінофорів щонайменше за двома ідентифікаційними ознаками – морфологічними характеристиками (форма, розміри) та елементним складом. Відповідні електронно-мікроскопічні зображення наведені на рис. 8 та 9, рентгенофлуоресцентні спектри – на Рис. 10, 11.

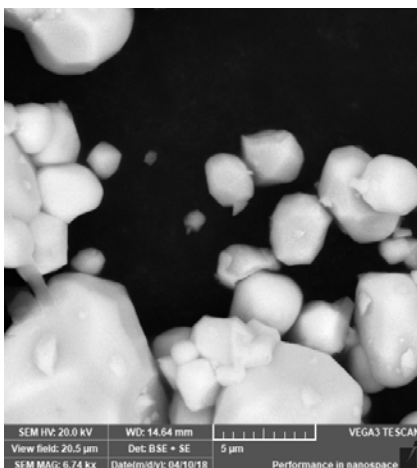
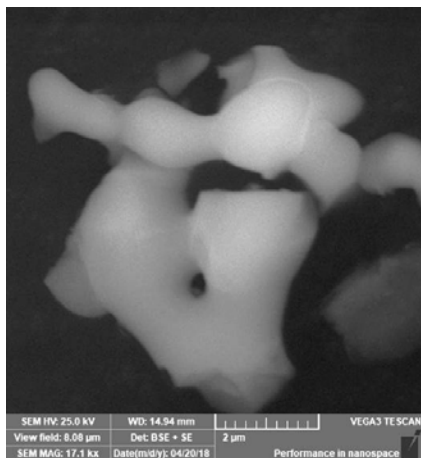


Рис. 8, 9. Зображення мікрочасток люмінофорів $Zn_2[SiO_4]+Mn$ та Y_2O_3+Eu (збільшення $\times 17,1$ тис. та $\times 6,7$ тис., відповідно).

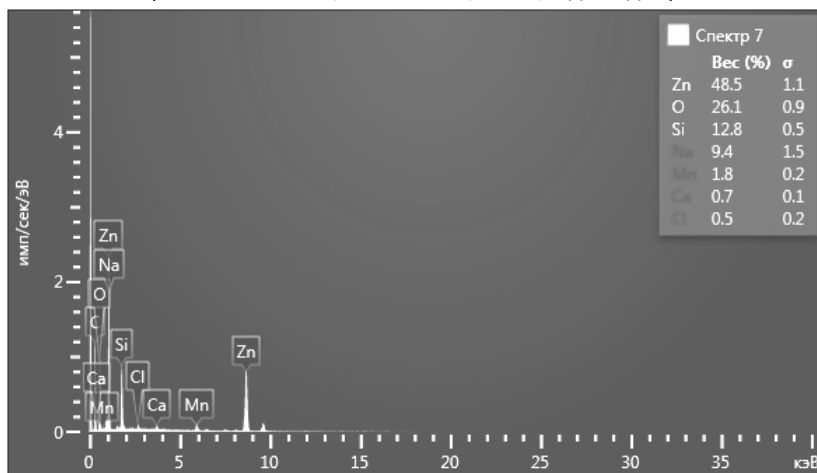


Рис. 10. Спектр люмінофора $Zn_2[SiO_4]+Mn$.

