



МЧС РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

**«Уральский институт государственной противопожарной службы
Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны,
чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»**

Кафедра криминалистики и инженерно-технических экспертиз

**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

**Специальность 40.05.03 Судебная экспертиза
(уровень специалитета)**

**Екатеринбург
2021**

Естественнонаучные методы судебно-экспертных исследований. Лабораторный практикум : учебное пособие. Специальность 40.05.03 Судебная экспертиза (уровень специалитета) / авт.-сост. О.В. Беззапонная – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2021. – 81 с.

Автор-составитель:

Беззапонная О.В. доцент кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз Уральский институт ГПС МЧС России, к.т.н., доцент.

Лабораторный практикум по дисциплине «Естественнонаучные методы судебно-экспертных исследований» предназначен для студентов, обучающихся по специальности 40.05.03 Судебная экспертиза (уровень специалитета) и разработан в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по указанной специальности в соответствии с рабочей программой дисциплины.

Лабораторный практикум рассмотрен и одобрен на заседании кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз « 7 » июля 2021 г., протокол № 15 .

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
.....	
Техника безопасности в лаборатории.....	5
Подготовка к лабораторной работе.....	8
Организация рабочего места в лаборатории и порядок выполнения лабораторных работ.....	8
Выполнение лабораторных работ.....	9
Правила оформления отчётов.....	9
1 Вероятностно-статистические методы в судебно-экспертных исследованиях и математическая обработка результатов исследований.....	10
1.1. Теоретическая часть.....	10
1.2. Практическая часть.....	12
2 Исследование качественного состава и веществ методом масс-спектрометрии.....	17
2.1. Теоретическая часть.....	17
2.2. Экспериментальная часть.....	19
3 Методы исследования поверхности и внутренней структуры объектов судебно-экспертных исследований.....	20
3.1. Теоретическая часть.....	20
3.2. Экспериментальная часть.....	24
4 Методы термического анализа в судебно-экспертных исследованиях.....	28
4.1. Теоретическая часть.....	28
4.2. Экспериментальная часть.....	30
5 Методы определения молекулярного состава в судебно-экспертных исследованиях.....	36
5.1. Теоретическая часть.....	36
5.2. Экспериментальная часть.....	41
6 Хроматографические методы в судебно-экспертных исследованиях.....	42
6.1. Теоретическая часть.....	43
6.2. Экспериментальная часть.....	44
Список литературы.....	48
Приложение 1.....	49
Приложение 2.....	50
Приложение 3.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники, расширение спектра используемых в повседневной жизни материалов, а также совершенствование методик совершения преступлений предъявляет повышенные требования к специалистам работающим в области расследования и экспертизы пожаров.

Данный лабораторный практикум предназначен для обучения студентов Уральского института ГПС МЧС России при изучении дисциплины «Естественнонаучные методы судебно-экспертных исследований» по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза» (уровень специалитета).

Лабораторные работы по дисциплине «Естественнонаучные методы судебно-экспертных исследований» являются важнейшим этапом учебного процесса, совершенствующим теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста. Лабораторные работы проводятся параллельно с изучением теоретического курса с целью закрепления знаний студентов по основным вопросам дисциплины, контроля уровня усвоения ими теоретического материала дисциплины и отработки практических умений и навыков при работе с лабораторным оборудованием. Лабораторные работы выполняются после изучения соответствующего теоретического материала дисциплины, а также соответствующей проработки материала данного практикума.

Структурирование практикума по методам исследований призвано обеспечить наилучшее понимание обучающимися возможностей каждого из методов. Содержащиеся в пособии теоретические сведения об основах методов могут быть полезны при подготовке обучающихся к сдаче зачетов и экзамена, а также при самостоятельном изучении дисциплины.

Процесс выполнения каждой лабораторной работы включает следующие этапы: подготовка к лабораторной работе (проработка теоретического материала по данной теме); выполнение экспериментальной части; обработка результатов исследований с построением графических зависимостей; выполнение расчётной части; оформление отчета по лабораторной работе и его защита.

Техника безопасности в лаборатории

До проведения лабораторных исследований студенты должны изучить Правила техники безопасности и пожарной безопасности при выполнении лабораторных работ, пройти инструктаж и расписаться в журнале инструктажей.

Все вещества, используемые при проведении экспериментов, в той или иной степени ядовиты, а некоторые из них – пожаро- и взрывоопасны. Поэтому, работая в лаборатории, необходимо строго соблюдать перечисленные ниже основные правила техники безопасности.

1. Работать одному в лаборатории запрещается. Приступать к выполнению экспериментальной части работы разрешается только после инструктажа и занесения соответствующей записи в журнал по технике безопасности.
2. Запрещается держать на лабораторном столе сумку, портфель и другие посторонние предметы.
3. В лаборатории запрещается пить воду, принимать и хранить пищу, курить.
4. Запрещается оставлять действующие приборы и установки без наблюдения.
5. Все эксперименты необходимо проводить в чистой посуде.
6. Запрещается сливать в канализацию отработанные химические реактивы. Все отходы помещать в специальные ёмкости с надписью «Слив».
7. Запрещается пробовать химические вещества на вкус, набирать в пипетку любые жидкие вещества в пипетки.
8. При открывании колб и ёмкостей с химическими реактивами запрещается вдыхать их содержимое. Для определения запаха содержимого колб, следует направлять пары и газы лёгким движением руки к себе. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.
9. При проведении экспериментов избегать попадания химических реактивов на кожу рук или одежду. При попадании смыть вещества большим количеством воды.
10. Запрещается трогать мокрыми руками приборы, находящиеся под напряжением, ставить ёмкости с горючими жидкостями рядом с нагревательными приборами.
11. Приступая к работе, необходимо ознакомиться с имеющимися средствами противопожарной безопасности (огнетушитель, ящик с песком, асбестовые одеяла и т. д.), аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи, а также с их местонахождением.
12. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совок и т.п.
13. В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте

- электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:
14. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкоснуться с нагревательными приборами, реактивами и т.д.
 15. Все работы с ядовитыми и сильно-пахнущими веществами, концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.
 16. Измельчение твердых веществ, разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками.
 17. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.
 18. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горячей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится выдвижением (увеличение пламени) или убиранием фитиля (уменьшение пламени). Нагревание на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15–20 секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю.
 19. Запрещается набирать раствор при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.
 20. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).
 21. При переливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробирко-держателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как

ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

22. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю.
23. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!
24. После окончания выполнения экспериментальной части лабораторной работы следует провести уборку рабочего места, проверить: выключены ли вода, газ и электроэнергия.

Подготовка к лабораторной работе

Лабораторные работы в учебных группах проводятся в соответствии с расписанием занятий в институте и в течение определенного времени. Чтобы своевременно выполнить экспериментальную (практическую) и расчётную части лабораторной работы, а также подготовить отчет, каждый студент должен руководствоваться следующими рекомендациями:

- заблаговременно ознакомиться с описанием соответствующего лабораторного эксперимента;
- по лекционному курсу и соответствующим литературным источникам заблаговременно изучить теоретическую часть, относящуюся к данной лабораторной работе, а также порядок её выполнения и содержание отчета.

Организация рабочего места в лаборатории и порядок выполнения лабораторных работ

Для проведения лабораторных работ каждому студенту отводится определенное место, которое является постоянным на время прохождения практикума. Рабочее место должно быть укомплектовано необходимым набором химической посуды, реактивами и простейшими приборами, оно должно быть максимально свободным и чистым.

Практическая часть работы выполняется в лаборатории обучающимися в количестве, не превышающем 13-15 человек. Опыты выполняются студентами небольшими группами (бригадами) в количестве 2-4 человек. В связи с этим перед началом работы вся учебная группа разбивается на бригады.

Рабочее время делится на три интервала. В течение первой трети занятия половина учебной группы выполняет практическую часть работы под руководством первого преподавателя. В это время вторая половина учебной группы сдаёт коллоквиум или выполняет письменную проверочную работу в учебной аудитории под руководством второго преподавателя. В течение следующей части занятия подгруппы меняются ролями. На заключительном этапе занятия все учащиеся находятся в учебной аудитории – оформляют отчёт по работе. В конце занятия преподаватели принимают защиту отчётов.

Выполнение лабораторной работы

Успешное выполнение лабораторных работ может быть достигнуто в том случае, если исследователь отчетливо представляет себе цель эксперимента и ожидаемые результаты, поэтому важным условием обстоятельности проводимых исследований является тщательная подготовка к лабораторной работе.

Лабораторную работу необходимо проводить не торопясь, обдумывая каждое действие.

В течение всего времени занятий студенты должны находиться на своих рабочих местах, выходить из помещения лаборатории во время занятий можно только с разрешения преподавателя.

Правила оформления отчетов

При выполнении лабораторной работы студент обязан записывать все наблюдения, полученные результаты и расчеты. В отдельных случаях рекомендуется зарисовывать схему установки или прибора. Делая записи в тетради, следует четко излагать суть проведенного опыта, отмечая результат экспериментального исследования. Желательно указывать продолжительность отдельных операций, а также все изменения или возможные отступления от прописанной методики.

Отчёт по работе должен содержать:

1. Название эксперимента.
2. Цель эксперимента.
3. Материальное обеспечение.
4. Краткое описание хода проведения эксперимента (рисунки и схемы лабораторных установок).
5. Результаты эксперимента в виде таблиц и графиков.
6. Обработку результатов эксперимента (расчет величин, оценку погрешности).
7. Выводы.

Отчёт оформляется в тетради (24 листа), рассчитанной на 3 семестра (6 лабораторных работ).

1. ВЕРОЯТНОСТНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Теоретическая часть

Математическая обработка результатов исследований. Погрешность измерений

Результаты экспериментальных исследований нуждаются в обязательной математической обработке. Существующие в настоящее время методы обработки экспериментальных данных обобщены во многих учебных литературных источниках и исследователю необходимо только правильно их использовать. Вопросы, решаемые при обработке результатов эксперимента, не являются сложными. Они заключаются в подборе эмпирических формул и оценке результатов экспериментальных исследований, точности измерений, исследовании корреляционных зависимостей и некоторые другие.

Любой измерительный процесс подвержен влиянию множества факторов, искажающих результат измерения. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью*. Оценка погрешности результатов экспериментального исследования является важнейшей задачей метрологии.

Погрешность измерения – это отклонение результата измерений x от истинного x_0 (действительного) значения измеряемой величины. В зависимости от формы представления различают *абсолютную* и *относительную* погрешности измерений [2].

Абсолютная погрешность (Δx) измерения определяется как разность между истинным x_0 и измеренным x_i значениями физической величины:

$$\Delta x = x_0 - x_i. \quad (1)$$

Абсолютная погрешность может быть положительной или отрицательной в зависимости от того уменьшен или увеличен результат измерения по отношению к истинному значению.

Относительная погрешность δ – отношение абсолютной погрешности к истинному значению или к результату измерения:

$$\delta = \pm \frac{\Delta x}{x_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Относительная погрешность выражается в процентах.

Основными характеристиками измерительных приборов, влияющими на погрешность выполняемых с их помощью измерений, являются *предел измерения* и *цена деления*. Для электроизмерительных приборов важной величиной также является *класс точности прибора* [3].

Предел измерения (П) – это максимальное значение величины, которое может быть измерено с помощью данной шкалы прибора. Если предел измерения не указан отдельно, то его определяют по оцифровке прибора.

Цена деления (Ц) – значение измеряемой величины, соответствующее самому малому делению шкалы.

$$Ц = П / N, \quad (3)$$

где N – число делений на шкале прибора.

Например, если шкала имеет $N = 50$ делений и принадлежит амперметру с пределом измерений 5 А, то цена деления равна $5/50=0,1$ (А).

Класс точности прибора (К) представляет собой отношение абсолютной приборной погрешности δ к пределу измерения шкалы $П$, выраженное в процентах:

$$K = (\delta / П) \cdot 100\%. \quad (4)$$

Значение класса точности (без символа %) указывается, как правило, на электроизмерительных приборах. Электроизмерительные приборы, используемые и при выполнении лабораторных работ, могут иметь класс точности 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 4,0. Более грубые приборы обозначения класса точности не имеют [3].

В суммарную погрешность результата измерения вносят вклад погрешности двух различных типов: *систематической* и *случайной*. При этом в обрабатываемой серии данных должны отсутствовать *промахи* (грубые ошибки). Промахи обычно обусловлены неправильным отсчётом по прибору, ошибкой при записи наблюдений, влиянием сильной внешней помехи, сбоем в работе аппаратуры. Поэтому перед проведением любой обработки экспериментальных данных, следует проверить их на промахи.

Для выявления промахов служит статистический тест, называемый *Q -тестом* или *Q критерием*. Алгоритм выявления промахов по *Q* критерию заключается в следующем. Серию экспериментальных данных упорядочивают по возрастанию:

$$x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n, \quad (5)$$

где n — число измерений.

В качестве возможного промаха рассматривают одно из крайних значений x_1 или x_n – то значение, для которого больше разность $x_2 - x_1$ либо, соответственно, $x_n - x_{n-1}$. Расчётное значение критерия $Q_{\text{расч}}$, в зависимости от проверяемого значения, рассчитывается по формулам (6) или (7):

$$Q_{\text{расч}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}; \quad (6)$$

$$Q_{\text{расч}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}; \quad (7)$$

Полученное значение $Q_{\text{расч}}$ находится в пределах от 0 до 1. Критической величиной служит табличное значение критерия $Q_{\text{табл}}$ (рис. 1), зависящее от доверительной вероятности P и общего числа измерений n .

n	P		
	0.90	0.95	0.99
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

Рис. 1. Критические значения Q -критерия для различной доверительной вероятности P и числа измерений n

Если $Q_{\text{расч}}$ превышает критическое значение $Q_{\text{табл}}$, то проверяемое значение считают промахом и из серии данных исключают. После этого следует проверить на наличие промахов оставшиеся данные (с другим значением n), поскольку промах в серии может быть не один. Наиболее достоверные результаты при использовании Q критерия получают при $n=5 \div 7$.

