

УДК 543.421

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗДЫМНЫХ ПОРОХОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, СУРЬМЫ, СВИНЦА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С НЕПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

В.И.Казимиров, А.Д.Зорин, В.Ф.Занозина
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
химический факультет
603600, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.
adzorin@mail.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2004 г.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения определено содержание меди, сурьмы, свинца в порохах различных марок и источников происхождения. Показано, что медьсодержащий материал гильзы и пули не является единственной причиной наличия меди в пороховом заряде боеприпасов к стрелковому оружию. Обнаружение следов меди в продуктах выстрела не является основанием для категорического вывода о том, что выстрел был произведен пулей, имеющей оболочку из медьсодержащего сплава.

Казимиров Владимир Иосифович – аспирант кафедры аналитической химии, зав. отделом физико-химических исследований Приволжского РЦСЭ.

Зорин Аркадий Данилович - профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского госуниверситета им. Н.И.Лобачевского, лауреат государственной премии, академик Международной академии наук Высшей школы, заслуженный деятель науки и техники.

Область научных интересов: получение и анализ особо чистых веществ, переработка отходов нефтехимической промышленности. Автор более 400 публикаций.

Занозина Валентина Федоровна – кандидат химических наук, зав. лабораторией прикладной химии и экологии ННГУ.

Введение

В криминалистике при исследовании неорганической составляющей продуктов выстрела большое значение имеет обнаружение в области огнестрельного повреждения или на стрелявшем ряду информативных элементов – меди, свинца, олова, сурьмы и бария. Источником меди является материал поверхности оболочечных и полуболочечных, а свинца – свинцовых безоболочечных пуль. Кроме того, на состав продуктов выстрела оказывает влияние тип капсюльного состава. Так называемый оржавляющий капсюльный состав является источником ртути, сурьмы и олова, неоржавляющий – свинца, сурьмы, бария. В настоящее время наибольшее распространение получил неоржавляющий тип капсюлей.

Традиционно считается [1], что наличие меди в продуктах выстрела обусловлено материалом поверхности оболочечной пули, т.е. пули, имеющей достаточно прочный корпус из медьсодержащего сплава. Однако в печати имеются публикации отечественных и зарубежных [2] исследователей, в которых сообщается о наличии

следов меди в составе порохов. Присутствие меди в порохе может сильно осложнить определение типа пули (оболочечная / необолочечная) по составу продуктов выстрела. В связи с этим целью данной работы ставилось исследование порохов различного происхождения на присутствие в них меди, сурьмы, свинца.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 с непламенной атомизацией пробы и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения производства НПО АП «Люмэкс» г. С.-Петербург [3]. Условия работы прибора приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия работы МГА-915 при определении меди, сурьмы, свинца*

Наименование параметра	Режимы работы при определении меди, сурьмы, свинца		
	Определение Cu	Определение Sb	Определение Pb
Резонансная линия	324,8 нм	231,2 нм	283,3 нм
Режим сушки пробы	90 °С /30 с	90 °С /30 с	90 °С /30 с
Температура и продолжительность атомизации	2000 °С /1,5 с	1600 °С /1,5 с	1400 °С /1,5 с
Температура и продолжительность отжига кюветы	2200 °С /1,5 с	1800 °С /1,5 с	1600 °С /1,5 с

* Условия рекомендованы изготовителем прибора и оптимизированы при пуско-наладке.
Расход аргона через кювету во время сушки пробы 0,25л/мин

Содержание элементов в порохах определяли методом градуировочного графика. Калибровку прибора проводили по методике рекомендованной заводом-изготовителем. Предварительно перед приготовлением градуировочных растворов и пробоподготовкой проводилось тестирование (с помощью ААС МГА-915) используемых реактивов (ацетона, воды, азотной кислоты) на наличие определяемых элементов.

