«Физические и физико-химические методы в криминалистической экспертизе материалов документов»

Кемерово 2011

## Введение

Документы нередко являются объектами экспертиз, проводимых при расследовании различных уголовных, гражданских дел, дел об административных правонарушениях, связанных с их подделкой. В таких случаях следственные органы и суд прибегают к технико-криминалистической экспертизе документов (ТКЭД).

Материалы документов могут быть самостоятельным объектом исследования, когда возникает необходимость определения или сравнения их состава, в том числе для установления общности происхождения. Потребность в исследовании материалов документов существует в случаях:

* идентификации орудий письма,
* установления принадлежности частей единому документу,
* времени его изготовления,
* относительной давности выполнения отдельных фрагментов,
* изменения содержания путем дописки.

Круг веществ и материалов, исследуемых в рамках технико-криминалистической экспертизы документов, достаточно обширен и разнообразен – это бумага, различного рода материалы письма, клеи и т.д. [1].

## 1. Литературный обзор

Для исследования материалов документов применяется совокупность химических, физико-химических и физических методов – оптическая и электронная микроскопия, хроматография (тонкослойная, бумажная, колоночная), капельный анализ, спектрофотометрия в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, люминесцентный, эмиссионный спектральный и рентгеноструктурный анализ.

При исследовании всех материалов документов применяется метод оптической микроскопии.

При исследовании материалов, представляющих смеси органических соеднений, обычно применяют тонкослойную и бумажную хроматографию, капельный анализ, спектрофотометрию, люминесцентный анализ.

Исследование материалов, имеющих в своем составе неорганческие вещества, предполагает применение методов рентгенострукткрного анализа и эмиссионного спектрального анализа; спекторофотометрии в видимой области спектра, электронной микроскопии [2].

Микроскопические методы исследования документовпозволяют изучать морфологию материалов документов, проводить исследование их строения, формы, размеров. Они подразделяются на оптическую и электронную микроскопию.

Оптическая микроскопия объединяет методы исследования в видимой и невидимой областях спектра.

Микроскопия в видимой области спектра основана на использовании различных вариантов освещения (в отраженном свете при вертикальном и косо – направленном освещении, в проходящем свете) и позволяет:

* проводить исследование вещества штрихов непосредственно на документах;
* исследовать структуру поверхности бумаги, композицию по волокну;
* изучать взаимодействие вещества штрихов с бумагой и веществами других штрихов;
* наблюдать ход качественных химических реакций;
* обнаруживать на поверхности документа частицы материалов штрихов уничтоженных знаков;
* проводить измерения знаков, следов пишущих или печатных приборов и аппаратов, используемых при изготовлении и заполнении документов.

Люминесцентная микроскопия применяется для наблюдения картины видимой люминесценции, возбужденной ультрафиолетовыми лучами, и позволяет:

* дифференцировать материалы документов;
* выявлять штрихи невидимых и слабовидимых записей;
* обнаруживать подчищенные знаки и следы травления.

Микроскопия в инфракрасных лучах позволяет исследовать слабовидимые и невидимые штрихи [3].

**Электронная микроскопия** не нашли широкого распространения в практике ТКЭД из-за сложности и высокой стоимости аппаратуры и необходимости специальной подготовки пользователей [4].

**Хроматографические методы** основаны на пространственном распределении компонентов смеси веществ между двумя фазами. Первая из них – неподвижная (сорбент), вторая – подвижная (растворитель).

Поскольку способность к адсорбции у разных компонентов смеси различна, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: компоненты, сорбируемые сильнее, будут перемещаться вдоль сорбента медленнее, чем компоненты, сорбируемые слабее. После разделения окрашенные компоненты могут быть обнаружены на хроматограмме в виде отдельных окрашенных зон, а бесцветные компоненты – по люминесценции в ультрафиолетовых лучах либо после обработки реагентами, образующими окрашенные соединения.

Для характеристики сорбционных свойств компонентов пользуются понятием коэффициента удерживания (Rf) как отношения расстояний, пройденных исследуемым компонентом (а) и подвижной фазой (b) от линии старта:

Rf = а/b

В ТКЭД применяется, в основном, тонкослойная хроматография для определения вида материалов письма, проклейки бумаги, органических добавок [5].

Капельный анализявляется химическим методом исследования и основан на проведении специфических избирательных чувствительных реакций. Исследуемое вещество подвергается воздействию специального реактива, изменяющего окраску определенного химического соединения, иона. Реакция, как правило, проводится в углублении стеклянной пластинки в поле зрения оптического микроскопа.

При исследовании материалов документов метод применяется для:

* определения вида отдельных компонентов материалов письма;
* обнаружения ионов металлов в материалах документов (меди – в эмульсии фотобумаг, титана – в бумаге и материале стержней цветных карандашей) с целью их дифференциации;
* для обнаружения остатков и определения природы травящего вещества;
* для установления функциональных групп красителей, класса исследуемого красителя;
* для разделения близких по цвету материалов письма в штрихах при определении последовательности их нанесения и пр [3]

Электрофоретический метод анализаприменяется в экспертной практике для исследования красителей в водорастворимых материалах письма и основани на передвижении ионов красителей под действием электрического тока высокого напряжения в растворе электролита, фиксированного бумагой. Достоинством метода является возможность работать со штрихами без существенных повреждений документа, а недостатком низкая информативность – не позволяет получить информацию о марке красителя [6].