Систематическая погрешность $\Delta x_{\text{сист}}$ – это составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при

повторных измерениях данной величины. Типичными источниками систематических погрешностей бывают:

- несовершенство используемой измерительной аппаратуры;
- несовершенство используемого метода измерений;
- плохая настройка измерительной аппаратуры;
- недостаточное постоянство условий опыта;
- влияние окружающей среды;
- постоянные ошибки экспериментатора;
- неучтенные влияния других параметров. Систематические погрешности считаются потенциально устранимыми. Чтобы избежать или уменьшить систематические погрешности необходимо критически относиться к методам исследования, совершенствуя их, применяя более точные приборы, следя за их исправностью и т.д. [3]

Систематическая погрешность рассчитывается по формуле:

$$\Delta x_{\text{сист}} = t_{p,n} \cdot \theta, \quad (8)$$

где θ - абсолютная погрешность средства измерения (число, равное половине цены деления измерительного прибора, либо в случае цифрового прибора – минимальному значению измеряемой величины); $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента при числе измерений n и доверительной вероятности P . Таблица коэффициентов Стьюдента в зависимости от числа измерений и доверительной вероятности приведена в Приложении 1.

Случайная погрешность $\Delta x_{\text{случ}}$ – это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях данной величины.

Для оценки случайной погрешности необходимо предварительно вычислить *среднее арифметическое* $x_{\text{ср}}$ из серии результатов повторных (параллельных) измерений x_1, x_2, \dots, x_n по формуле:

$$x_{\text{ср}} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (9)$$

где x_i — текущее значение измеряемой величины.

Далее рассчитывается *среднее квадратическое отклонение* или *среднеквадратичная погрешность* $S(x)$ для числа измерений $n < 20$ по формуле (10):

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{ср}} - x_i)^2}{n-1}} \quad (10)$$

для многократного числа измерений ($n > 20$) по формуле (11):

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2}{n(n-1)}} \quad (11)$$

Случайная погрешность измерений определяется произведением (12):

$$\Delta x_{случ} = S(x) \cdot t_{p,n}, \quad (12)$$

где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента при числе измерений n и доверительной вероятности P . Таблица коэффициентов Стьюдента в зависимости от числа измерений и доверительной вероятности приведена в Приложении 1.

Произведение $S(x) \cdot t_{p,n}$ ещё называют *доверительным интервалом измерений*.

Общая погрешность измерений рассчитывается по формуле:

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{случ}^2 + \Delta x_{сист}^2}. \quad (13)$$

Результат измерений записывается в виде:

$$x = x_{cp} \pm \Delta x. \quad (14)$$

Выражение (10) означает, что с вероятностью равной P , результат измерений не выходит за пределы доверительного интервала. При обычных измерениях можно ограничиться доверительной вероятностью $P = 0,95$, а самая высокая вероятность 0,99.

Ошибка результата определяется не только неточностями измерений, но и *неточностями вычислений*. Любое округление результата представляет собой систематическую погрешность. Поэтому, вычисления необходимо проводить так, чтобы погрешность округления результата вычислений была на порядок меньше случайной погрешности результата измерений. Поскольку вычисления выполняются прежде, чем получена оценка погрешности, то для выполнения этого условия все вычисления в экспериментальных исследованиях следует производить с числом значащих цифр, превышающих на единицу число значащих цифр, полученных при измерениях. Это позволяет в дальнейшем выполнить правильное округление результата с учетом погрешности.

Судебному эксперту достаточно часто приходится искать статистическую взаимосвязь (тесноту связи) между характеристиками или признаками, т.е. проводить *корреляционный анализ*.

Задачами корреляционного анализа являются [4]:

- установление существующей взаимосвязи;
- определение роли признаков в данной взаимосвязи (факторного признака, оказывающего влияние на другие связанные с ним

признаки, или результирующего признака, изменяющегося под действием факторного признака);

- оценку тесноты связи (количественной меры зависимости признаков);
- выбор аналитической формы изучаемой зависимости в виде определенной математической функции (регрессии) и оценку ее параметров;
- проверку адекватности выбранного функционального вида зависимости (статистической модели взаимосвязи).

Зависимость, при которой изменению значений факторного признака соответствует изменение среднего значения результирующего признака, называется *корреляционной*.

Термин «корреляция» был введен в науку выдающимся английским естествоиспытателем Френсисом Гальтоном в 1886 г. Однако точную формулу для подсчета коэффициента корреляции разработал его ученик Карл Пирсон.

Коэффициент корреляции рассчитывается по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (15)$$

где x_i – значения, принимаемые в выборке X,

y_i – значения, принимаемые в выборке Y;

\bar{x} – среднее значение по X, \bar{y} – среднее значение по Y.

Сила связи не зависит от ее направленности и определяется по абсолютному значению коэффициента корреляции r_{xy} . Максимальное возможное абсолютное значение коэффициента корреляции $r_{xy}=1,00$; минимальное – $r_{xy}=0,00$.

Общая классификация корреляционных связей (по Ивантер Э.В., Коросову А.В., 1992):

сильная, или тесная при коэффициенте корреляции $r > 0,70$;

средняя при $0,50 < r < 0,69$;

умеренная при $0,30 < r < 0,49$;

слабая при $0,20 < r < 0,29$;

очень слабая при $r < 0,19$.

Знак коэффициента корреляции очень важен для интерпретации полученной связи. Если знак коэффициента корреляции — плюс, то связь между коррелирующими признаками такова, что большей величине одного признака (переменной) соответствует большая величина другого признака (другой переменной), то есть если один показатель (переменная) увеличивается, то соответственно увеличивается и другой показатель (переменная). Такая зависимость носит название *прямо пропорциональной зависимости*.

Если же получен знак минус, то большей величине одного признака соответствует меньшая величина другого, то есть, при наличии знака минус, увеличению одной переменной (признака, значения) соответствует уменьшение

другой переменной. Такая зависимость носит название *обратно пропорциональной зависимости*.

Метод корреляционного анализа часто не ограничивается нахождением тесноты связи между исследуемыми величинами. Иногда он дополняется составлением уравнений регрессии, которые получают с помощью одноименного анализа, и представляющих собой описание корреляционной зависимости между результирующим и факторным (факторными) признаком (признаками). Этот метод в совокупности с рассматриваемым анализом составляет *метод корреляционно-регрессионного анализа*.

Регрессионный анализ – статистический аналитический метод, позволяющий вычислить предполагаемые отношения между зависимой переменной и независимыми переменными. С помощью полученного уравнения регрессии можно прогнозировать значения y .

Регрессия – функция, позволяющая по значению одной переменной величины определить средние значения другой величины, связанной с первой корреляционно. Регрессия может быть линейной и нелинейной. С помощью линейной регрессии можно выяснить, как количественно меняется одна величина при изменении другой величины на единицу. Для определения размера этого изменения применяется специальный коэффициент – *коэффициент регрессии*, равный числу, на которую в среднем изменяется переменная величина при изменении другой, связанной с ней корреляционно, на единицу. С помощью коэффициента регрессии можно без специальных измерений определить значение одной величины, зная значение другой.

Линейной регрессией называется функция, которая выражается уравнением прямой:

$$\bar{y}(x) = a + bx, \quad (16)$$

где y – зависимая переменная; x – независимая переменная;

a – коэффициент сдвига (константа, длина отрезка от 0 до точки пересечения с осью Y); b – коэффициент регрессии (характеризует угол наклона прямой).

Задача регрессионного анализа сводится к поиску коэффициентов a и b .

Коэффициент b рассчитывается по формуле:

$$b = \frac{\overline{y \cdot x} - \bar{y} \cdot \bar{x}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}, \quad (17)$$

Коэффициент a рассчитывается по формуле:

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}. \quad (18)$$

По коэффициенту детерминации R^2 определяют адекватность модели, то есть насколько точно полученное уравнение регрессии описывает модель.

1.2. Практическая часть

1.2.1. Определение погрешностей измерений

Цель работы: провести математическую обработку результатов измерений различными средствами измерений с оформлением отчёта.

Материальное обеспечение:

- инфракрасный пирометр;
- рулетка;
- штангенциркуль;
- секундомер;
- барометр-анероид.

Порядок выполнения работы

1. Провести измерения не менее пяти раз каждой геометрической или физической величины с помощью имеющихся средств измерений: инфракрасный пирометр; рулетка; штангенциркуль; секундомер; барометр-анероид. Результаты занести в таблицу, обращая внимание на количество значащих цифр после запятой:

Таблица 1

Результаты измерений

№ п/п	Средство измерения	Результаты измерений					$x_{\text{ср}}$	θ
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5		
1	Барометр-анероид							
2	Секундомер							
3	Рулетка							
4	Пирометр							
5	Штангенциркуль							

2. Определить инструментальную погрешность каждой серии измерений с применением того или иного средства измерения (результат занести в табл. 1).

3. Рассчитать систематическую погрешность каждой серии измерений (все расчёты должны быть представлены в отчёте).

4. Рассчитать случайную погрешность каждой серии измерений (все расчёты должны быть представлены в отчёте).

5. Рассчитать общую погрешность каждой серии измерений (все расчёты должны быть представлены в отчёте).

6. Записать результат испытаний, обращая внимание на количество значащих цифр после запятой.

7. Рассчитать абсолютную и относительную погрешность измерений, учитывая, что истинным значением считается наиболее часто встречаемое из полученных значений.

8. Определить точность измерений и класс точности средства измерения.

9. Сделать вывод по работе.

1.3 Расчётная часть работы

1.3.1. Расчёт коэффициента корреляции

1. Рассчитать коэффициент линейной корреляции для следующих значений X и Y:

X	5	7	9	12	15	18	21
Y	17	21	27	30	38	46	53

2. Рассчитать коэффициент линейной корреляции для следующих значений X и Y:

X	6	10	12	16	20	23	27
Y	21	25	30	36	44	52	60

3. Рассчитать коэффициент линейной корреляции для следующих значений X и Y:

X	7	10	12	16	20	23	27
Y	20	25	30	36	44	52	61

4. Рассчитать коэффициент линейной корреляции для следующих значений X и Y:

X	4	9	12	16	20	23	27
Y	21	25	30	36	44	52	59

1.3.2. Уравнение линейной регрессии

1. Рентгеноструктурный анализ лекарственного препарата показал интенсивность дифракционного излучения при следующих углах их отклонения:

Интенсивность X лучей, %	12	15	18	24	30	35	40
Угол отклонения, θ	2	4	6	8	10	12	14

Провести регрессионный анализ и получить уравнение регрессии. Построить график зависимости, обозначить a и b .

2. Термический анализ древесины, пропитанной ОЗС показал изменение потери массы при повышении температуры:

X	100	200	300	400	500
Y	3	12	35	60	84

Провести регрессионный анализ и получить уравнение регрессии. Выполнить прогноз потери массы древесины при температуре 600 °С. Построить график зависимости, обозначить a и b .

3. Термический анализ древесины, пропитанной ОЗС показал изменение потери массы при повышении температуры:

X	150	200	250	300	350	400	450
Y	7	14	25	36	49	58	67

Провести регрессионный анализ и получить уравнение регрессии. Выполнить прогноз потери массы древесины при температуре 500 °С. Построить график зависимости, обозначить a и b .

4. Рентгеноструктурный анализ наркотического средства показал интенсивность дифракционного излучения при следующих углах их отклонения:

Интенсивность X лучей, %	10	14	18	25	30	35	40
Угол отклонения, θ	2	4	6	8	10	12	14

Провести регрессионный анализ и получить уравнение регрессии. Построить график зависимости, обозначить a и b .

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

2.1. Теоретическая часть

Для определения качественного состава исследуемых веществ и материалов часто используют *масс-спектральный метод анализа*. Масс-спектрометрический анализ дает важную информацию для определения молекулярной массы, молекулярной формулы или элементного состава и структуры молекул. Без масс-спектрального анализа не обходится контроль над незаконным распространением наркотических и психотропных средств, криминалистический и клинический анализ токсичных препаратов, анализ взрывчатых веществ [5]. С помощью метода масс-спектрометрии таможенные службы могут подтверждать соответствие исследуемого вещества или материала заявленному виду и качеству. Использование этого метода позволяет определить виновных в разливах нефтяных пятен в океане или на земле, установить применение химических средств (например, пестицидов) в пищевых продуктах, применение допинга у спортсменов и многое другое [5].

Масс-спектрометрия - физический метод, основанный на ионизации молекул изучаемого вещества с последующим разделением ионов по величине отношения массы к заряду и детектированием [6]. Масс-спектрометрия является наиболее чувствительным спектроскопическим методом молекулярного анализа, позволяя анализировать очень малые количества вещества, вплоть до 10^{-13} кг (такое количество невозможно увидеть невооружённым глазом). Достигать таких результатов позволяет особенность метода: исследуемое вещество переводят в газообразное состояние, после чего его ионизируют в вакууме. Вакуум нужен для того, чтобы ионы находились на значительном расстоянии друг от друга и не могли провзаимодействовать, поскольку они являются чрезвычайно реакционноспособными [5].

Масс-спектрометрия - это метод измерения отношения массы заряженных частиц к их заряду (m/z) [6]. Масс-спектрометр создает заряженные частицы (ионы) из анализируемых химических веществ и использует электрическое и магнитное поля для измерения *массовых чисел* (отношение масса/заряд, m/z) заряженных частиц. Масс-спектрометрию используют для определения относительной молекулярной массы M_r соединения, которую выражают в атомных единицах массы (а.е.м.). Одна атомная единица массы равна $1/12$ массы изотопа углерода с массовым числом ($1 \text{ а.е.м.} = 1,660541 \cdot 10^{-27}$).

Современный масс-спектрометр — чрезвычайно сложный и компьютеризованный прибор. Он состоит из пяти узлов, отражающих пять важных разделов аналитической масс-спектрометрии: систем ввода пробы, ионизации аналита, разделения ионов по массам (зарядам), детектирования ионов и обработки данных [6].

Масс-спектр вещества обычно представляется в виде вертикальных отрезков, каждый из которых представляет ион, имеющий определенное отношение массы к заряду m/z (положение на оси абсцисс) и величину, которая указывает на относительную встречаемость иона в образце (ордината спектра). Схема, демонстрирующая образование заряженных частиц при электронном ударе в квадрупольном масс-спектрометре представлены на рис. 2.1.