Для построения градуировочных графиков из государственных стандартных образцов (ГСО) (производитель – ОАО «Уральский завод химических реактивов») готовили исходные растворы меди, сурьмы, свинца с концентрацией 10 мг/л. Для их приготовления ГСО меди и свинца разбавляли 2 %-ной HNO_3 , а сурьмы – 5 %-ной HNO_3 класса ОСЧ. Непосредственно перед построением градуировочного графика готовили рабочие стандартные растворы, содержащие Cu – 20 мкг/мкл, Sb – 50 мкг/мкл, Pb – 20 мкг/мкл, путем разбавления исходного раствора 2 %-ной или 5 %-ной HNO_3 соответственно. Градуировочный график по определяемому элементу строили непосредственно перед анализом по серии стандартных растворов в координатах: масса введенного в кювету элемента (мг) – величина аналитического сигнала (у.е.)

Для подготовки пробы небольшую навеску пороха (0,01-0,03 г) растворяли в 3мл ацетона при перемешивании на ультразвуковой бане в герметично закупоренной вials. Полученный исходный раствор использовали для анализа. В случае если

величина аналитического сигнала выходила за пределы линейного участка градуировочного графика, аликвоту исходного раствора разбавляли ацетоном в 100 раз и анализировали снова. Объем вводимой пробы составлял от 10 до 80 мкл. За результат анализа пробы принимали величину среднего арифметического из 5 параллельных измерений. Элементы в образцах определяли в порядке уменьшения их температуры атомизации: сначала медь, далее сурьма и в заключение свинец. Это делалось для того, чтобы избежать накопления в кювете более труднотлетучих элементов при анализе легколетучих.

Исследованию были подвергнуты четырнадцать образцов различных порохов: охотничьих (№№ 1 – 3; 13, 14), приобретенных в розничной торговой сети и извлеченных из патронов к стрелковому оружию (№№ 4 – 10). Патроны были изъяты у преступников и предоставлялись для исследования органами милиции. Так же были исследованы пороха из патронов к строительно-монтажным пистолетам (образцы № 11 и № 12) по причине их использования в самодельных стреляющих устройствах. Последние достаточно часто встречаются в криминалистической практике.

Извлечение пороха из патронов осуществлялось путем выпрессовки пули без применения режущих инструментов таким образом, чтобы исключить попадание микрочастиц материала пули или гильзы в пороховой заряд. Краткая информация об образцах приведена в табл. 2.

Таблица 2

Краткая информация об исследованных образцах

№	Источник происхождения пороха (марка)	Маркировка гильзы	Материал внутренней поверхности гильзы	Материал донной поверхности пули	Внешний вид пороха
1	«Сунар» охотничий*	-	-	-	Черные цилиндрические зерна
2	«Сунар» охотничий*	-	-	-	Зеленые цилиндрические зерна
3	«Сокол» охотничий*	-	-	-	Зеленые квадратные чешуйки
4	Револьверный патрон калибр 7,62 мм	38** - 71	латунь	Свинец Медь	Черные цилиндрические зерна
5	Пистолетный патрон калибр 9 мм	38 - 77	медь	Свинец Медь	Зеленые цилиндрические зерна
6	Пистолетный патрон (МПЦ или 7Н7) калибр 5,45 мм	нет	латунь	Свинец Медь	Зеленые сферические зерна
7	Автоматный патрон (трассирующий) калибр 5,45 мм	3 - 79	железо	Медь Трассирующий состав	Черные сферические зерна
8	Автоматный патрон (боевой) калибр 5,45 мм	Нет данных	железо	Свинец Медь	Зеленые цилиндрические зерна
9	Автоматный патрон (холостой) калибр 5,45 мм	Нет данных	железо	Полимер	Зеленые цилиндрические зерна
10	Спортивный патрон кольцевого воспламенения калибр 5,6 мм	V	латунь	Свинец	Желто-зеленые сферические зерна
11	Патрон для строительномонтажных пистолетов 19 x 6,8 мм (группа В-7)	Красная окраска головной части гильзы	железо	-	Черные сферические зерна
12	Патрон для строительномонтажных пистолетов 22 x 6,8 мм (группа Д-4)	Красная окраска головной части гильзы	железо	-	Серебристые сферические зерна
13	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г.Рошаль Моск.обл. партия №21	-	-	-	Зеленые квадратные чешуйки
14	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г.Рошаль Моск.обл. партия №159	-	-	-	Зеленые и черные квадратные чешуйки

* Данные об источнике происхождения отсутствуют.