Спектроскопия в УФ, ИК и видимой областяхоснована на способности молекул, групп атомов избирательно поглощать электромагнитное излучение, что позволяет исследовать состав различных бесцветных и окрашенных компонентов материалов документов.

Эмисионный спектральный анализявляется одним из методов качественного и количественного элементного анализа минерального состава вещественных доказательств в криминалистике. Основан на определении содержания элемента по испусканию света его атомами. Каждый химический элемент имеет свой характерный спектр испускания.

Атомный абсорбционный спектральный анализ позволяет исследовать атомный состав вещества по спектрам поглощения, в отличие от эмисионного анализа, и применяется для установления качественного и количественного состава вещества [7].

Рентгеновский структурный анализ основан на взаимодействии рентгеновского излучения с веществами, имеющими упорядоченную структуру (наполнители бумаги, пигменты, красители и др.). Определяют межплоскостные расстояния в кристаллах и углы дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках исследуемых объектов, которые являются их характеристическими признаками [4].

## 2. Криминалистическое исследование бумаги

микроскопический документ криминалистический исследование

К основным задачам диагностического и идентификационного характера при криминалистическом исследовании бумаги относятся:

1. Установление класса, вида бумаги, ее марки, предприятия-изготовителя.
2. Определение принадлежности сравниваемых объектов к продукции одного выпуска (конкретной партии).
3. Установление принадлежности сравниваемых объектов к одному целому (пачке, рулону, тетради и.т.д.) [3].

Методика криминалистического исследования бумаги включает в себя определение структуры поверхности бумаги, толщины, массы одного м2, плотности, состава по волокну, зольность и пр.

* + Определение толщины бумаги

Толщину бумаги (W) в мм определяют с помощью индикаторного толщинометра. Затем рассчитывается среднеарифметический результат измерений (не менее 5) в различных точках листа.

* + Определение массы одного м2 бумаги

Массу бумаги, выраженную в граммах, определяют путем взвешивания на аналитических весах не менее трех образцов бумаги площадью 1 см2 с последующим пересчетом полученных результатов на 1 м2.

Расчет массы 1 м2 бумаги в граммах производится по формуле:

(г/м2),



где - масса 1 м2 бумаги;



- масса листов бумаги в мг;



– площадь листа в см2;



– количество листов.



* + Определение плотности бумаги

Плотность бумаги определяется:

(г/cм3),



где – плотность бумаги в г/cм3;



- масса 1 м2 бумаги;



– толщина бумаги в мм.



* + Определение внутреннего строения бумаги

Внутреннее строение бумаги характеризуется ее просветом (облачностью – строением материала на просвет) и направленностью волокон.

Просвет бумаги характеризует степень однородности ее структуры; определяется степенью равномерности прохождения света через бумагу. Его оценивают визуально в проходящем свете при равномерном освещении.

Направление волокон бумаги можно определить по характеру надрыва бумаги в различных местах. Обычно надрыв, сделанный в продольной направлении, имеет ровную чистую линию, а в поперечном – волнистую.

Ориентация волокон в буммаге зависит от напрвления движения бумажного полотна на бумагоделательной машине и от скорости ее движения. Разная степень направленности волокон свидетельствует о том, что сравниваемые материалы изготавливались при различных скоростях машины, поэтому этот признак следует учитывать при исследовании бумаги.

* + Определение структуры поверхности

Сорность – это наличие мельчайших частиц инородного материала, ухудшающих внешний вид и уменьшающих белизну бумаги. Сорность бумаги определяется подсчетом количества посторонних включений величиной от 0,25 – 2,5 мм, имеющихся на фоне листа площадью . Сорность указывается в перерасчете на 1м2. пересчет производят по формуле:



где – сорность бумаги – число соринок на 1м2;



– количество соринок на листе бумаги площадью ;



– площадь листа бумаги в см2. [3]



* + Определение состава бумаги по волокну

Бумага имеет различный состав по волокну: одни сорта бумаги состоят из смеси тряпичных и целлюлозных волокон, другие – из 100% целлюлозы, третьи – из смеси целлюлозы и древесной массы.

Суть метода заключается в следующем: испытуемый материал смачивают, разволакивают круговыми движениями препаровальной иглы, осушивают промоканием фильтровальной бумагой, обрабатывают 3 – 4 каплями реактива «хлор-цинк-йод».

Вид волокнистых компонентов определяется по морфологическому строению и результатам микрохимических реакций – обработке волокон специальными реактивами (в частности, реактивом хлор-цинк-йод), окрашивающими волокна в зависимости от их состава в различные цвета.