<i>Варианты взаимодействия:</i>		
Молекула + \bar{e}	→	ионизация молекулы
	→	фрагментация молекулы
	→	многозарядные ионы
	→	изотопический эффект
Пример:		
$\text{CO}_2 + \bar{e}$ (70eV)	→	CO_2^+ 44 (m/z)
	→	C^+ 12 (m/z)
	→	O^+ 16 (m/z)
	→	CO^+ 18 (m/z)
	→	CO_2^{++} 22 (m/z)
	→	$^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$ 46 (m/z)

Рис. 2.1. Схема образования заряженных частиц при электронном ударе в квадрупольном масс-спектрометре

Результаты измерений представляют в форме графика, на котором в виде столбиков откладывают относительную интенсивность пиков в процентах, которые пропорциональны количеству ионов с данным отношением массы к заряду (рис. 2.2).

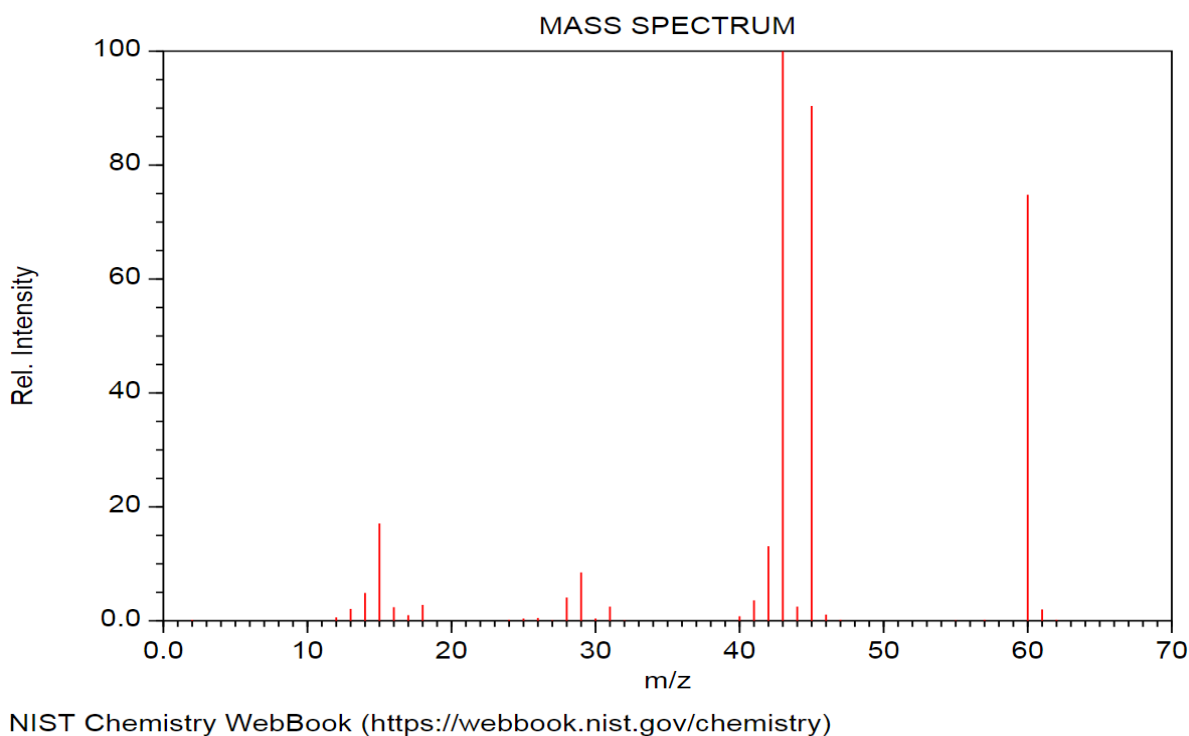


Рис. 2.2. Пример масс-спектра

Набор рассортированных по массам ионов, несущий информацию о структуре молекулы, настолько характерный для определенного органического соединения, что его называют «отпечатком пальцев», то есть настолько же индивидуальный как рисунок на пальцах человека.

Масс-спектр содержит следующие типы ионов.

- *Молекулярный ион* – это молекула с положительным зарядом (катион-радикал), полученным за счёт отрыва электрона от нейтральной молекулы, т.е это ионизированная, но не фрагментированная молекула. Пик молекулярного иона имеет высокую интенсивность. Молекулярный пик указывает на вес молекулярного иона.
- *Основной (базовый) ион* – это ион, пик которого в спектре имеет максимальную интенсивность, как правило – это наиболее стабильная часть (фрагмент) молекулярного иона. Фрагмент (фрагментарный ион) – это ион, который образовался при распаде молекулярного иона при разрыве связей.
- *Фрагментный пик* появляется при распаде молекулы на фрагменты (ионы). Молекула может разваливаться на фрагменты, что усложняет понимание спектра масс.

Интерпретация масс-спектров различных веществ и материалов.

Использование сильных способов ионизации молекул, например электронный удар, приводит к разрушению её на осколки, которые фиксируются в масс-спектре. При интерпретации масс-спектров необходимо учитывать, что пики анализируемых веществ могут накладываться друг на друга, усложняя процесс идентификации. На рис. 2.3 наглядно показано наложение пиков при совпадении массовых чисел анализируемых молекул.

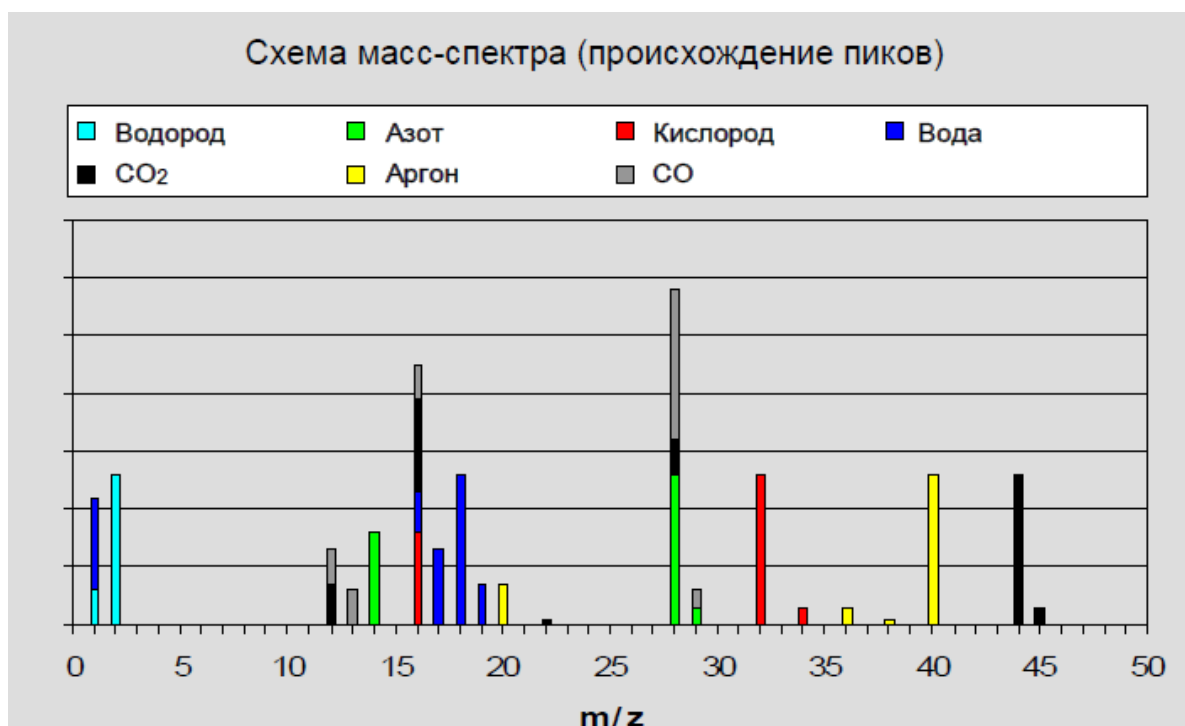


Рис. 2.3. Наложение пиков в масс-спектре при анализе веществ сложного состава

Начинать интерпретацию масс-спектра следует с установления пика *молекулярного иона*, т.е. пика, соответствующего ионизированной, но не распавшейся исходной молекулы. Молекулярный пик (МП) обычно располагается справа от всех пиков, расположенных на спектре, и имеет невысокую интенсивность. Относительная интенсивность МП позволяет сделать определенные предположения о его структуре и принадлежности анализируемого соединения к тому или иному классу. Чем выше интенсивность молекулярного пика, тем выше прочность связей в анализируемом веществе. Массовое число МП равно массе ионизируемой молекулы, за вычетом массы одного электрона с учётом его заряда. Вероятность образования молекулярного иона больше для малых простых молекул. С ростом числа атомов в молекулах растет вероятность фрагментации иона M^+ . Такие устойчивые группы как бензольное кольцо – наоборот, способствуют образованию молекулярного иона.

Далее необходимо выделить *базовый пик* с наибольшей интенсивностью и обратиться к библиотеке спектров для его интерпретации. Большую помощь при идентификации анализируемых веществ оказывает информационно-справочная система масс-спектров NIST Chemistry WebBook [7]. Сравнение масс-спектра анализируемого вещества с масс-спектрами библиотеки позволяет идентифицировать анализируемые вещества. Современные приборы, оснащённые программным обеспечением, уже содержат базу спектров и позволяют идентифицировать анализируемые вещества в автоматическом режиме.

2.2. Экспериментальная часть

Цель работы: идентифицировать (определить качественный состав) исследуемых веществ по масс-спектрам.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. проанализировать масс-спектры проб жидкостей, полученные на квадрупольном масс-спектрометре Netzsch QMS 403 D Aëlos[®];
2. записать реакции, протекающие под действием электронного удара по молекулам заданных веществ в квадрупольном масс-спектрометре;
3. идентифицировать газы и пары жидкостей, подвергнутых электронному удару в камере масс-спектрометра;
4. результаты идентификации проб жидкостей оформить в виде отчёта.

Приборы и оборудование:

- квадрупольный масс-спектрометр Netzsch QMS 403 D Aëlos[®];
- электронные весы CUBIS.

Порядок проведения работы:

1. Провести масс-спектральный анализ неизвестных жидкостей;
2. С помощью программного обеспечения метода получить масс-спектр;
3. Проанализировать масс-спектры исследуемых жидкостей (Приложение 2), полученные на квадрупольном масс-спектрометре Netzsch QMS 403 D Aëlos[®]. Для этого необходимо определить:
 - молекулярный пик,
 - базовый пик,
 - пики, характеризующиеся высокой интенсивностью;
4. Определить молекулы каких газов и паров жидкостей подвергались электронному удару в камере масс-спектрометра;

5. Записать реакции, протекающие под действием электронного удара в квадрупольном масс-спектрометре;
6. Результаты анализа исследуемых жидкостей и их идентификации описать в отчёте.
7. Сделать вывод по работе.

3. МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТОВ СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Теоретическая часть

Микроскопия - общее название методов наблюдения в микроскоп неразличимых человеческим глазом объектов. В пожарно-технической экспертизе применяются для исследования стальных изделий с применением металлографических микроскопов и для определения микротвердости стальных и каменных материалов.

Наука, занимающаяся изучением структуры металлов и сплавов, называется металлографией. Металлографический анализ широко применяется при исследовании материалов и для технического контроля в промышленности. Это объясняется тем, что многие свойства металлов и сплавов (механические, физические, химические и технологические) зависят от их структуры, которая создается путем различных видов обработки материалов (термической, химикотермической, холодной и горячей обработкой давлением, сваркой и т.д.).

Металлографический анализ, состоящий в изучении микроструктуры металлов и сплавов при больших увеличениях с помощью оптического металломикроскопа, называется микроскопическим и складывается из следующих этапов:

- а) приготовление микрошлифа - шлифование и полирование образца;
- б) травление микрошлифа - выявление его микроструктуры;
- в) исследование строения металла или сплава под микроскопом.

В практике пожарно-технической экспертизы металлографический метод анализа применяется для дифференциации *первичного* и *короткого замыканий*. Статистические данные свидетельствуют, что в среднем каждый четвертый пожар возникает в результате аварийных режимов в электросетях и электроустановках. Из этой категории пожаров до 70% являлись следствием коротких замыканий (КЗ) в электропроводах. В таких случаях в качестве вещественных доказательств изымаются металлические проводники.

Под *первичным коротким замыканием* (ПКЗ) понимают короткое замыкание, которое происходит в отсутствие воздействия на проводник опасных факторов пожара при нормальной температуре окружающей среды и нормальном составе атмосферы.

Вторичное короткое замыкание (ВКЗ) происходит в процессе развития пожара при $T > 200^{\circ}\text{C}$, достаточной для начала интенсивного термического разложения изоляции и в атмосфере, насыщенной газообразными продуктами разложения горючих веществ CO , CO_2 , H_2 и др., но при пониженном содержании кислорода.

Числовая апертура характеризует светособирающую и разрешающую способность микроскопа.

Предварительные выводы о причине разрушения проводника позволяет сделать уже **визуальный осмотр**. Как известно, оплавления, возникшие в результате действия электрической дуги при коротком замыкании, носят **локальный** характер и имеют **округлую форму**, вид **косого среза** или **кратера**. Сечение проводника при этом, если и изменено, то лишь вблизи места оплавления, на небольшом участке.

Для проводников, оплавленных в результате термического воздействия пожара, характерна **протяженная зона оплавления**, значительные изменения сечения по длине провода.

Еще один признак, который отмечается при наличии свехтока КЗ в проводнике изоляция отслаивается от жилы и легко снимается. В то же время, при нагреве внешними тепловыми потоками в ходе пожара, изоляция способна размягчаться, течь, но в остальных ненагретых местах плотно прилегает к проводнику.

Плавнение медного провода под воздействием внешнего нагрева (ВКЗ) происходит преимущественно по его поверхности, а в центре сечения остается нерасплавленная медь, что и обнаруживается на шлифе при металлографическом исследовании. Перегрев же провода токами ПКЗ или перегрузка создают в металле жилы большое количество газовых пустот.

Было замечено, что содержание углерода в проводах, оплавленных первичным КЗ, в 2-5 раз ниже, чем при вторичном коротком замыкании. Это также является следствием различий в газовом составе среды при первичном и вторичном КЗ, повышенного содержания в ней во втором случае окислов углерода, взаимодействующих при температуре пожара с металлом жилы провода.

Металлографический анализ дает возможность, окончательно диагностировать причину разрушения токопроводящей жилы.