** На шляпке гильзы выштампованы две цифры, из которых верхняя обозначает номер завода - изготовителя, а нижняя - год изготовления.

Результаты анализа образцов и доверительные интервалы приведены в табл. 3. Величина случайной относительной погрешности анализа (при доверительной вероятности 95 %) не превышала 12 % от среднего значения.

Таблица 3

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

№	Источник происхождения пороха (марка)	Содержание Cu (мкг/г)	Содержание Sb (мкг/г)	Содержание Pb (мкг/г)
1	«Сунар» охотничий	6,4 ± 0,4	Менее 0,01**	0,9 ± 0,1
2	«Сунар» охотничий	5,1 ± 0,1	Менее 0,01	0,7 ± 0,06
3	«Сокол» охотничий	4,6 ± 0,2	Менее 0,01	1,2 ± 0,08
4	Револьверный патрон кал. 7,62 мм	36,6 ± 1,8	Менее 0,01	2,3 ± 0,3
5	Пистолетный патрон кал. 9 мм	39,0 ± 1,2	3,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2
6	Пистолетный патрон (МПЦ или 7Н7) кал. 5,45 мм	5,8 ± 0,1	Менее 0,01	495,7 ± 64,4
7	Автоматный патрон (трассирующий) кал. 5,45 мм	2,2 ± 0,2	Менее 0,01	4,4 ± 0,5
8	Автоматный патрон (боевой) кал. 5,45 мм	5,0 ± 0,4	Менее 0,01	0,8 ± 0,1
9	Автоматный патрон (холостой) кал. 5,45 мм	3,9 ± 0,2	Менее 0,01	0,5 ± 0,06
10	Спортивный патрон кольцевого воспламенения кал. 5,6 мм	5,7 ± 0,2	Менее 0,01	15,6 ± 1
11	Патрон для строительно-монтажных пистолетов 19 x 6,8 мм (группа В-7)	1,9 ± 0,1	Менее 0,01	4,2 ± 0,07
12	Патрон для строительно-монтажных пистолетов 22 x 6,8 мм (группа Д-4)	1,0 ± 0,1	Менее 0,01	3,4 ± 0,1
13	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г.Рошаль, Моск. обл. партия №21	8,1 ± 0,5	Менее 0,01	0,8 ± 0,05
14	«Сокол» охотничий ГОСТ 22781-77 г. Рошаль, Моск. обл. партия №159	8,0 ± 0,4	Менее 0,01	1,4 ± 0,1

* Доверительные интервалы определены из 5 параллельных измерений.

**Предел обнаружения по сурьме составил 0,01мкг/г (при описанной в статье методике пробоподготовки и анализа).

С целью подтверждения правильности полученных результатов, образцы № 1, 3, 5, 7, 10, 12 были проанализированы в аккредитованном Испытательном лабораторном Центре Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрометре той же модели (МГА-915), что и использованный авторами. Расхождения между результатами анализа указанных образцов в Испытательном Центре и результатами, полученными авторами, не превы-

шали величины случайной погрешности.

Кроме атомно-абсорбционного анализа указанные образцы порохов были исследованы методом диффузионной контактографии [4] по причине его широкой распространенности в криминалистической практике для определения следов металлов на различных объектах. Исследование проводили с целью обнаружения меди следующим образом. Лист отфиксированной фотобумаги смачивали 25 % раствором аммиака и оставляли на 30мин. для набухания желати-

нового слоя. Далее на локальные участки желатинового слоя наносили небольшие количества (0,03-0,05 г) образцов порохов, накрывали листом фильтровальной бумаги, смоченным 25 %-ным раствором аммиака, листом полиэтиленовой пленки и прижимали грузом массой 10 кг. Для равномерного распределения давления под груз подкладывали лист толстого стекла. После выдержки в течение 45 минут полученные контактограммы проявляли насыщенным спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты.