Таблица 1. Окрашивание волокон бумаги реактивом «хлор-цинк-йод»

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| №  п/п | Наименование волокна | Цвет волокна при воздействии реактива «хлор-цинк-йод» |
| 1 | Тряпичная полумасса:  а) хлопок, лен  б) шерстянные волокна | винно-красный  желто зеленый |
| 2 | Целлюлоза:  а) целлюлоза древесная  б) целлюлоза соломенная | сине-фиолетовый  синий |
| 3 | Древесная масса:  а) белая древесная масса  б) белимая древесная масса  в) бурая и химическая дре-весная масса | желто-оранжевый (масса из лиственных пород имеет зеленоватый оттенок)  лимонно-желтый с зеленоватым оттенком  коричневый |
| 4 | Соломенная масса | пестрая окраска, участки желтые, коричневые (местами может быть зеленой и фиолетовой) |

Метод окришивания реактивом хлор-цинк-йод является основным и регламентируется ГОСТ [1].

* + Определение зольности

Для определения зольности исследуемый образец размером не менее 1010 мм высушивают в сушильном шкафу до постоянного значения массы, а затем озоляют в муфельной печи в течение 20 мин при температуре 800 0С. Полученный остаток, состояший из минеральных веществ, снова взвешивается. Вычисляется зольность бумаги, выражающаяся в процентах:



где – зольность, %;



– масса пустого тигля до высушивания бумаги, г;



– масса тигля с воздушно-сухой бумагой, г;



– масса тигля без золы, после исследования, г;



– масса тигля с золой, г.



* + Определение вида и степени проклейки

Почти все виды бумаги до некоторой степени проклеиваются.

При установлении вида проклеивающего вещества проводится исследование на крахмал, животный и казеиновый клей, парафин, синтетические смолы с использованием специфических реакций.

Определение степени проклейки бумаги основано на измерении времени прохождения воды через толщу бумаги, фиксируемого в момент изменения окраски помещенного на ее поверхность индикатора (9 частей сахарной пудры, 1 часть крахмала, 0,2 части красителя Основного фиолетового К), увлажненного прошедшей водой (методом сухого индикатора). Степень проклейки (с/мм) вычисляется по формуле:



,



где – время, с;



– толщина бумаги, мм [4].



Материлы письма представляют собой окрашенные многокомпонентные смеси. По назначению материалы письма принято подразделять на следующие группы:

* + Материалы письма, предназначенные для использования в пишущих приборах (пасты для шариковых ручек, чернила канцелярские для авторучек, для фломастеров, тушь);
  + Материалы письма, предназначенные для получения оттисков печатных форм (краски штемпельные, красители для лент знакопечатающих устройств, копировальной бумаги);
  + Материалы письма, предназначенные для получения изображений электрофотогрфическим способом (электрофотографические тонеры) [5].

Исследование штрихов материалов письма начинают с определения цвета и морфологических признаков.

Существенное различие в цвете материалов письма при сравнении нескольких групп штрихов является достаточным основанием для вывода о том, что красящее вещество в этих штрихах различается по составу.

Выявление морфологических признаков проводится в ходе исследования методом световой микроскопии с использованием микроскопа типа МБС. При этом изучается: характер распределения красящего вещества в штрихах, формы его частиц, характер взаимодействия вещества с основой, распределение вещества по краям штрихов. Характер распределения вещества в штрихах зависит от:

* Свойств красящего вещества (например, его вязкости);
* Свойств основы документа (например, степени проклейки бумаги);
* Свойств поверхности технического средства (в случае пишущих приборов – пишущего узла), контактирующей с основой документа.

Далее изучается способность к копированию. В основе процесса копирования лежит перенос вещества в результате адсорбции, адгезии и диффузии на новый носитель, увлажненный растворителем. Копирование красящих веществ, растворимых в органических растворителях, производят на поливинилхлоридную (ПВХ) пленку, которая предварительно увлажняется в одном из следующих растворителей: диметилформамид (ДМФА), циклогексан, этиловый спирт, ацетон и т.д.

Дифференциацию материалов письма в штрихах по способности к копированию можно проводить по признакам, приведенным в табл. 2.

На основании микроскопических исследований и пробы на растворимость возможно определение рода материала письма (чернила, тушь, паста для шариковых ручек и т.д.).

Таблица 2. Способность материалов письма в штрихах к копированию

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  п/п | Вид материала письма в штрихах | вода | 3% ный р-р щелочи | Органические растворители | | |
| ДМФА | этанол | ацетон |
| 1 | Чернила канцелярские для авторучек и фломастеров | к | н/к | к | к | н/к |
| 2 | Штемпельные краски | к | н/к | к | к | н/к |
| 3 | Пасты для шариковых ручек | н/к | н/к | к | к | к |
| 4 | Тушь черная | н/к | к | н/к | н/к | н/к |
| 5 | Тушь цветная | к | к | к | к | - |
| 6 | Графитные карандаши | н/к | н/к | н/к | н/к | н/к |
| 7 | Цветные карандаши | н/к | н/к | Копируются за исключением фталоциани-нового пигмента и милори | Копируются красители, растворимые в спирте | н/к |
| 8 | Акварельные краски | к | н/к | - | н/к | н/к |
| 9 | Полиграфические краски | н/к | - | к | н/к | н/к |
| 10 | Копировальные множительные аппараты (черно-белые) | н/к | - | к | н/к | к |

Поскольку большинство компонентов материалов письма являются органическими веществами, то для исследования компонентного состава применяются методики на основе хроматографических методов, в том числе тонкослойной хроматографии (ТСХ). В качестве «свидетелей» используют материалы письма с известным составом красителей либо известной марки, фирмы-изготовителя [4].