Исходные медные и алюминиевые провода имеют волокнистую, а медь - еще и мелкозернистую нерекристаллизованную структуру. На проводе, подвергшемся тепловому воздействию пожара, по мере приближения к зоне нагрева могут наблюдаться участки, где произошла частичная, полная и собирательная рекристаллизация, пережог, плавление и, наконец, разрушение. Зона пережога наблюдается, правда, только в алюминиевых проводниках и в явно выраженном виде отсутствует в медных.

После короткого замыкания изменение структуры проводников происходит локально в области разрушения. При этом у алюминиевых проводников на металлографическом шлифе обнаруживаются участки с литым

рекристаллизованным (равноосная рекристаллизованная структура) зерном. Изменений структуры металла на других участках провода не наблюдается, т.к. КЗ не приводит к нагреву проводов, способному обеспечить протекание процесса рекристаллизации.

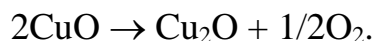
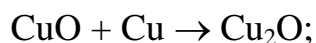
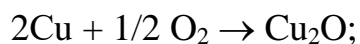
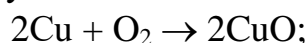
При экспертных исследованиях металлических проводников со следами оплавлений решаются два основных вопроса:

1. Произошло ли оплавление проводников в результате короткого замыкания или термического воздействия пожара;
2. Если оплавление произошло в результате КЗ, то определить момент его возникновения.

Окончательный вывод о причинной связи КЗ и пожара делается при производстве комплексной пожарно-технической экспертизы.

Важным является также и определение степени термического поражения самого проводника от воздействия пожара, что используется для определения зон наибольших термических повреждений. Данная информация может быть весьма полезной при выявлении очага пожара.

При нагревании на воздухе на поверхности медного проводника идут следующие химические реакции:



Закись меди Cu_2O образуется, в основном, за счет последней реакции.

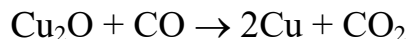
При температуре выше 800°C . Cu_2O устойчива к дальнейшему температурному воздействию, т.к. температура ее плавления составляет 1166°C .

Окисление меди происходит по реакции $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ за счет двухсторонней диффузии: с одной стороны - атомов кислорода вглубь металла, а с другой - атомов меди к поверхности проводника. Атомы кислорода при взаимодействии с матричной медью вначале образуют на ее поверхности слой окислы. На внутренней стороне этого слоя постепенно возникает окись меди CuO , из которой за счет диффузии образуется Cu_2O . Окись меди обладает плохой адгезией к поверхности медной жилы и легко осыпается при механическом воздействии на проводник.

При КЗ, возникшем до пожара, по длине проводника возникает градиент температур. В месте оплавления достигается температура расплавленной меди 1083°C и выше. На поверхности капли при этом интенсивно образуется закись меди по реакции $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$. По мере удаления от места оплавления температурное влияние дуги КЗ ослабевает и содержание закиси меди на поверхности уменьшается. На расстоянии 25-30 мм от места оплавления концентрация закиси меди в приповерхностном слое соответствует концентрации в исходном проводнике. В то же время, как показали экспериментальные исследования, концентрация закиси меди в приповерхностном слое участка, примыкающего к месту оплавления, остается

достаточно высокой, несмотря на то, что этот участок не подвергался непосредственному воздействию дуги КЗ.

В условиях реального пожара в задымленной атмосфере содержатся продукты неполного сгорания органических веществ, в частности СО. В этом случае при КЗ, возникшем в процессе пожара, будет происходить восстановление окиси меди в месте оплавления по реакции:



Если КЗ предшествовал высокотемпературный отжиг в условиях незначительного задымления, то на поверхности проводника образуется окисный слой. Поскольку вторичное короткое замыкание приводит к восстановлению оксидов только на поверхности места оплавления и в прилегающем участке, приповерхностная концентрация оксидов на этих участках будет значительно ниже, чем в отстоящем участке.

Если КЗ произошло сразу же вслед за разрушением изоляции и проводники не подвергались предварительному окислительному отжигу, окисные фазы отсутствуют и в месте оплавления (примыкающем участке), и в отстоящем участке.

Важным фактором является также высокотемпературный отжиг, произошедший после КЗ. В условиях реального пожара возможен окислительный отжиг (при отсутствии газов-восстановителей) и восстановительный отжиг (в атмосфере продуктов неполного сгорания). Окислительный отжиг при температуре 900 °С и выше в течении 40 мин и более приводит к равномерному окислению медной жилы по всей длине, и дифференцирующие признаки уничтожаются. Восстановительный отжиг при температуре 900 °С и выше в течение 40 мин и более приводит к восстановлению окисной пленки по всей длине жилы и также уничтожает дифференцирующие признаки.

3.2. Экспериментальная часть

Металлографический анализ медных проводников с оплавлениями

Цель работы: изучение методики наличия следов КЗ и предварительной возможности определения причастности короткого замыкания к возникновению пожара и дифференциации момента возникновения дугового оплавления на медном проводнике (ПКЗ/ВКЗ) с помощью металлографического анализа.

Приборы и оборудование

Микроскоп металлографический инвертированный МЕТАМ ЛВ-41 предназначен для исследования микроструктуры металлов, сплавов и других непрозрачных объектов в отражённом свете в светлом и тёмном поле.



Рис. 3.1. Микроскоп металлографический инвертированный МЕТАМ ЛВ-41

Микроскоп имеет возможность передачи изображения объекта с помощью адаптера на видеокамеру с целью визуализации и последующего компьютерного анализа изображения.

Увеличение объективов микроскопа: 5, 10, 20, 50, 100 крат.

Увеличение окуляров 10 и 15 крат.

В качестве образцов для исследования используются подготовленные микрошлифы оплавлений.

Перед выполнением работы преподаватель объясняет принципы работы на металлографическом микроскопе.

Порядок выполнения работы

Подготовка микроскопа к визуальному наблюдению

Установить объектив и окуляр соответственно выбранному увеличению.

Винтами установить отверстие съёмной шайбы над объективом.

Над отверстием съёмной шайбы установить микрошлиф полированной поверхностью вниз.

Поворотом стопорного винта освободить макрометрический винт.

Вертикальным перемещением предметного столика, вращая макрометрический винт, найти изображение микрошлифа или др. объекта исследования и застопорить механизм грубой подачи.

С помощью микрометрического винта произвести фокусировку микроскопа на объект.

Подготовка микрошлифа

Для проведения металлографических исследований микроструктуры медного провода готовится его **микрошлиф**. Структуру микрошлифа целесообразно исследовать при увеличении $100-200\times$, а фотографирование его производить в минимальный промежуток времени во избежание окисления. Установка для приготовления металлографических шлифов приведена на рис. 3.2.



Рис. 3.2. Установка для приготовления металлографических шлифов

Металлографические исследования

- Изучить форму зёрен на металлографических снимках.
- Определить ширину переходной области.
- Определить размер дендритных зёрен.
- Сделать снимок и сохранить его.
- На раздаточном материале определить первичность или вторичность КЗ.



Рис. 3.3 Дендритные зёрна на металлографическом снимке

Обработка результатов и оформление отчета, получение выводов о результатах исследования.

Отчет о работе составляется в форме заключения (Приложение 1) по результатам исследования вещественных доказательств, изъятых с места пожара.

В отчете необходимо отразить следующую информацию:

- увеличение, при котором проводилось наблюдение микроструктуры;
- форма зерен (вытянутые, дендритное строение, равноосные, границы зерен не выявлены);
- присутствие (отсутствие) газовых раковин и пор.

На основании полученной информации сделать **выводы** о первичности (вторичности) КЗ, либо о том, что установить ПКЗ (ВКЗ) не представляется возможным (НПВ). Вывод НПВ делается в том случае, если в плоскости микрошлифа присутствуют признаки, характерные как для ПКЗ, так и для ВКЗ, либо не полностью выполнено одно из условий, характерное для ПКЗ (ВКЗ). Например, доэвтектическое строение сплава в отсутствии газовых пор и раковин. Присутствие газовых пор и раковин по поверхности шлифа однозначно определяет собой ВКЗ при любом строении оплавления. Сводная информация о признаках, характерных для ПКЗ и ВКЗ приведена в таблице.

Таблица 3.1

Критерии дифференциации коротких замыканий в медных проводниках при металлографическом исследовании

<i>Первичное короткое замыкание</i>	<i>Вторичное короткое замыкание</i>
-------------------------------------	-------------------------------------

1. Наблюдаемая структура быстрой кристаллизации - столбчатые дендриты	1. Наблюдается равноосная литая структура
2а. По границам дендритов наблюдается эвтектика Cu-Cu ₂ O. Массовая доля кислорода в меди в пределах от 0,06 до 0,39%	2а По границам равноосных литых зерен может наблюдаться эвтектика Cu-Cu ₂ O. Массовая доля кислорода в меди не превышает 0,06%
2б. Структура целиком состоит из эвтектики Cu-Cu ₂ O	2б. По границам равноосных литых зерен эвтектика отсутствует
2в. Структура состоит из эвтектики Cu-Cu ₂ O с включениями первичных кристаллов закиси меди Cu ₂ O	—
3. Газовые раковины и поры отсутствуют	3. Имеются газовые раковины и поры

В выводе даётся заключение о виде короткого замыкания и краткое обоснование.

4. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

4.1. Теоретическая часть

Одним из наиболее чувствительных методов изучения физико-химических свойств веществ является термический анализ, ведущий свое начало с 1887 года, когда Ле-Шателье впервые применил его для исследования свойств глинистых минералов.

Сущность термического анализа состоит в изучении химических реакций и различных физических превращений, происходящих под влиянием тепла либо в химических соединениях, либо в многокомпонентных системах между отдельными их составляющими. Любая химическая реакция, любое изменение состояния вещества или превращение фазы сопровождаются тепловыми эффектами, связанными с более или менее значительными изменениями внутреннего теплосодержания системы. Подобные превращения влекут за собой либо поглощение тепла (эндотермические превращения), либо выделение тепла (экзотермические превращения). Именно эти тепловые эффекты и могут быть зарегистрированы путем проведения термического анализа исследуемого вещества.

Многие химические превращения связаны также с изменением массы продуктов, вступающих в ту или иную химическую реакцию. Изменение массы, происходящее в результате химического взаимодействия или в процессе термической диссоциации с выделением газообразных продуктов, может быть определено с большой точностью путем термогравиметрического анализа (ТГА).

В пожарно-технической экспертизе из термических методов наибольшее распространение получили: термогравиметрический анализ, термический анализ (калориметрия), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Популярность данных методов объясняется тем, что с их помощью может быть исследован широкий класс веществ природного и искусственного происхождения. В пожарно-технической экспертизе к таким веществам относятся: древесина, большинство полимерных и композиционных материалов (в том числе лакокрасочные покрытия), а также неорганические строительные материалы полученные без применения высоких температур.

В рамках практикума остановимся на наиболее простом и доступном методе – термогравиметрическом анализе. В основу метода положено определение изменения массы образца в процессе его разложения под воздействием температуры.

Термогравиметрия, в свою очередь, подразделяется с точки зрения способа контроля изменения массы на:

1. Изотермическую или статическую, когда масса образца измеряется на протяжении некоторого времени при постоянной температуре;
2. Квазистатическую или ступенчатую, когда образец выдерживается при какой-либо температуре до постоянного значения массы, затем температуру поднимают до следующего значения и выдержка продолжается;
3. Динамическую, когда изменение массы образца, нагреваемого по линейному закону, записывается непрерывно (обычно совмещается с ДТА – дериватография).

В практике чаще всего используется метод ступенчатой термогравиметрии, то есть материал выдерживается в течении определенного времени при определенных, последовательно увеличивающихся значениях температуры, после чего исследуется изменение его массы. При этом для сравнительной оценки степени температурного повреждения образцы выдерживаются при температуре достаточной для протекания основных химических и физических процессов, которые для искусственных каменных материалов сводятся в основном к дегидратации, а для различного рода материалов органической природы к разложению.

Термический анализ включает группу методов, которые отличаются измеряемой характеристикой и аппаратным оформлением. Основными методами термического анализа являются: термогравиметрический (ТГ), дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) методы, метод дифференциального термического анализа (ДТА), метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термомеханический анализ (ТМА) (дилатометрия), динамический механический анализ (ДМА), определение тепло- и температуропроводности, диэлектрический анализ (ДЭА), анализ выделяемых

газов (газовый термический анализ) (ГТА). Схема методов ТА представлена на рисунке 4.1.



Рис. 4.1 – Схема методов термического анализа

Совместное использование термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании одного и того же образца на одном приборе называют синхронным термическим анализом (СТА). Объединяющим признаком всех перечисленных методов является запись отклика образца (его свойства) в зависимости от температуры (времени). Рассмотрим наиболее широко применяемые из этих методов анализа.

4.2. Экспериментальная часть

Цель работы: получение термограмм исследуемых материалов, анализ термограмм и получение информации для решения задач судебно-экспертных исследований

Приборы и оборудование: прибор синхронного термического анализа прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F5 Jupiter.

Техническую основу термического метода анализа составляет аппаратура, с помощью которой регистрируется зависимость температуры исследуемого вещества в зависимости от времени.

Конструктивно термоанализатор состоит из металлического корпуса, на

котором смонтирована высокотемпературная подъемная печь, а внутри расположены высокочувствительные весы, электронная схема управления и электрический привод подъемного устройства (рис. 4.2).