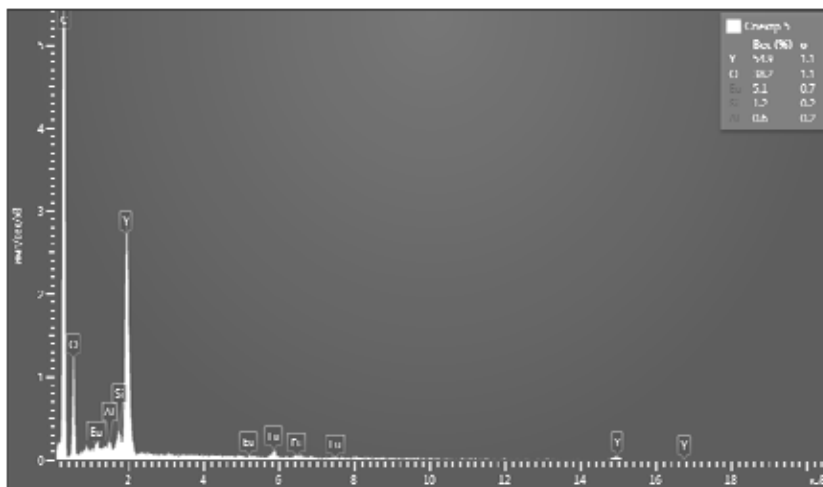


Рис. 11. Спектр люмінофора Y_2O_3+Eu .

Суттєвою перевагою застосування мікроспектрального рентгенофлуоресцентного аналізу є можливість чіткого розрізнення за елементним складом часток власне люмінофора та сторонніх домішок шляхом побудови карт розподілу за елементами. На рис. 12, 13 показані карти розподілу люмінофора Y_2O_3+Eu .

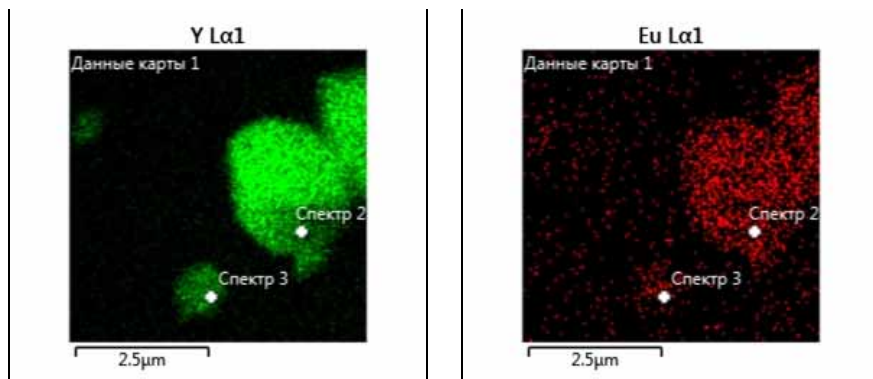


Рис. 12, 13. Карты розподілу ітрію та європію в групі часток люмінофора Y_2O_3+Eu .

Таким чином, проведеними дослідження показано, що використання методу СЕМ-ЕДС є найефективнішим способом дослідження елементного складу мікрокількостей неорганічних

люмінофорів. Мінімальні розміри окремих часток, придатних для отримання доказової інформації, становлять близько 0,5 мкм.

Дослідження ювелірних виробів

В судовій експертизі металів і сплавів одним з найпоширеніших видів об'єктів є ювелірні вироби (прикраси) із дорогоцінних металів складної конструкції. Такі вироби можуть бути виготовлені з комбінованих сплавів золота різних відтінків, мати окремі деталі з інших дорогоцінних металів (платина, паладій, срібло), а також містити вставки дорогоцінних камінців різноманітного забарвлення.

Оскільки, площа опромінення при проведенні дослідження таких виробів методом РФА є суттєво більшою за лінійні розміри їх окремих деталей, отримувані результати відображають інтегральний елементний склад, що не враховує особливості матеріалів виготовлення окремих частин.

Крім того, для РФА в стандартній апаратурній реалізації діапазон реєстрації елементів не поширюється на елементи з атомною масою, легшою за натрій, що унеможливує однозначне встановлення складу вставок дорогоцінного каміння.

Метод СЕМ-ЕДС позбавлений зазначених обмежень, тому забезпечує оптимальні можливості для дослідження таких об'єктів.

Як приклад, було досліджено каблучку з металу жовтого кольору зі вставками різнокольорових камінців. На рис. 14 показано зображення її верхівки в режимі вторинних електронів.