Для качественного анализа компонентов красящее вещество вымывают из штриха микрокаплей специально подобранного растворителя. Полученные экстракты переносят на стартовую линию хроматографической пластинки[5].

При оценке получаемых результатов пользуются справочными дынными об основных сочетаниях красителей, встречающихся в материалах письма. Микрофотографии штрихов, нанесенных различными материалами письма приведены на рис. 1 [4].

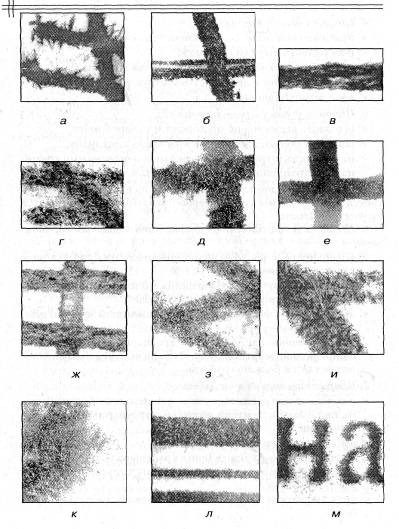


Рис. 1. Микрофотографии штрихов, нанесенных различными материалами письма: а – чернилами для авторучек; б – пастой для шариковых ручек; в-штемпельной краской; г – копировальной бумагой; д – фломастером; е – черной тушью; ж – цветной тушью; з – графитным карандашом; и – цветным карандешом; к – художественными красками; л – полиграфическими красками; м – тонером

## 3. Криминалистическое исследование клея

Клей представляет собой вещество или смеси веществ растительного, животного, органического или неорганического происхождения. В состав клея входят основное клеящее вещество, благодаря которому осуществляется процесс склеивания, и вспомогательные компоненты, придающие клею дополнительные полезные свойства [6].

Криминалистическое исследование клея проводится:

* при установлении переклейки фотокарточек на документах при их подделке и этикеток на товарах с целью фальсификации последних;
* при установлении факта вскрытия с последующим заклеиванием писем, пакетов и т.д.;
* при исследовании поддельных денежных билетов и других ценных бумаг;
* при сравнении клеев на представленных объектах или же с представленными образцами и т.д. [3].

Изучение клея начинают с определения цвета и морфологических характеристик. Исследование проводят под микроскопом при различном увелечении. Затем определяют наличие и цвет люминесценции в УФ-лучах [5]. Сравнение полученных характеритик с ранее определенными характеристиками для различных видов клея, по справочным таблицам, позволяет ориентировочно определить его вид (табл. 3) [4]:

Таблица 3. Криминалистические характеристики различного вида клея

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Вид, марка клея | Структура клея | Цвет клея | Цвет в УФ-лучах |
| 1 | Ортфикс (на основе крахмала) | Матовая гладкая пленка различной зернистости | Серо-белый | Молочно-голубой |
| 2 | Декстриновый конторский | Роговидная гладкая пленка | Желто-коричневый | Желтый, светло-желтый |
| 3 | Канцелярский казеиновый | Роговидная пленка, состоящая из бесформенных мелких крупинок | Желто-коричневый | Желто-молочный |
| 4 | Силикатный конторский | Хрупкая плотная пленка с трещинами и блестящими бесформенными образованиями | Прозрачный матовый | Серо-голубой или сиреневый |
| 5 | БФ-2, БФ-4, БФ-6 | Тонкая блестящая пленка | Светло-желтый, желтый | Бледно-желтый, желтоватый |
| 6 | Фенолформальдегидные клеяшие вещества |
| 7 | «Дубок» | Блестящая пленка | Светло-желтый | Бледно-розовый с фиолетовым оттенком |
| 8 | На основе нитратов целлюлозы | Блестящая пленка | Бесцветный, светло-желтый | Желто-розовый, светло-желтый |
| 9 | Бустилат «М» | Плотная пленка | Серо-белый | Розовато-сиреневый |
| 10 | КМЦ-Н | Плотная пленка | Светло-серый | Бледно-желтый |
| 11 | Клей-71 | Плотная пленка | Светло-серый | Серо-коричневый |
| 12 | «Уникум» | Блестящая пленка | Коричневый с сиреневым оттенком | Розово-фиолетовый |
| 13 | «Феникс» |  | Светло-коричневый | Светло-коричневый |
| 14 | «Момент-1» | Полупрозрачная пленка | Бесцветный с желтым оттенком | Голубовато-серый |
| 15 | Эпоксидный | Плотная масса | Желто-коричневый | Молочно-голубой, молочно-желтый |
| 16 | «Марс» | Плотная пленка | Желто-коричневый | Желто-коричневый |
| 17 | На основе поливинилацетатных смол | Полупрозрачная пленка | Светло-серый с желтоватым оттенком | Молочно-голубой |
| 18 | На основе поливинилового спирта | Тонкая пленка | Бесцветный с сероватым оттенком | Светло-фиолетовый |
| 19 | Карандаш клеящий | Полупрозрачная пленка | Бесцветный, матовый | Молочно-голубой |

Для дальнейшего исследования делаются соскобы клея с повехности документа. Для установления вида клея проводят определение реакции среды и качественные цветные реакции, например:

* для обнаружения клея на основе полисахаридов (крахмала, декстрина) и муки проводят реакцию с раствором йода в водном растворе иодида калия;
* для обнаружения клея на основе жидкого стекла проводят специфическую реакцию с молибдатом аммония;
* при горении соскобы силикатного клея окрашивают пламя горелки в желтый цвет, трещат, увеличиваются в объеме, образуют стеклянные пузырьки.