Рис. 4.2 – Термоанализатор STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH

На рисунке 4.3 приведена схема термоанализатора с ТГ держателем

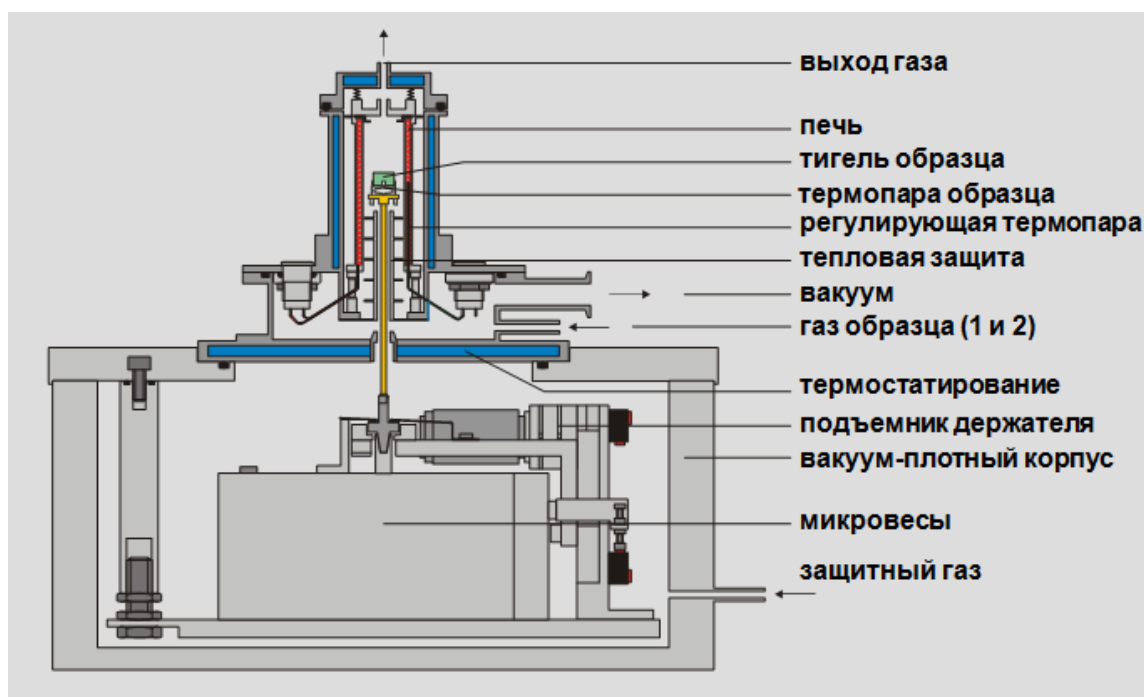


Рис. 4.3 – Схема термоанализатора с ТГ держателем (TG 209 F1 Iris)

В случае синхронного термического анализа (СТА) термоанализатор представляет собой измерительный комплекс, в котором объединены функции дифференциального сканирующего калориметра и высокочувствительных аналитических весов. Это конструктивное решение позволяет проводить одновременно в одном эксперименте и на одном образце измерения как теплоты и температуры фазового перехода, так и регистрировать при этом изменение массы исследуемого образца. Калориметрический узел, смонтированный на длинном стержне с пакетом экранов, препятствующих потерям тепла тепловым излучением, укреплен на измерительном плече весов. Принципиальная схема установки для СТА приведена на рисунке 4.4.

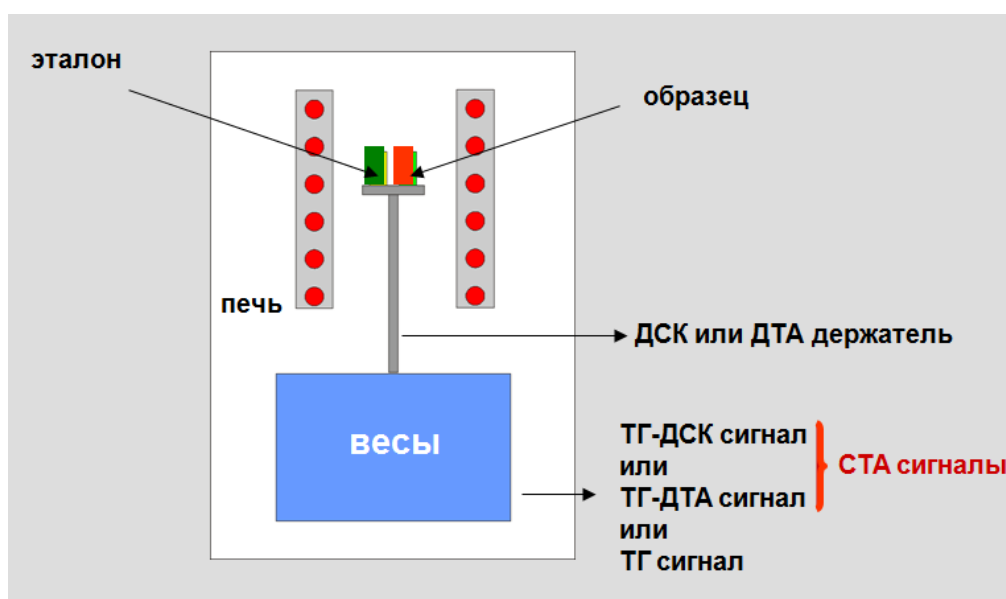


Рис. 4.4 – Принципиальная схема установки для проведения синхронного термического анализа

Электropечь представляет собой кожух с изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент. В различных термических анализаторах применяются различные электрические печи: стальная печь (рабочий температурный режим $25 \div 1000$ °C), карбидно-кремниевая (рабочий температурный режим $25 \div 1550$ °C), графитовая (рабочий температурный режим $25 \div 2000$ °C), вольфрамовая (рабочий температурный режим $25 \div 2400$ °C).

Для измерения температур эталона и образца применяют термопары. **Термопары** – это датчики ЭДС, значение которой регистрируется приборами. Материалы, применяемые для термопар, характеризуются незначительной теплоёмкостью и теплопроводностью для наименьшего искажения тепловых эффектов. Для изготовления термопар используют проволоку диаметром 0,2...0,4 мм.

Для измерения температур в широком диапазоне стандартно применяется термопара платина-платина с добавкой 10 % родия (Pt/Pt/Rh), однако предельная

температура её использования составляет 2050 К. Для температур превышающих 3000 К применяются различные сплавы вольфрама: наиболее часто используется пара вольфрам с добавками рения. Держатель с термопарой платина-платина с добавкой 10 % родия (Pt/Pt/Rh) и платиновыми тиглями представлен на рисунке 4.5.



Рис. 4.5– ДСК держатель с платиновыми тиглями прибора Netzsch STA 449 F5 Jupiter

По мере повышения верхнего предела температуры, достигаемой в печи, одной из ключевых проблем проведения термического анализа, является выбор материала тиглей. Тигли в зависимости от применяемого держателя могут быть разного объёма и из разных материалов: корунда (Al_2O_3), платины (Pt), сплава платины и родия (Pt/Rh), алюминия (Al), стали и др. Алюминиевые тигли применяют до температуры $500\div 600\text{ }^\circ\text{C}$, платиновые – до температуры $1000\div 1100\text{ }^\circ\text{C}$, кварцевые – до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$, корундовые тигли – до температуры $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Материал тиглей должен обладать хорошей теплопроводностью, химической индифферентностью и в области применяемых температур не иметь фазовых превращений. Тигли (образца и эталона) устанавливаются на сенсоре держателе.

Снятие термограммы исследуемого материала методом синхронного термического анализа, определение термоаналитических характеристик исследуемого материала по термограмме, анализ и интерпретация полученных результатов

Методика выполнения работы

- 1) Подготовить исследуемый материал для термического анализа (в случае его неоднородности, тщательно перетереть материал в ступке);
- 2) Взвесить материал в корундовом тигле на электронных весах (с точностью до 0,01 мг), предварительно обнулив массу пустого тигля;
- 3) Тигель с навеской исследуемого материала разместить на держателе термоанализатора;
- 4) Открыть газ;
- 5) Зная химическую природу анализируемого материала и цель исследования его методом синхронного термического анализа, определиться с температурным интервалом исследований, а также со средой и скоростью нагрева;
- 6) Задать температурную программу исследований;
- 7) Дождавшись состояния равновесия микровесов термоанализатора, запустить термический анализ исследуемого материала;
- 8) По окончании анализа с помощью программного обеспечения определить термоаналитические характеристики исследуемого вещества (термограмма в таблице №1);
- 9) Определить термоаналитические характеристики ещё двух материалов по предложенным термограммам (2 шт), приведённых в Приложении 3 в соответствии с вариантом (номер в списке группы). Результаты определения термоаналитических характеристик предложенных веществ или материалов занести в таблицу (термограммы №2 и №3).

№ термограммы	Зольный остаток	Количество ДТГ пиков (количество стадий)	Потеря массы при температуре 500 °С	Наибольшая скорость потери массы (указать значение температуры)	Температура плавления	Температуры эндо пиков	Температуры экзо пиков
1							
2							
3							

- 10) Выполнить описание и анализ термограмм. Описание термограммы должно в себя включать:
 - анализ ТГ кривой (количество стадий, описание стадии с наибольшей потерей массы, значения температур при 20%, 30%, 40% и т.д. потери массы (Δm), величину зольного остатка, общую потерю массы);

- анализ ДТГ кривой (количество пиков, наибольшая скорость потери массы, значения температур максимумов ДТГ пиков);
- анализ ДСК кривой (описание пиков в определённых интервалах температур, определение температуры плавления (в случае наличия пика плавления), определение температур максимумов ДСК пиков, анализ возможного протекания тех или иных физико-химических процессов).
- заключение по результатам анализа термоаналитических кривых, характеристика исследуемого материала (термостойкий или нет, плавится или нет, горючий или не горючий и т.д.).

Ниже приведён пример описания термограммы.

Пример описания термограммы неизвестного материала:

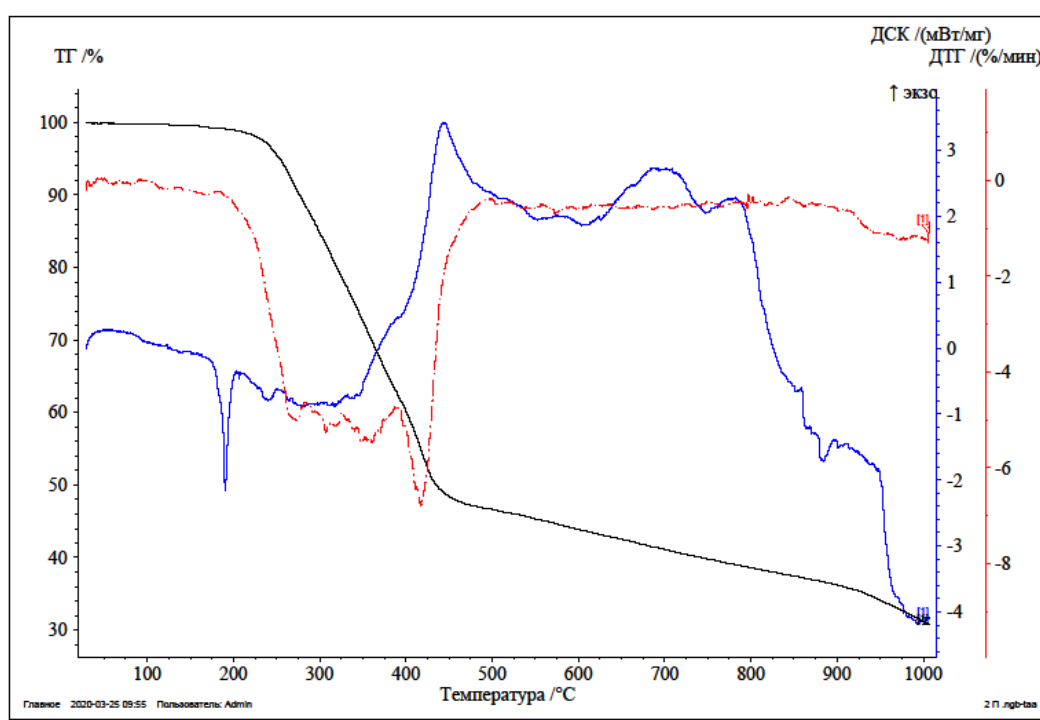


Рисунок – Термограмма неизвестного материала в инертной среде азота (скорость нагрева 20 °C/мин, платиновые тигли)

Анализируя ТГ кривую термограммы можно сделать вывод, что до температуры 200 °C материал не подвергался термической деструкции, что характеризует его как достаточно термостойкий материал. Нет признаков даже дегидратации материала. Интенсивная потеря массы образцом исследуемого материала протекает в интервале 200÷450 °C с выделением большого количества газов. При наличии кривых ионного тока, полученных методом масс-спектрометрии, можно было бы определить качественный состав выделяющихся газов.

Результаты ДТГ кривой также подтверждают интенсивный процесс потери массы (на ДТГ кривой ярко выражен комплексный ДТГ пик) в указанном температурном интервале. Скорость потери массы при температуре 420 °С достигает 7,5 %/мин. Коксовый остаток при температуре 1000 °С составил 30 %, что свидетельствует о термостойкости исследуемого материала и наличии в его составе минеральных компонентов.

На начальном этапе ДСК кривой в интервале температур 150-200 °С наблюдается эндотермический пик, соответствующий плавлению одного из компонентов исследуемого материала. В интервале температур 200-380 °С также наблюдается небольшой эндотермический пик, характеризующий эндотермический процесс разложения материала. При температуре 450 °С наблюдается ярко выраженный экзотермический пик, характеризующий процесс возможной кристаллизации и структурирования материала, скорее всего пенококса. Экзотермический эффект небольшой. Сделать вывод о горючести исследуемого материала не представляется возможным, так как анализ проводится в инертной среде азота (при отсутствии окислителя).

В целом, можно отметить, что анализируемый материал является достаточно термостойким, плавящимся материалом, выделяющим большой объём газов в интервале температур 200÷450 °С и образующим впоследствии пенококс.

11) Сделать вывод по работе.

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА В СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

5.1. Теоретическая часть

Идентификация веществ и материалов занимает важное место в судебно-экспертных исследованиях и в пожарно-технической экспертизе в частности. Большую роль при идентификации веществ различной химической природы играют *спектральные методы анализа*.

Спектральные методы анализа основаны на изучении зависимости интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны и позволяют изучать состав и структуру молекул анализируемых веществ, энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по определяемой частоте перехода и оценивать вероятность перехода по интенсивности полосы, а на их основе находить множество характеристик молекул (симметрию, геометрию, электрические свойства и т.п.).

В зависимости от условий получения различают три вида спектров: *поглощения, испускания и рассеяния* (рассеянное излучение наблюдается под каким либо углом к падающему). Интенсивность линий или полос спектра пропорциональна прежде всего числу молекул на исходном уровне – нижнем при поглощении и верхнем при испускании.

Из множества спектральных методов таких как: инфракрасная спектроскопия (ИК); комбинационное рассеивание (КР); масс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР); электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР); рентгеновские – в пожарно-технической экспертизе наибольшее распространение получили ИК-спектроскопия и рентгенфлуоресцентный анализ.

ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия изучает колебательные спектры молекул. Эти спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями, т.е. с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы.

Колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем и объясняется широкое применение их в химических исследованиях. Колебательные частоты имеют порядок $10^{12} - 10^{14}$ Гц и совпадают с ИК диапазоном частот электромагнитного излучения.