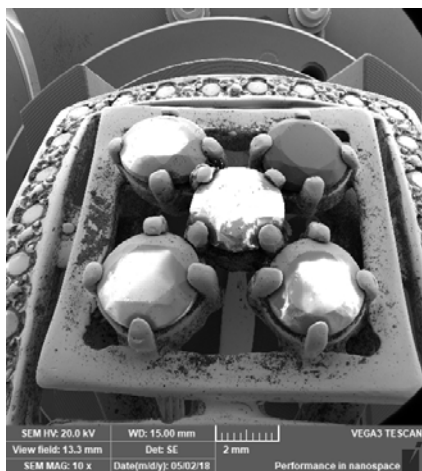


Рис. 14. Електронно-мікроскопічне зображення верхньої частини каблучки.

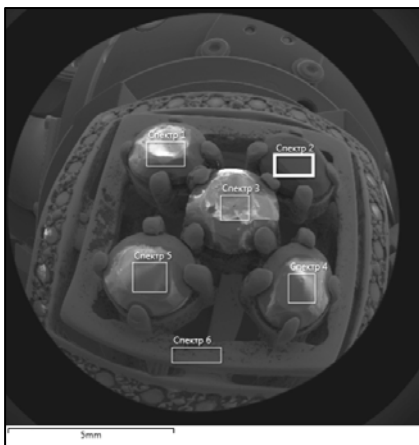


Рис. 15. Локальні ділянки аналізу (камінці та метал оправы).

Методом СЕМ-ЕДС було проаналізовано склад п'яти камінців та металу оправы (див. рис. 15).

За результатами досліджень встановлено, що склад чотирьох із п'яти камінців відповідає кубічному оксиду цирконію, один камінець виготовлений із кварцового скла. Метал оправы є сплавом на основі золота системи Au-Cu-Ag. Отримані спектри зазначених матеріалів зображені на Рис. 16-18.

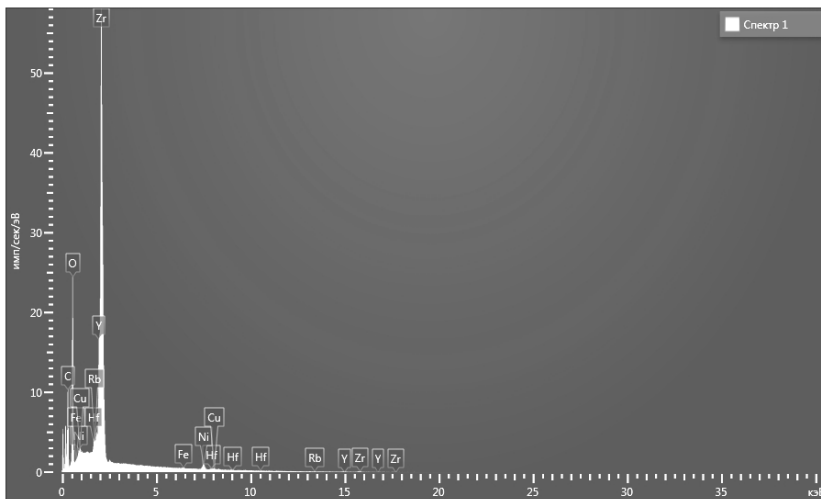


Рис. 16. Спектр камінця з кубічного оксиду цирконію.