Для анализа различных видов клея в экспертной практике используются методы ИК- и УФ-спектроскопии. Характеристические полосы поглощения в спектре позволяют дифференцировать клеи по основным компонентам. Для этого используются справочные атласы с эталонными спектрами образцов различного вида клеев [5].

## 4. Криминалистическое исследование травящих веществ

Криминалистическое исследование травящих веществ (окислителей) проводится в основном при установлении факта и способа внесения изменений в документ.

Процесс травления основан на способности красящего вещества материалов письма обессвечиваться под действием определенных химических реактивов. Для травления, как правило, применяются растворы веществ, которые образуют на бумаге разводы, изменяют ее люминесценцию, нарушают проклейку.

Документы, измененные путем травления, характеризуются рядом признаков:

* новые записи, выполненные на вытравленных участках, часто бывают расположены необычно: сдвинуты, превышают графы, исполнены другим почерком и т.д.;
* бумага в местах травления, как правило, имеет следы посторонних воздействий – взъерошенность волокон, нарушенную проклейку, что выражается в повышении ее впитываемости, нарушены линии граф;
* при применении для травления минеральных кислот и едких щелочей нарушается механическая прочность бумаги.

Использование кислот приводит к тому, что бумага в местах воздействий становится хрупкой и ломкой. При воздействии щелочей бумага обычно набухает, увеличивает свою толщину, становится рыхлой.

* На вытравленных участках документов остаются отдельные штрихи обесцвеченных записей, оттисков печатей, штампов или других обозначений;
* Бумага вытравленных документов меняет свои оптические свойства и люминесценцию;
* На учасках, подвергавшихся травлению, присутствуют остатки веществ, применявшихся для обесцвечивания красителей [6].

Исследование люминесценции в УФ-лучах проводят, используя последовательно коротковолновые, средневолновые и длинноволновые ультрафиолетовые лучи. При травлении наблюдается гашение люминесценции, люминесценция серых тонов, малиновых оттенков, становится ярче.

Для определения реакции среды на исследуемых учасках документа можно использовать следующие методы:

* Прикосновение к исследуемой поверхности документа полоской индикаторной бумаги, предварительно смоченной дистиллированной водой;
* Погружение в каплю раствора, полученного извлечением травящего вещества из бумаги документа узкой полоски индикаторной бумаги.

Качественные химические реакции на ионы, входящие в состав травящих средств, используют для установления вида травящего вещества.

Качественные химические реакции на ионы наиболее распространенных травящих веществ приведены в табл. 4 [4].