ИК-спектроскопия выгодно отличается от многих других физических методов исследования веществ большим разнообразием доступных для изучения объектов и методик подготовки образцов. Почти нет никаких ограничений, связанных с физическим состоянием вещества, а образец при необходимости может быть полностью сохранен в неизменном виде.

Газы и пары исследуют в специальных газовых кюветах. Имеются также многоходовые газовые кюветы, в которых с помощью системы зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка излучения через слой газа.

Количественные измерения интегральных интенсивностей полос в колебательно-вращательных ИК-спектрах проводят с добавкой к исследуемому газу постороннего инертного газа, стандартизируя образцы по давлению.

Жидкие образцы исследуют или в виде раствора, или в чистом виде в специальных жидкостных кюветах с заданной толщиной слоя (от долей мм до нескольких мкм), или в виде пленки получаемой при сжимании капель образца между пластинками из прозрачного материала.

Твердые образцы могут готовиться для исследования ИК спектров различными способами. Наиболее распространенными являются: прессование таблеток с KBr или другими наполнителями, приготовление суспензий в вазелиновом масле или других иммерсионных средах. Иногда исследуются также пленки, получаемые осаждением из растворов на прозрачной подложке, и тонкие пленки расплавов, например, удерживаемых на металлических сетках

силами поверхностного натяжения. Тонкие покрытия ($\sim 0,01$ мм) на гладких зеркальных поверхностях (металлических) можно изучать по принципу зеркального отражения.

В инфракрасной области спектра наблюдают сигналы, соответствующие отдельным функциональным группам [6]. Обнаружение отдельных функциональных групп производят по их характеристическим частотам. Пики, используемые для идентификации определенных функциональных групп, расположены в ближней ИК-области (ниже примерно $7,5$ мкм или 1300 см^{-1}); положение максимумов в этой области практически не зависит от углеродного скелета, с которым связана группа. Ориентировочно выделяют четыре области спектра:

- 1) $2,7 \div 4,0$ мкм – валентные колебания с участием атомов водорода ($\text{O} - \text{H}$, $\text{C} - \text{H}$, $\text{N} - \text{H}$, $\text{S} - \text{H}$);
- 2) $4,0 \div 5,0$ мкм – тройные валентные связи ($\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{N}$ и $\text{C} = \text{C} = \text{C}$);
- 3) $5,0 \div 4$ мкм – двойные валентные связи ($\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{N}$);
- 4) $6,0 \div 15$ мкм – одинарные валентные связи ($\text{C} - \text{H}$, $\text{N} - \text{H}$), группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$, группы с тяжелыми атомами и PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- [6].

Для структурного анализа часто рекомендуют следующую схему:

- 1) определение класса соединения (для алифатических соединений частота валентных колебаний $\text{C} - \text{H}$ связей < 3000 см^{-1} , для ненасыщенных – > 3000 см^{-1} , для ароматических соединений полосы наблюдаются в области $1500 \div 1600$ см^{-1});
- 2) обнаружение функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $-\text{CN}$, $>\text{C} = \text{O}$) целесообразно начинать с области высоких частот;
- 3) установление типа заместителей в ароматических соединениях, положения и характера двойных связей, влияния стерических факторов [6].

Если идентификация функциональных групп в молекуле не позволяет идентифицировать само соединение, тогда сравнивают полные спектры определяемого и стандартного соединений. Для этой цели существуют атласы спектров. Инфракрасная спектроскопия с успехом используется и в анализе неорганических веществ. Известно, например, что характеристическая частота CO_3^{2-} составляет 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} – 1130 см^{-1} , NO_3^- – 1380 см^{-1} и т.д. [6].

В пожарно-технической экспертизе ИК-спектроскопия применяется при исследовании конструкций из неорганических неметаллических материалов, различного рода органических соединений природного и искусственного происхождения. В большинстве случаев анализ проводится путем сравнительной оценки образцов изъятых с различных участков с образцами аналогичного материала заведомо не подвергавшегося внешнему воздействию, в случае инициаторов горения с помощью ИК-спектроскопии может быть не только установлена степень термической деструкции но и производится классификация вещества по имеющимся базам данных [8].

Масс-спектрометрический анализ

Метод масс-спектрометрии позволяет получить информацию о качественном составе анализируемых паров и газов, для получения которых можно использовать метод термического анализа, в ходе которого анализируемая проба образца нагревается до заданной температуры с определённой скоростью. Однако необходимо учитывать, что в большинстве случаев молекулы исследуемого вещества термически нестабильны. Это означает, что если нагревать твердый или жидкий образец для получения пара, то испарение будет сопровождаться термодеструкцией молекул, что приведет к искажению информации об изначальном составе образца. Кроме того, применяемый в квадрупольном масс-спектрометре метод ионизации (электронный удар) не всегда приводит к образованию молекулярного иона, что значительно затрудняет определение брутто-формулы молекулы. Поэтому при исследовании органических и особенно биологических молекул лучше использовать более мягкие, чем электронный удар, методы ионизации и отличные от нагрева методы получения свободных молекул исследуемого вещества, то есть перевода молекул в газовую фазу.

В зависимости от условий получения различают три вида спектров: поглощения, испускания и рассеяния (рассеянное излучение наблюдается под каким либо углом к падающему). Интенсивность линий или полос спектра пропорциональна прежде всего числу молекул на исходном уровне – нижнем при поглощении и верхнем при испускании.

Метод масс-спектрометрии позволяет получить информацию о качественном составе анализируемых паров и газов, для получения которых можно использовать метод термического анализа, в ходе которого анализируемая проба образца нагревается до заданной температуры с определённой скоростью. Однако необходимо учитывать, что в большинстве случаев молекулы исследуемого вещества термически нестабильны. Это означает, что если нагревать твердый или жидкий образец для получения пара, то испарение будет сопровождаться термодеструкцией молекул, что приведет к искажению информации об изначальном составе образца. Кроме того, применяемый в квадрупольном масс-спектрометре метод ионизации (электронный удар) не всегда приводит к образованию молекулярного иона, что значительно затрудняет определение брутто-формулы молекулы. Поэтому при исследовании органических и особенно биологических молекул лучше использовать более мягкие, чем электронный удар, методы ионизации и отличные от нагрева методы получения свободных молекул исследуемого вещества, то есть перевода молекул в газовую фазу. Схема квадрупольного масс-спектрометра приведена на рис. 5.1.

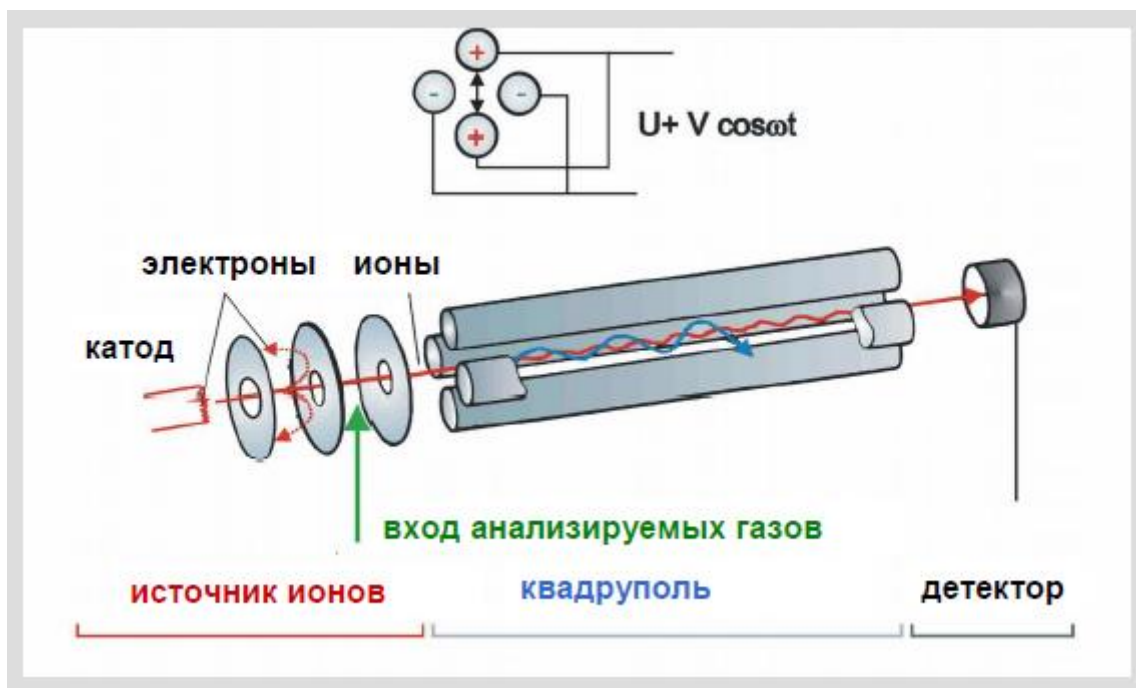


Рис. 5.1 . Схема квадрупольного масс-спектрометра

Квадрупольный масс-анализатор представляет собой устройство, состоящее из четырех стержней из нержавеющей стали, имеющих гиперболическое или круглое поперечное сечение и расположенных строго параллельно на окружности. Пары противоположных стержней присоединены к противоположным полюсам источника постоянного напряжения, на которое накладывается переменное напряжение. Переменное радиочастотное поле эффективно усиливает и подавляет постоянное поле. Ионы из источника вводятся в поле квадруполя посредством ускоряющего потенциала величиной до 20 В. Проходя через квадрупольный фильтр, ионы начинают осциллировать в плоскости, перпендикулярной оси квадруполя. Устойчивыми являются только траектории ионов с определенным отношением массы к заряду; эти ионы проходят через фильтр к детектору. Остальные ионы не проходят фильтр, поскольку амплитуда их осцилляции становится бесконечной. Квадрупольные масс-спектрометры обеспечивают высокую скорость сканирования и автоматическое переключение с детектирования положительно заряженных ионов на отрицательно заряженные [6].

Масс-спектрометр создает заряженные частицы (ионы) из химических веществ и использует электрическое и магнитное поля для измерения массы (отношение масса/заряд, m/z) заряженных частиц. Масс-спектр вещества обычно представляется в виде вертикальных отрезков, каждый из которых представляет ион, имеющий определенное отношение массы к заряду m/z (положение на оси абсцисс) и величину, которая указывает на относительную встречаемость иона в образце (ордината спектра).

Набор рассортированных по массам ионов, несущий информацию о структуре молекулы, настолько характерный для определенного органического соединения, что его называют "отпечатком пальцев", то есть настолько же

индивидуальный как рисунок на пальцах человека. Большую помощь при идентификации оказывает банк масс-спектральных данных, который заказчик получает вместе с прибором. 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. Единственное необходимое условие для такой идентификации – наличие в банке данных спектра того самого вещества, которое поступило для анализа.

Фрагментация молекулярного иона представляет собой сложную сеть конкурирующих и последовательных реакций, выход которых определяется устойчивостью как исходных, так и образующихся ионов. Масс-спектр отражает результаты этих процессов. Устойчивость и интенсивность пиков молекулярного иона уменьшается в ряду: ароматические соединения > сопряженные алкены > циклические соединения > органические сульфиды > короткие n-алканы > меркаптаны и кетоны > амины > сложные эфиры > простые эфиры > карбоновые кислоты, альдегиды и амиды [6].

Разберём спектр уксусной кислоты, в котором пик на массе 60 а.е.м – это молекулярный ион, пик на массе 43 а.е.м – это основной ион $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$, который образовался при отрыве группы OH от основной молекулы, пик на массе 45 – это фрагмент, образовавшийся при отрыве группы H_3C от основного иона, сама эта группа образует пик на массе 15 а.е.м, пик на массе 28 а.е.м скорее всего принадлежит фрагменту $\text{C}=\text{O}$, а на массе 29 а.е.м – это с большой вероятностью фрагмент $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$.

Молекулярный пик (parent peak) этого спектра равен $m/z=16$ а.е.м (а.е.м=атомная единица массы или дальтон) – это самый правый в спектре пик с максимальной интенсивностью. Т.е. – это наиболее тяжелая молекула прошедшая сквозь масс-спектрометр. Крошечный пик на 17 а.е.м не может быть принят как молекулярный пик, т.к. интенсивность его очень мала и скорее он указывает на наличие молекулы содержащей редкий (всего 1,1%) изотоп углерода ^{13}C . Что же может иметь массу 16 а.е.м? Нам необходимо при рассмотрении данного спектра выдвинуть одну или несколько гипотез, и затем попытаться подтвердить основную гипотезу. Итак, мы знаем что данный спектр содержит углеводородные соединения, поэтому выдвинем гипотезу, что наиболее вероятным будет предположить, что под массой $M=16$ а.е.м скрывается молекулярный ион CH_4^+ (метан). А пики под массами 15 а.е.м – это скорее всего CH_3^+ , масса 14 принадлежит пику CH_2^+ , 13 – пику CH^+ , а масса 12 а.е.м – это соответственно углерод. То есть на спектре мы видим молекулярный пик молекулы CH_4^+ и фрагменты этой молекулы, которые образуются при отрыве атомов водорода. Крошечный пик на $M=17$, или сказать по другому на массе $M+1$ только подтверждает нашу гипотезу. Если мы можем измерить его интенсивность, высота пика $M+1$ примерно составит 1,1% от высоты пика M , следовательно это ион образованный изотопом углерода 13, а именно $^{13}\text{CH}_4^+$.

Большую помощь при идентификации анализируемых веществ оказывает информационно-справочная система масс-спектров NIST Chemistry WebBook [7]. Сравнение масс-спектра анализируемого вещества с масс-спектрами библиотеки позволяет идентифицировать анализируемые вещества. Современные приборы, оснащённые программным обеспечением, уже содержат базу спектров и позволяют идентифицировать анализируемые вещества в автоматическом режиме.

Рентгенфлуоресцентный анализ

При бомбардировке вещества фотонами, если энергия фотона больше, чем энергия связи электрона в оболочке, происходит ионизация атома - электрон удаляется из атома. Образовавшаяся в оболочке, вакансия приводит к нестабильности атома, поэтому электрон из оболочки с меньшей энергией связи переходит на вакантный уровень. Разность в энергии между двумя состояниями излучается в виде (флуоресцентного) фотона.