На контактограммах образцов № 4 и № 5 (содержание меди 36,6 и 39,0 мкг/г соответственно) были обнаружены отчетливые контрастные отпечатки темно-зеленого цвета. На других контактограммах для остальных образцов отпечатки отсутствовали, что объясняется низким содержанием в них меди (менее 8,1 мкг/г).

Анализ полученных результатов

Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что во всех исследованных образцах порохов присутствует медь (от 1 до 39 мкг/г) и свинец (от 0,5 до 15 мкг/г). Аномально высокое содержание свинца (495 мкг/г) отмечено только в образце № 6. Следует отметить, что медь и свинец находятся даже в охотничьих порохах, поступавших на исследование в заводской упаковке и никогда не контактировавших с частями патронов, которые являются источником меди и свинца. Сурьма в порохах, в основном, отсутствует. Наличие ее в образце № 5 в незначительном количестве можно объяснить случайным попаданием из кап-

сьюльного состава при некачественной запрессовке последнего. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что наличие меди и свинца в порохах обусловлено не только попаданием этих элементов из гильзы или донной части пули, но и составом самого пороха. Известно [5], что в процессе изготовления порохов полуфабрикаты и составные компоненты пороха, а также пороховые зерна контактируют с частями аппаратов, изготовленных из меди и сплавов на ее основе. Следовательно, наличие меди в порохах представляется возможным объяснить особенностями технологии их изготовления. Как показал анализ ГОСТов на пороха [6], содержание микропримесей металлов в них не регламентируется.

Выводы

1. Содержание меди и свинца в порохах различного происхождения сильно варьирует и может различаться в 5–40 раз (в подавляющем большинстве случаев). Наличие меди в порохе может быть обусловлено условиями его производства. Сурьма в составе порохов, как правило, отсутствует, что подтверждается анализами охотничьих порохов, никогда не контактировавших с гильзами и пулями.

2. Наличие меди в продуктах выстрела может быть обусловлено как медьсодержащим материалом оболочки пули, так и присутствием ее в порохе. Это обстоятельство необходимо учитывать при проведении криминалистических экспертиз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонис М.А. Современное состояние и перспективы развития экспертизы следов выстрела на руках и одежде стрелявшего // Информационное письмо ГУ РФЦСЭ. 2002.
2. Miyauchi H. The combination of Trace Elements From Smokeless Powder to Post Firing Residues / H. Miyauchi, M. Kumihashi, T. Shibayama // JFS. 1998. V.43. P. 90-96.
3. Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915», Госреестр № 17309-98. Сертификат об утверждении типа средств измерений № 3389.
4. Кустанович С.Д. Исследование повреждений одежды в судебно-медицинской практике. М.: Медицина, 1965. 36с.
5. Будников М.А. Взрывчатые вещества и пороха / М.А. Будников, А.А. Левкович, И.В. Быстров М.: Оборонгиз, 1955.
6. Интернет <http://WWW.ERTS.RU>

* * * * *

INVESTIGATION OF SMOKELESS GUNPOWDERS FOR COPPER, ANTIMONY AND LEAD BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY WITH NON-FLAME ATOMIZATION

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

The contents of copper, antimony and lead in smokeless gunpowders of different types and sources were defined by atomic absorption spectroscopy with non-flame atomization and Zeeman's correction of non-selective absorption. It was demonstrated that the copper containing material of the shell and the bullet is not the only cause of copper presence in the powder charge of small arms ammunition. The traces of copper detected in the shot products are not the reason to make a categorical conclusion that the shot was made with a bullet having a copper-bearing alloy shell.