Таблица 4. Качественные химические реакции на ионы наиболее распространенных травящих веществ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Ион** | **Применяемый реактив** | **Характерная реакция** | **Травящее вещество** |
| **Хлорид-ион** (экстрагируют дистиллирован-ной водой, подкисленной азотной кислотой) | а) 1% раствор нитрата серебра;  б) каплю вытяжки наносят на предварительно высушенную хроматографическую пластину + каплю 0,5% раствора хромата калия параллельно проводят ту же пробу на разбавленный раствор хлорида натрия | Белый творожистый осадок нитрата серебра, растворимый в аммиаке и нерастворимый в азотной кислоте;  Появляется желтое пятно или кольцо с хромат-ионом (хлорид-ионы количественно связывают в нерастворимое соединение ионы серебра). По избытку непрореагированного серебра (красно-бурое кольцо) можно косвенно судить о количесвенном содержании хлорид-ионов в пробе; | Соляная кислота, хлорная вода, хлорная известь (проводят реакцию на ион Ca), гипохлориты калия, натрия (дополнительно проводят определение ионов К, Na: хлорамин, отбеливатели «Тексанит», «Белизна») |
| **Сульфат-ион** (экстрагируют дистиллированной водой, подкисленной HCl) | а) 5% раствор ацетата кальция;  б) 5% раствор хлорида бария;  в) на фильтровальную бумагу + каплю водной вытяжки, подкисленной уксусной кислотой + по капле 0,1% растворов нитрата бария, родизоната натрия и нитрата серебра | После слабого подогревания препарата образуются мелкие бесцветные иглы и розетки сернокислого кальция;  Белый осадок нерастворимый в избытке соляной (или азотной) кислоты;  Наблюдается фиолетовое окрашивание; | Серная кислота и ее соли, персульфаты, ронгалит |
| **Сульфит-ион** | а) вытяжка подщелачивается до нейтральной реакции раствором бикарбоната натрия. Затем добавляют 0,01% раствор фуксина или малахитовой зелени;  б) раствор хлорида бария | Красители обесцвечиваются;  Белый осадок, растворимый в разбавленных кислотах; | Возможны: растворы сернистого газа в воде, сульфиты; бисульфиты, гидросульфиты калия, натрия, кальция (проводят реакции на ионы К, Na, Ca); отбеливатель «Лилия-3» |
| **Персульфат-ион** | а) подкисляют 10% соляной кислотой +25% раствор иодида калия;  б) к вытяжке добавляют сульфат анилина в растворе серной кислоты;  в) к вытяжке + 3 капли азотной кислоты и 0,5 мл раствора нитрата серебра. Смесь нагревают до кипения + 0,5 мл раствора сульфата марганца и снова нагревают | Раствор окрашивается в желтый цвет;  После подогревания препарата образуется черный осадок.  Раствор окрашивается в малиновый цвет; | Персульфат аммония или калия (проводят реакции на ионы аммония и калия), отбеливатель «Снежок» |
| **Нитрат-ион** | а) 10% раствор нитрона в 5% уксусной кислоте;  б) 2 капли H2SO4конц и каплю 5% раствора антипирина;  в) по капле раствора сульфаниловой кислоты и нафтиламина + цинковая пыль | После подогревания препарата образуются скопления и отдельные бесцветные тонкие иглы нитрата нитрона;  Образуется ярко-красное окрашивание;  Образуется красное окрашивание; | Азотная кислота и ее соли |
| **Ион марганца** (экстрагируют дистиллирован-ной водой, подкисленной HNO3) | а) несколько мг персульфата аммония, по 3–5 капель 10% раствора азотной или серной кислоты и 1% раствора нитрата серебра;  б) на фильтровальной бумаге каплю экстракта обрабатывают свежеприготовленным раствором гипобромида натрия;  в) 60% раствор азотной кислоты + висмутово-кислый натрий | После подогревания смесь (до 500С) наблюдается красное окрашивание;  Образуется коричневый осадок диоксида марганца;  Розовое окрашивание; | Перманганат калия (проводятся реакции на ион калия, а также на ионы минеральных кислот, щавелевой кислоты, гидроксиламина, гидросульфита натрия |
| **Ион кальция** (экстрагируют дистиллированной водой, подкисленной HCl) | а) 5% раствор иодноватой кислоты;  б) 0,1% раствор серной кислоты;  в) свежеприготовленный 0,2% раствор родизоната натрия и капля 0,5% раствора едкого натра | Бесцветные бипирамиды или ромбы иодноватистого кальция;  Длинные иглы и розетки из них, ромбовидные пластинки;  Появляются фиолетовый осадок; | Хлорная известь, бисульфит кальция |
| **Оксалат-ион** | Кристаллик ацетата стронция | Бесцветные октаэдры, квадраты оксалата стронция | Щавелевая кислота |
| **Цитрат-ион** | Кристаллик хлорида бария | Розетки цитрата бария | Лимонная кислота |
| **Тартрат-ион** | 1% раствор ацетата калия + капля этилового спирта | Призмы, пластинки битартрата калия | Винная кислота |
| **Ацетет-ион** (экстрагируют этиловым спиртом) | а) 0,1% раствор нитрата серебра;  б) 3% раствор нитрата лантана, капля раствора йода и раствора аммиака | Бесцветные треугольники, ромбы, иглы ацетата серебра;  Синее (или сине-бурое) окрашивания; | Уксусная кислота |
| **Формиат-ион** | 2% раствор ацетата свинца | Иглы формиата свинца | Муравьиная кислота |
| **Фосфат-ион** | а) нитрат закиси ртути;  б) беззольный фильтр с вытяжкой + каплю раствора молибдата аммония и подсушивают. Затем добавляют по капле растворы бензидина, ацетата натрия и выдерживают над парами | Иглы в виде пучков фосфата закисной ртути;  Синее окрашивание; | Фосфорная кислота |
| **Ион калия** | 10% раствор платинохлористо-водородной кислоты | Блестящие лимонно-желтые октаэдры и комбинации куба с октаэдрами (хлорплатинат калия) | Едкое кали и другие соли, содержащие калий |
| **Ион натрия** | Насыщенный раствор ацетата уранила в 5% уксусной кислоте | Тетраэдры, треугольники со слегка вогнутыми сторонами, реже-октаэдры (натрийуранилацетат) | Едкий натр, гипохлорит натрия. Другие соли, содержащие натрий |
| **Ион аммония** | Полоску фильтровальной бумаги, смоченную реактивом Несслера, помещают в закрытый микротигель над исследуемой вытяжкой с 2–3 каплями 10% раствора едкого натра | Через 10–15 мин полоска бумаги окрашивается в желтый, оранжевый или бурый цвет в зависимости от количесва выделившегося аммиака | Растворы аммиака (нашатырный спирт), персульфат аммония |
| **Хлорамины** | Экстракт + равный объем 10% раствора перекиси водорода и 2–3 капли концентрированного раствора хлорида цинка. Смесь взбалтывают и оставляют на 2–3 мин, затем + несколько капель спиртового раствора тиокетона Михлера | Синее окрашивание | Хлорамин Б, дихлорамин Б (проводят реакции на ион натрия) |
| **Ронгалит** | а) экстракт помещают на дно газовой камеры и испаряют. (Крышку камеры с внутренней стороны смачивают каплей раствора хромотроповой кислоты в H2SO4конц и камеру осторожно подогревают);  б) экстракт нагревают в пробирке. После охлаждения помещают полоску бумаги, смоченную раствором ацетата свинца. Пробирку опять нагревают | Фиолетово-красный цвет (реакция на формальдегид, выделяющийся из ронгалита);  Полоска бумаги окрашивается в коричневый цвет (реакция на H2S); | Ронгалит натрия (дополнительно проводят реакции на ион натрия, сульфат-ион и др. ионы, входящие в отбеливающее средство «Иней-2» |
| **Борат-ион** | Экстракт + 1% раствор NaОН, осторожно выпаривают + 1–2 капли HClконц 4–5 капель метилового спирта. Пробирку закрывают пробкой с полоской куркумовой бумажки | После подогревания дна пробирки куркумовая бумажка окрашивается в красный или красно-бурый цвет | Перборат натрия (дополнительно проводят реакции на ион натрия и др. ионы, входящие в отбеливающие средства «Пермский» и «Пермский-2» |