Спектры РФА состоят из целой серии линий. В соответствии с названием оболочки, имеющей вакансию, серия называется K, L, M, N или O. Каждая серия состоит из линий, обозначаемых в порядке возрастания частоты излучения α , β , γ и т.д., которые, в свою очередь, имеют цифровые индексы $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$, $K\beta_3$, $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$ и т.д. Иногда суммарную линию, которую спектрометр измеряет как одну линию, обозначают без цифрового индекса как $K\Box$ (или KA).

Зависимость интенсивности характеристических линий от количества линейна, однако для каждого элемента индивидуально. Соотношение между процентным содержанием различных элементов в материале не может соответствовать соотношению интенсивностей линий этих элементов по спектрам РФА.

5.2. Экспериментальная часть

Определение молекулярного состава исследуемых жидкостей по масс-спектрам

Цель работы: методом масс-спектрометрии идентифицировать пробы неизвестных ЛВЖ и/или ГЖ, отобранных с места пожара.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. подготовить образец жидкости для анализа, взвесив его в тигле на электронных весах;
2. подготовить прибор для анализа (температура внутри прибора должна быть не ниже 150 °C);

3. получить масс-спектр пробы жидкости на квадрупольном масс-спектрометре Netzsch QMS 403 D Aëlos[®];
4. по полученному спектру идентифицировать анализируемую жидкость; результаты идентификации проб жидкостей оформить в виде отчёта.

Приборы и оборудование:

- квадрупольный масс-спектрометр Netzsch QMS 403 D Aëlos[®];
- прибор синхронного термического анализа прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F5 Jupiter.
- электронные весы CUBIS.

Порядок проведения работы:

1. Взвесить тигель на электронных весах с точностью 0,01 мг;
1. Получить у преподавателя жидкость для идентификации методом масс-спектрометрии;
2. Поместить 0,2 мл жидкости в тигель, используя для этого шприц;
3. Взвесить тигель с жидкостью на электронных весах;
4. Поместить тигель на держатель термоанализатора;
5. Задать температурную программу анализа;
6. Провести масс-спектральный анализ, сохранив результаты;
7. Распечатать спектр;
8. Идентифицировать полученный масс-спектр.
9. Результаты анализа ЛВЖ и/или ГЖ и их идентификации описать в отчёте.
10. Сделать вывод по работе.

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Идентификация органических соединений в сложных смесях по индексам удержания и коэффициентам распределения в системе ограниченно смешивающихся растворителей

Идентификация органических соединений по параметрам удерживания при газохроматографическом исследовании смесей неизвестного состава требует привлечения дополнительных сведений. Однако, известны весьма простые приёмы идентификации, не требующие дорогостоящего оборудования, в частности использование наряду с параметрами (индексами) удерживания данных о внеколоночном распределении компонентов исследуемых смесей.

Цель работы. Идентификация неизвестных соединений, принадлежащих к разным классам органических веществ, в многокомпонентной смеси по результатам измерений индексов удерживания на колонке со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой и коэффициентов распределения в системе гексан-ацетонитрил.

6.1. Теоретическая часть

Идентификация органических соединений в сложных смесях только по их «хроматографическим спектрам», т.е. по набору численных значений индексов удерживания каждого вещества на нескольких (от трёх до шести) колонках с неподвижными фазами, отличающимися по условной хроматографической полярности, часто приводит к неоднозначным результатам, в первую очередь, потому, что далеко не всегда можно уверенно соотнести принадлежащие одному и тому же компоненту пики на разных хроматограммах. Определение коэффициентов распределения идентифицируемых веществ между двумя ограниченно смешивающимися растворителями (по данным хроматографического анализа каждого из образующихся растворов) обеспечивает получение весьма ценной дополнительной информации, часто достаточной для решения поставленной задачи при условии параллельного измерения индексов удерживания компонентов смеси всего лишь на одной колонке (с полярной или неполярной неподвижной фазой). К настоящему времени установлено, что из возможных комбинаций ограниченно смешивающихся растворителей наиболее универсальной является пара гексан-ацетонитрил.

Идентификация органических соединений в сложных смесях только по их «хроматографическим спектрам», т.е. по набору численных значений индексов удерживания каждого вещества на нескольких (от 3 до 6) колонках с неподвижными фазами, отличающимися по условной хроматографической полярности, часто приводит к неоднозначным результатам, в первую очередь, потому, что далеко не всегда можно уверенно соотнести принадлежащие одному и тому же компоненту пики на разных хроматограммах. Определение коэффициентов распределения идентифицируемых веществ между двумя ограниченно смешивающимися растворителями (по данным хроматографического анализа каждого из образующихся растворов) обеспечивает получение весьма ценной дополнительной информации, часто достаточной для решения поставленной задачи при условии параллельного измерения индексов удерживания компонентов смеси всего лишь на одной колонке (с полярной или неполярной неподвижной фазой). Данная система растворителей обеспечивает относительное постоянство параметра a для разных гомологических рядов в корреляционном уравнении, связывающем коэффициенты распределения K_p с индексом удерживания I .

Располагая экспериментально измеренные K_p и I можно рассчитать численные значения дифференциального параметра j , позволяющие достаточно надёжно проводить групповую идентификацию компонентов сложных смесей. Совместное использование измеренных коэффициентов распределения K_p и рассчитанных дифференциальных параметров j позволяет выявить природу содержащихся в сложных смесях органических соединений как химического индивидуума.

6.2. Экспериментальная часть

Приборы и оборудование

Хроматограф «ХРОМАТЭК – КРИСТАЛЛ 5000» с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением.

Колонка стеклянная, заполненная динохромом П с 10 % (масс.) метилсилоксана OV-101;

Микрошприц МШ-10 (величина дозы опорной и контрольной смесей при измерении индексов удерживания – 0,2 мкл, величина дозы гексанового и ацетонитрильного слоёв при измерении коэффициентов распределения – $2,0 \pm 0,2$ мкл.)

Газ-носитель – азот, расход 40 мл/мин;

Объекты хроматографирования: 1) опорная смесь реперных *n*-алканов: гептан, октан, нонан, декан, ундекан; 2) две контрольные многокомпонентные смеси А и Б (В и Г и т.п.), включающие подлежащие идентификации органические соединения разных классов и необходимые для измерения индексов удерживания *n*-алканы; 3) гексановый и ацетонитрильный слои двухфазной системы гексан- ацетонитрил после распределения компонентов контрольных смесей между гексаном и ацетонитрилом.

Порядок выполнения работы

Выводят газовый хроматограф на рекомендованный рабочий режим и проверяют готовность всех систем к выполнению анализов в режиме программирования температуры.

1. Измерение линейных индексов удерживания идентифицируемых компонентов, содержащихся в контрольных смесях.

Снять 2-3 воспроизводимых хроматограммы опорной смеси реперных *n* алканов. Каждый раз необходимо чётко фиксировать начало анализа, немедленно после дозирования смеси включая интегратор или иную подключенную к хроматографу автоматизированную систему регистрации сигналов детектора.

Убедившись в устойчивом воспроизведении параметров удерживания реперных *n*-алканов, записать 2-3 хроматограммы 1-й контрольной смеси и 2-й контрольной смеси.

Сравнивая хроматограммы опорной смеси с хроматограммами смесей А и Б, опознают на последних пики реперных *n*-алканов.

Полученные данные в дальнейшем использовать для расчёта линейных индексов удерживания идентифицируемых компонентов.

2. Измерение коэффициентов распределения идентифицируемых компонентов в системе ограниченно смешивающихся растворителей гексан – ацетонитрил.

В стандартный флакон вместимостью 7 мл с помощью автоматической микропипетки или медицинских шприцев на 1 мл ввести строго одинаковые объёмы (0,5 мл) гексана и ацетонитрила. Используемые растворители должны быть «хроматографически чистыми».

В созданную систему ограниченно смешивающихся растворителей с помощью микрошприца на 50-100 мкл ввести 25-30 мкл 1-й контрольной смеси (например, А), закрыть флакон пробкой из силиконовой резины, энергично встряхнуть в течение 7-10 с и наблюдать практически мгновенное чёткое расслаивание системы (верхний слой – гексановый. Нижний ацетонитрильный).

Последовательно хроматографировать сначала гексановый, а затем ацетонитрильные слои (не менее 3-х раз каждый из них, до получения воспроизводимых результатов как по времени удерживания, так и по площади пиков).

Точно так же исследовать распределение между гексаном и ацетонитрилом идентифицируемых соединений, содержащихся во 2-й контрольной смеси (Б).

По измеренным в каждой серии экспериментов площадям пиков рассчитать коэффициенты распределения идентифицируемых соединений.

Выполнив намеченный объём экспериментальной работы, охладить колонку в токе газа-носителя, выключить прибор, срезать диаграммную ленту с записанными хроматограммами и приступить к обработке результатов.

Обработка результатов

Сопоставлением хроматограмм опорной и контрольных смесей (например, А и Б), полученных в одинаковых условиях, опознают на хроматограммах контрольных смесей пики реперных *n*-алканов и обозначают их символами С-7, С-8 и т.п. соответственно числу атомов углерода в каждом из них.

Пики неизвестных соединений, выявленных на хроматограммах, обозначают ХА1, ХА2, ... ХБ1, ХБ2 ... и т.д. в порядке их элюирования (вымывания).

Измеренные неисправленные времена удерживания всех реперных *n*-алканов и идентифицируемых веществ в каждом их опытов по хроматографированию контрольных смесей А заносят в таблицу 6.1., в которую

также вписывают их усреднённые времена удерживания и рассчитанные из них по формуле линейные индексы удерживания I^T .

Сравнивают полученные численные значения со справочными данными и убеждаются в неоднозначности идентификации, проводимой только по индексам удерживания, относящимся всего лишь к одной неподвижной фазе. Необходимые для расчёта коэффициентов распределения идентифицируемых соединений и дифференциального параметра j экспериментальные данные заносят в табл. 6.3.

Коэффициенты распределения находят по формуле:

$$K_p = A_s/A_{ad} \quad (6.1)$$

где A_s и A_{ad} – усреднённые значения площадей пиков идентифицируемых соединений на хроматограммах гексанового и ацетонитрильного слоёв соответственно.

Дифференциальные параметры j для каждого идентифицируемого соединения рассчитывают по формуле:

Сравнивая полученные величины j с приведёнными в таблице 6.3, проводят групповое отнесение и, вновь обращаясь к справочным данным по индексам удерживания (табл. 6.2) приходят к окончательным выводам о природе идентифицируемых веществ (табл. 6.4).

Таблица 6.1

Параметры удерживания компонентов двух контрольных смесей

Смесь	Компонент	Время удерживания*, мин	Линейный индекс удерживания I^T
А	С-8	6,04	800
	ХА1	8,48	871
	С-10	12,90	1000
	ХА-2	14,57	1047
	С-11	16,47	1100
Б	С-7	3,51	700
	ХБ1	5,92	778
	ХБ2	8,38	858
	С-10	12,75	1000
	ХБ3	14,51	1049

* - усреднённые данные из 3-х опытов

Таблица 6.2

Линейные индексы удерживания некоторых органических соединений полидиметилсилоксаном OV-101, измеренные в рекомендованном режиме программирования температуры колонки

Соединение	I^T
Бутилацетат	778
Гексан-1-ол	845
п-Ксилол	857

Циклогексанол	858
Дибутиловый эфир	871
Октан-2-ол	988
Ацетофенон	1047
<i>n</i> -Бутилбензол	1049

Таблица 6.3

Коэффициенты распределения идентифицируемых соединений в системе гексан–ацетонитрил, дифференциальные параметры j и экспериментальные данные, необходимые для их расчёта

Смесь	Компонент	Площадь пиков		K_p	$lg K_p$	j
		A_e	$A_{aц}$			
А	С-8	279,7	20,99	13,33	1,12	-0,32
	ХА1	207,1	49,16	4,21	0,62	0,25
	С-10	403,8	19,35	20,87	1,32	-0,32
	ХА-2	45,4	324,5	0,14	-0,85	1,89
	С-11	504,8	21,4	23,63	1,37	-0,27
Б	ХБ1	47,4	98,8	0,48	-0,32	1,10
	ХБ2	46,0	286,7	0,16	-0,79	1,64
	С-10	362,9	18,6	19,53	1,29	-0,29
	ХБ3	324,9	131,9	2,46	0,39	0,65
	С-11	579,8	27,7	20,94	1,32	-0,22

Таблица 6.4

Результаты идентификации неизвестных соединений в контрольных смесях

Идентифицируемое соединение	Найдено			Результаты идентификации	
	I^T	K_p	j	групповая	индивидуальная
ХА1	871	4,21	0,25	Простой эфир	Дибутиловый эфир
ХА2	1047	0,14	1,89	Алкиларилкетон	Ацетофенон
ХБ1	778	0,48	1,10	Алкилалканоат	Бутилацетат
ХБ2	0,858	0,16	1,64	Циклоалканол	Циклогексанол
ХБ3	1049	2,46	0,65	Арен	<i>n</i> -Бутилбензол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галишев М.А. Расследование пожаров. Лабораторный практикум: учебное пособие/М.А. Галишев, С.А. Кандратьев, Ю.Д. Моторыгин и др./СПб.:Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2009. – 136 с.
2. Деденко Л. Г., Керженцев В. В. Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. — М.: МГУ, 1977. — 111 с
3. Кравченко Н.С., Ревинская О.Г. Методы обработки результатов измерений и оценка погрешностей в учебном лабораторном практикуме : учебное пособие / Н.С. Кравченко, О.Г., Ревинская; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011 – 88 с.
4. Методы математической обработки экспериментальных данных : учебно-методическое пособие / И. В. Гребенникова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 124 с.
5. Спектральные методы анализа и идентификация органических веществ [Текст] : учебно-методическое пособие: / авт.-сост. А. В. Кокшаров, М. Л. Кондратьева – Екатеринбург : Уральский институт ГПС МЧС России, 2017.– 41 с.
6. Физико-химические методы исследования и анализа : учебное пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 177 с.
7. Информационно-справочная система масс-спектров NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/#Top>
8. Принцева М. Ю., Яценко Л. А., Чешко И. Д., Клаптюк И. В., Галишев М. А., Дементьев Ф. А. Молекулярная и атомная спектроскопия при исследовании объектов судебной пожарно-технической экспертизы: Учебное пособие. – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2017. – 185 с.
9. Чешко И.Д. Технические основы расследования пожаров. Методическое пособие. – М.: ВНИИПО, 2002. – 330 с.
10. Автоматизированная информационно-справочная система для пожарно-технических экспертов «Экспотех» – СПб:ВНИИПО, программный комплекс.
11. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие/В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.:Высшая школа, 1981. – 335 с.
12. Альтах О.Л. Термический и термогравиметрический анализ стекла и стеклокристаллических материалов: Учебное пособие/О.Л. Альтах, М.Н. Гулюкин, В.Ю. Орлова – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1996. 44с.