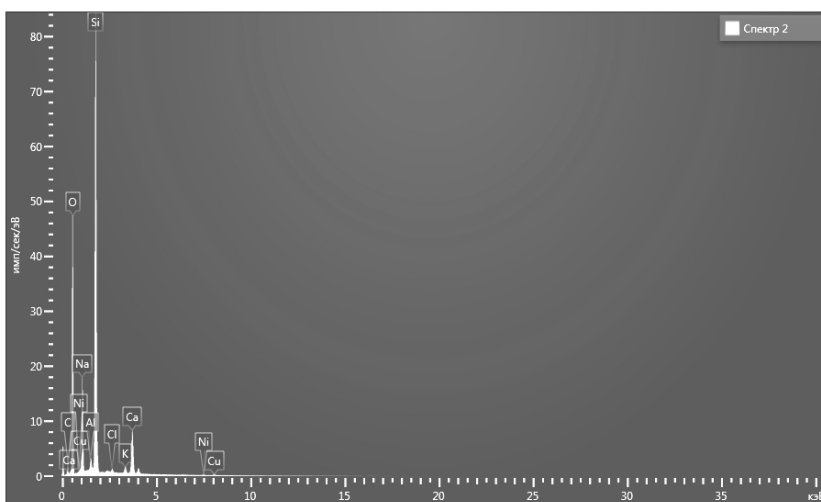


Рис. 17. Спектр камінця з кварцового скла.

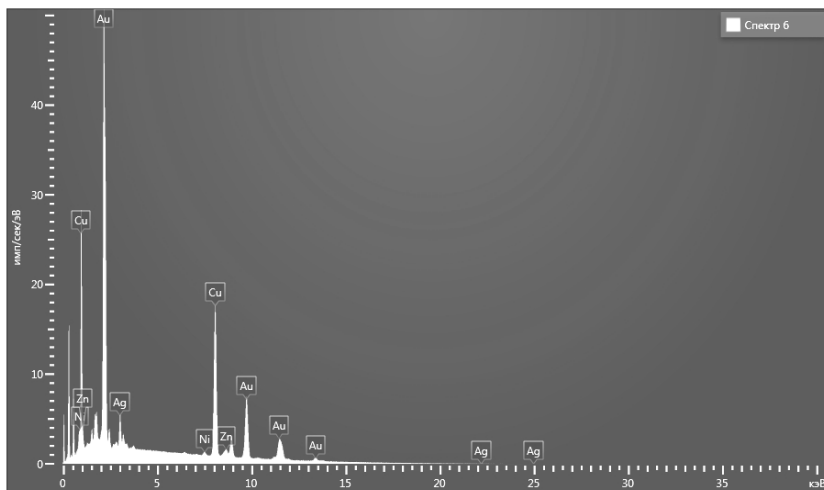


Рис. 18. Спектр металу оправы (сплав системи Au-Cu-Ag).

Перелік посилань

1. *Guide for Primer Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-Ray Spectrometry* 11-29-11
2. *ASTM E1588 – 17 «Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry»*
3. *Best Practice Manual for Chemographic Methods in Gunshot Residue Analysis: ENFSI-BPM-FGR-01. Version 01-november 2015.*
4. Прокопович И. В. Обзор основных физико-химических методов исследования, применяемых для дифференциации тонеров электрографической печати в криминалистике // Судебная экспертиза. Научные публикации 2(40) / НПЦ Гос. комитета суд. экспертиз Респ. Беларусь. Минск.
5. Henson M. L., Jergovich T. A. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/ EDS) for the forensic examination of paints and coatings // Forensic Examination of Glass and Paint / ed. B. Caddy. London, 2001. P. 243–272.
6. Ninomiya T., Nomura S., Taniguchi K. Application of total-reflection x-ray fluorescence spectrometry to elemental toner analysis // J. Jpn. Soc. Colour Mater. 1992. Vol. 65, № 3. P. 176–181.
7. *Методика криміналістичного дослідження спеціальних хімічних речовин* / ЛНДІСЕ, ОНДІСЕ, ДНДЕКЦ, 2006. (Реєстр методик провед. суд. експертиз; 8.11.39).
8. Назимок М. М., Шликов О. К., Супрінович О. С. Довідник експерта з дорожніх металів / Держ. пробір. служба України. Київ, 2012. 566 с.

**ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ С РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫМ МИКРОАНАЛИЗОМ В СУДОВОЙ
ЭКСПЕРТИЗЕ**

**Д. Н. Зайцев
В. В. Приступа**

Определение и сравнение элементного состава микрочастиц разнообразного происхождения обычно является одним из обязательных исследовательских этапов во многих направлениях судебной экспертизы материалов, веществ и изделий.

Учитывая незначительное количество вещества в микрообъектах и необходимость их хотя бы частичного сохранения для дальнейших исследований, использование для этой цели широко распространенных методов атомной эмиссионной, абсорбционной, рентгенофлуоресцентной спектроскопии частично является неэффективным или нецелесообразным.

Изучение опыта физико-химических лабораторий ведущих мировых научно-исследовательских учреждений судебной экспертизы свидетельствует, что оптимальным способом исследования микрообъектов является сканирующая электронная микроскопия с рентгенофлуоресцентным микроанализом (СЕМ-ЕДС).

Рассмотрена возможность использования СЕМ-ЕДС в экспертном исследовании микрообъектов на практических примерах (продукты выстрела, тонеры печатающих приборов, неорганические люминофоры, вставки в ювелирных изделиях).

Приведенные методические подходы могут быть адаптированы для исследования элементного состава практически любых микрочастиц, которые содержат неорганические компоненты.

**POSSIBILITIES AND PROSPECTS OF USING ELECTRON MICROSCOPY
WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE MICROANALYSIS IN
FORENSIC EXAMINATIONS**

**D. Zaitsev
V. Prystupa**

The definition and comparison of the elemental composition of micro-particles of various origins is usually one of the mandatory research stages in many areas of forensic examination of materials, substances and products.

Taking into account the small amount of substance in micro-particles and the need for them to at least partially preserve the widely used methods of atomic emission, absorption, X-ray fluorescence spectroscopy for further studies, it often turns out to be ineffective or inappropriate.

The study of the experience of the physicochemical laboratories of the world's leading research institutes forensic expertise confirms that the best way to study microscopic particles is to scan electron microscopy with X-ray fluorescence microanalysis (SEM-EDS).

The possibilities of using SEM-EDS in expert research of micro-particles on a number of practical examples (shot products, toners of printing devices, inorganic phosphors, inserts in jewelry) are considered as well.

These methodological approaches can be adapted to study the elemental composition of almost for any micro-particles containing inorganic components.

УДК 343.98

О. А. Сич
кандидат хімічних наук,
головний судовий експерт

Т. М. Кот
провідний судовий експерт

*Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України*

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КАРБОКСИЛАТНИХ АНТИФРИЗІВ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Розглянуто застосування методу інфрачервоної спектроскопії для ідентифікації карбоксилатних антифризів. Встановлено, що спектральна характеристика упарених до сухого залишку карбоксилатних антифризів має інтенсивну смугу поглинання при $\sim 1572 \text{ см}^{-1}$, яка відсутня у антифризів з неорганічними присадками. Встановлена ознака дозволяє диференціювати антифризи за видовою приналежністю.

Ключові слова: антифриз, спектроскопія, інфрачервона, метод, карбоксилатн, ідентифікація.

Охолоджуюча рідина є однією з головних функціональних рідин для автотранспорту, разом з моторними оливами, гальмівними рідинами та паливом. Від правильного вибору охолоджуючої рідини та її якості залежить надійність і безвідмовність роботи рідинної системи охолодження двигунів внутрішнього згоряння [1].

Для охолодження двигунів внутрішнього згоряння використовують різні рідини. В теплу пору року, коли температура повітря вище 0°C , найкращою охолоджуючою рідиною є вода. При температурах нижче 0°C використовуються рідини з низькою температурою замерзання.

Низькозамерзаючі охолоджуючі рідини – антифризи готують змішуванням води з одним або декількома компонентами, які мають здатність понижати температуру замерзання розчину. Кращими низькозамерзаючими охолоджуючими рідинами є суміші води з гліколями-етиленгліколем і пропіленгліколем.