## 5. Экспертиза красящих веществ

Заключение эксперта №618

г. Ачинск

Производство экспертизы: начато в 12 ч 00 мин «15» октября 2010 г. окончено в 17 ч 00 мин «16» октября 2010 г.

Эксперт отдела ЭКЦ ГУВД КК ст. лейтенант милиции Ермоленко Е.В., имеющая высшее экспертное образование и стаж экспертной работы с 2001 г., на основании постановления о назначении экспертизы, вынесенного 13 октября 2010 г. следователем СУ при УВД по г. Ачинску Кирилловой Е.В. по уголовному делу №17022333, произвела совместно с практиканткой Савосиной А.В. криминалистическую экспертизу материалов документов.

С обстоятельствами дела, эксперт ознакомлен из постановления о назначении экспертизы.

НА ЭКСПЕРТИЗУ ПРЕДСТАВЛЕНО:

1. Лист бумаги белого цвета с рукописным текстом, выполненным красящим веществом синего цвета, обнаруженный при осмотре места происшествия.

2. Лист бумаги белого цвета с рукописным текстом, выполненным красящим веществом синего цвета, изъятый у Иванова И.И.

ПЕРЕД ЭКСПЕРТОМ ПОСТАВЛЕН ВОПРОС:

1. Какие материалы письма использовались при выполнении рукописных текстов в объектах №1 и №2?

2. Не составляли ли материалы письма, которыми выполнены рукописные тексты в объектах №1 и №2 ранее единую массу?

ИССЛЕДОВАНИЕ:

Объекты экспертизы поступили в криминалистическую лабораторию отдела ЭКЦ ГУВД КК без упаковки.

Наименование, внешний вид и количество объектов соответствуют описанию следователя в постановлении о назначении экспертизы.

Лист бумаги белого цвета с рукописным текстом, выполненным красящим веществом синего цвета, обнаруженный при осмотре места происшествия, прямоугольной формы размером 197х210 мм (фототаблица №1 фото 1). Загрязнений, потертостей, изломов, надрывов листа бумаги не обнаружено.

Лист бумаги белого цвета с рукописным текстом, выполненным красящим веществом синего цвета, изъятый у Иванова И.И. прямоугольной формы размером 197х210 мм (фототаблица №1 фото 2). Загрязнений, потертостей, изломов, надрывов листа бумаги не обнаружено.

Для удобства описания листы бумаги пронумерованы №1 – лист бумаги, обнаруженный при осмотре места происшествия, и №2 – лист бумаги, изъятый у Иванова И.И.

Объектами исследования, в рамках данной экспертизы, являются: красящее вещество синего цвета, которым выполнен рукописный текст на листе №1 и красящее вещество синего цвета, которым выполнен рукописный текст на листе №2.

Визуальным и микроскопическим исследованием при помощи микроскопа МБС-10 и осветителя ОИ-19 установлено, что на листе №1 штрихи рукописного текста имеют следующие морфологические признаки (фототаблица №1 фото 3):

– красящее вещество проникает в толщу бумаги, образует расплывы по волокнам бумаги;

– поверхность штрихов матовая;

– отсутствие в штрихах следов давления пишущего прибора,

– равномерная окраска штрихов с изменением интенсивности в местах нажима.

Методом влажного копирования установлено, что штрихи на листе №1 хорошо копируются водой и не копируются диметилформамидом (см. фототаблицу №2).

Визуальным и микроскопическим исследованием при помощи микроскопа МБС-10 и осветителя ОИ-19 установлено, что на листе №2 штрихи рукописного текста имеют следующие морфологические признаки (фототаблица №1 фото 4):

– красящее вещество проникает в толщу бумаги, образует расплывы по волокнам бумаги;

– поверхность штрихов матовая;

– отсутствие в штрихах следов давления пишущего прибора,

– равномерная окраска штрихов с изменением интенсивности в местах нажима.

Методом влажного копирования установлено, что штрихи на листе №2 хорошо копируются водой и не копируются диметилформамидом (см. фототаблицу №2 фото 1, 2).

Выявленные морфологические признаки и копирующая способность штрихов красящих веществ на листах №1 и №2 свидетельствуют о том, что данные штрихи нанесены чернилами для авторучек синего цвета.

Далее указанные объекты исследовались методом тонкослойной хроматографии. Для этого срезы площадью по 1 см2 штрихов объектов одинаковой интенсивности экстрагировались при комнатной температуре дистиллированной водой. Полученные экстракты при помощи капилляров наносились на пластину «Сорбфил».

Хроматографирование проводилось в системе растворителей: Н-бутанол – уксусная кислота – вода (4:5:5). Линия старта наносилась на высоту 15 мм от нижнего края пластины, растворитель поднимался по слою сорбента на высоту 60 мм (см. фототаблицу №2 фото 3).

Положение пятен разделенных окрашенных компонентов определялось визуально. В результате сравнения хромотограмм исследуемых объектов по положению пятен отдельных компонентов, их цвету и относительной интенсивности между собой установлено, что объекты сходны между собой по качественному составу выявленных компонентов (о чем свидетельствует сходство между ними по числу, цвету и положению пятен на хроматограммах) и их относительному содержанию (о чем свидетельствует сходство по относительной интенсивности пятен на хроматограммах).

Таким образом, проведенным исследованием установлено следующее:

– красящее вещество, которым выполнен рукописный текст на листе №1, является чернилами для авторучек синего цвета (Rf 1= 0,46; Rf 2= 0,53).

– красящее вещество, которым выполнен рукописный текст на листе №2, является чернилами для авторучек синего цвета (Rf 1= 0,46; Rf 2= 0,53).

Выявленные сходства между объектами №1 и №2 по качественному и относительному количественному содержанию компонентов свидетельствуют об их производстве по одной рецептуре (общей родовой принадлежности).

Это позволяет лишь не исключить возможность принадлежности объектов единой массе красящего вещества. Констатировать же принадлежность объектов продукции одной фирмы, одной партии, а тем более одному конкретному объему (массе) чернил для авторучек не представляется возможным, ввиду отсутствия у исследуемых объектов индивидуальных признаков.

В процессе исследования использовались: линейка, криминалистическая лупа 4х увеличения, микроскоп МБС-10, поливинилхлоридная пленка, отфиксированная фотобумага, дистиллированная вода, диметилформамид, хроматографические пластины «Сорбфил», система растворителей Н-бутанол – уксусная кислота – вода, пинцеты, капилляры, масштабная линейка, цифровой фотоаппарат Canon power Shot S80 с разрешением 8 Mega Pixels компьютер «PENTIUM III», принтер «HP LASERJET 1200 series».

ВЫВОДЫ:

1. При выполнении рукописных текстов на листе бумаги белого цвета, обнаруженном при осмотре места происшествия и на листе бумаги белого цвета, изъятом у Иванова И.И. использовались чернила для авторучек синего цвета.

2. Данные материалы письма ранее могли составлять единую массу.

Фототаблица 1

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Фото 1: Общий вид листа бумаги, обнаруженного при осмотре места происшествия. | Фото 2: Общий вид листа бумаги, изъятого у Иванова И.И. |
|  |  |
| Фото 3: Увеличенное изображение штриха материала письма, расположенного на листе бумаги, обнаруженного при осмотре места происшествия. | Фото 4: Увеличенное изображение штриха материала письма, расположенного на листе бумаги, изъятого у Иванова И.И. |



Фото 3: Увеличенное изображение хроматограммы с результатом применения метода ТСХ

## Выводы

1. Освоены основные приемы и методы анализа по материалам документов:

* определение морфологических признаков материалов письма, клеящего вещества, бумаги;
* метод влажного копирования;
* проведение специфических химических реакций;
* определение таких параметров бумаги, как толщина, масса, плотность, сорность, состав бумаги по волокну, облачность, направление волокон, степень проклейки, зольность;
* метод тонкослойной хроматографии.

1. Проведено пять экспертиз по материалам документов:
   * Две экспертизы красящих веществ;
   * Экспертиза клеящего вещества;
   * Экспертиза травящего вещества;
   * Экспертиза бумаги.
2. Ознакомлена с образцами заключений эксперта по криминалистическому исследованию материалов документов и требованиями к их написанию.
3. Освоены основные приемы написания заключений эксперта.

## Литература

1. Поташник Д.П. «Технико-криминалистическая экспертиза документов и ее роль в судебном доказывании». Издательство: ЛексЭст, 2004 г.
2. Лапин А.В. «Криминалистическая экспертиза. Курс интенсивной подготовки». Издательство: ТетраСистемс, 2006 г.
3. Митричев В.С., Хрусталев В.Н. «Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них». Издательство: Питер, 2003 г.
4. Соклакова Н.А., Хрусталев В.Н. «Криминалистическое исследование материалов документов». Волгоград, 2000 г.
5. Вандер М.Б. «Криминалистическая экспертиза материалов, веществ, изделий». Серия: Библиотека криминалиста, 1 издание, 2001 г.
6. Моисеева Т.Ф. «Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий из них: Курс лекций». Издательство: Щит-М, 2005 г.