- 13.Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии/Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.:Мир, 2009. – 683 с.
- 14.Хенке Х. Жидкостная хроматография – М.:Техносфера, 2009. – 264 с.
- 15.Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебное пособие – Тамбов:ТГТУ, 2005, 216с.
- 16.Сидоров В.И. Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости/В.И. Сидоров, Т.П. Никифоров, Ю.В. Устинова – М.: Издательство АСВ, 2010 – 144 с.
17. Орлова О.В. Технология лаков и красок. Учебное пособие для техникумов/ О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева, А.З. Окунчиков, Г.Р. Курский – М.:Химия, 1980 – 392 с.



МЧС РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Уральский институт государственной противопожарной службы
Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны,
чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

З А К Л Ю Ч Е Н И Е №____
по результатам исследования вещественных доказательств

1. Основание для проведения исследования. _____

2. Представленный материал: _____

3. Вопросы, поставленные на разрешение: _____

4. Методика исследования: _____

5. Результаты исследования: _____

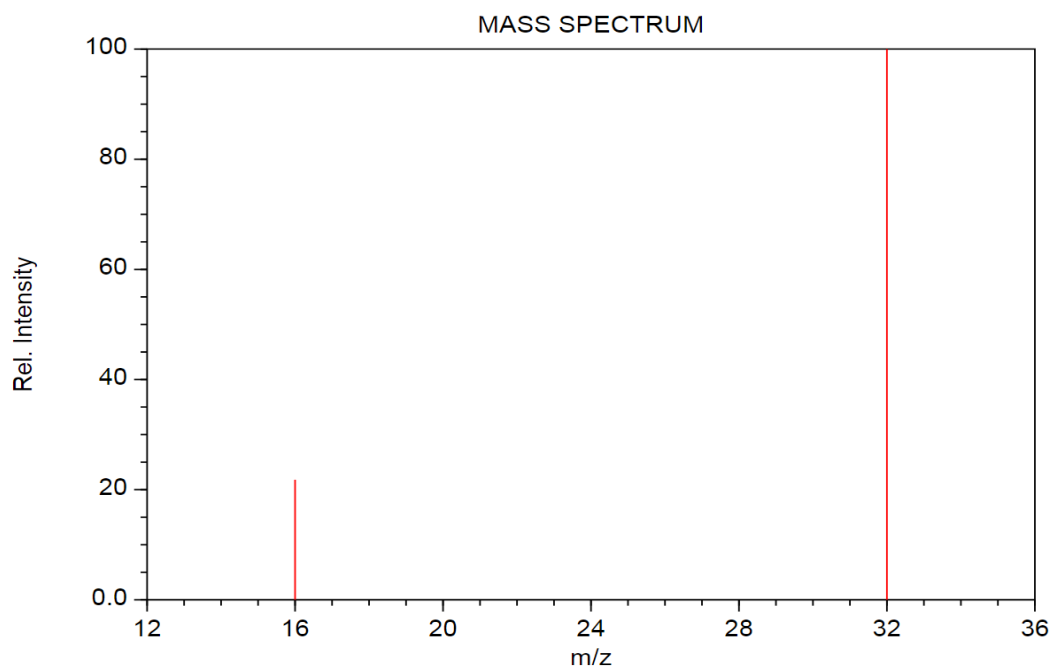
6. Выводы: _____

Исследование выполнил:

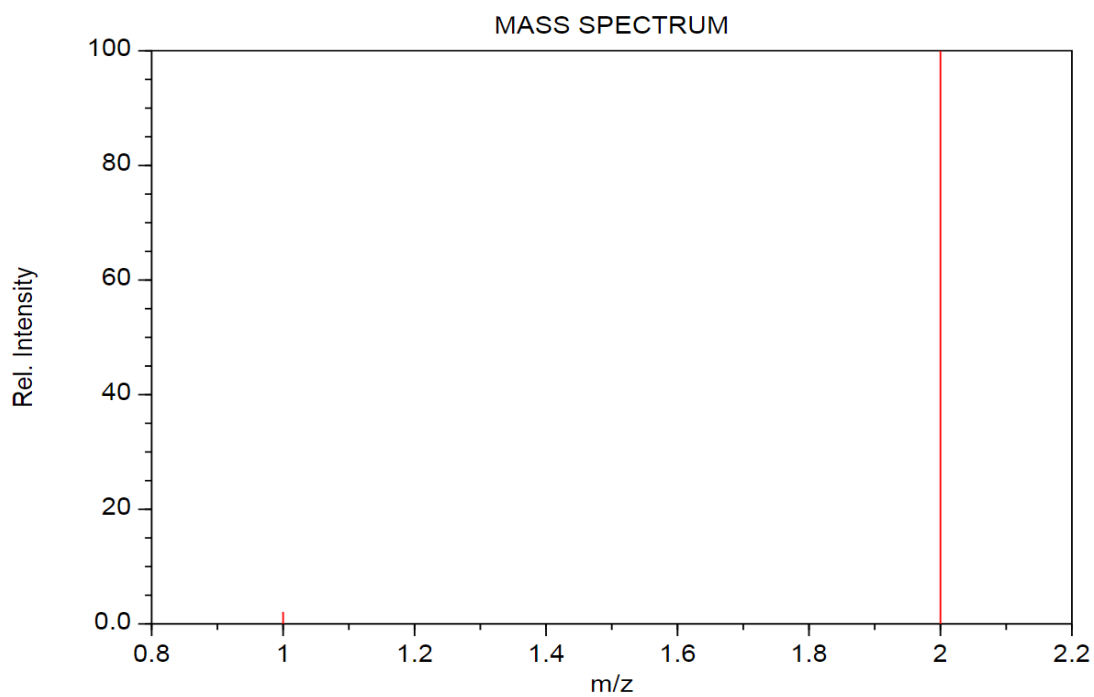
Студент факультета _____, группа №_____ ФИО

« ____ » _____ 20 ____ г.

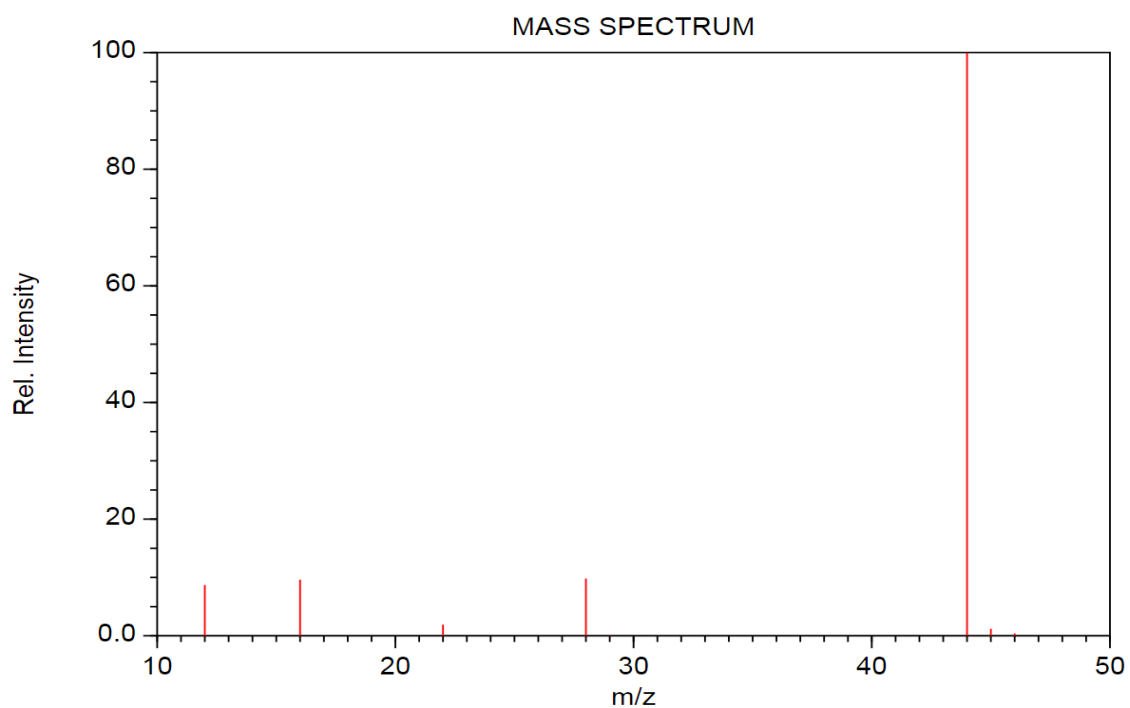
Варианты заданий в лабораторной работе №2



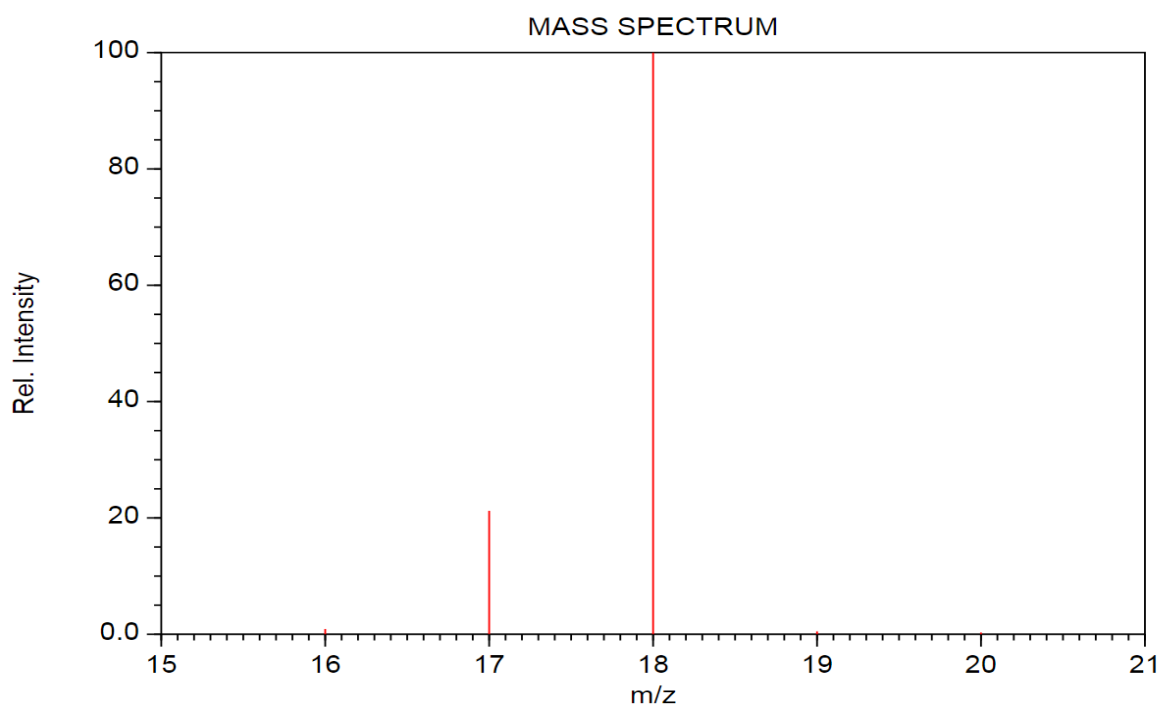
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



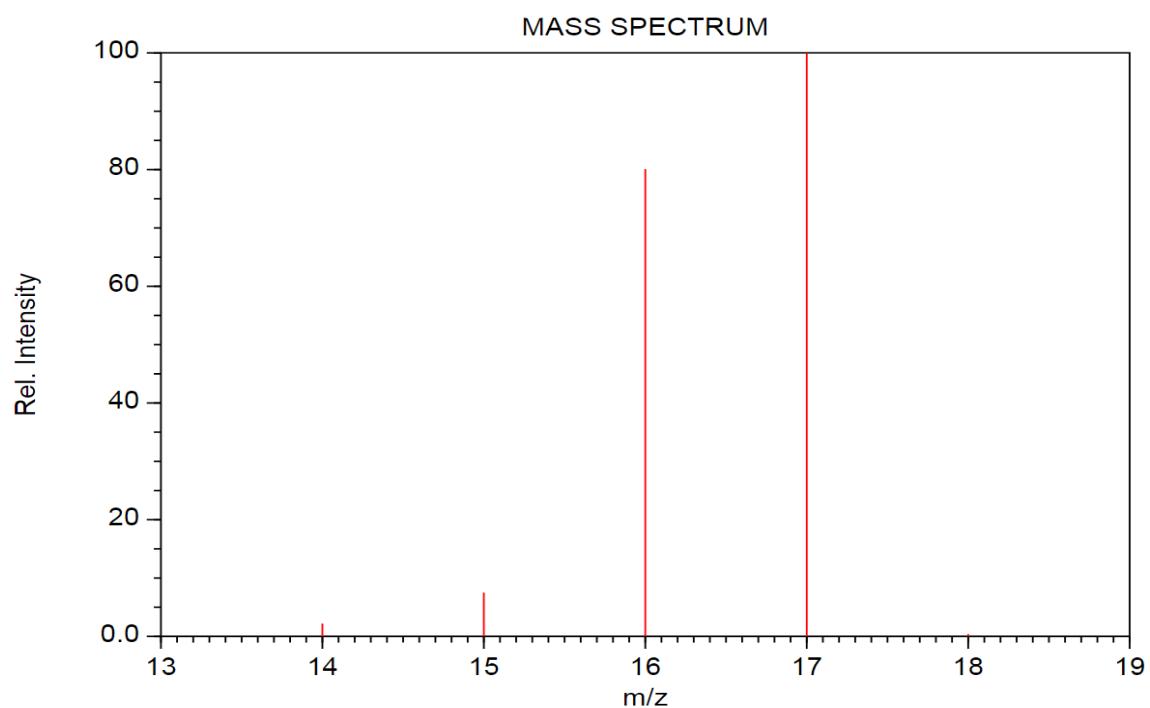
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



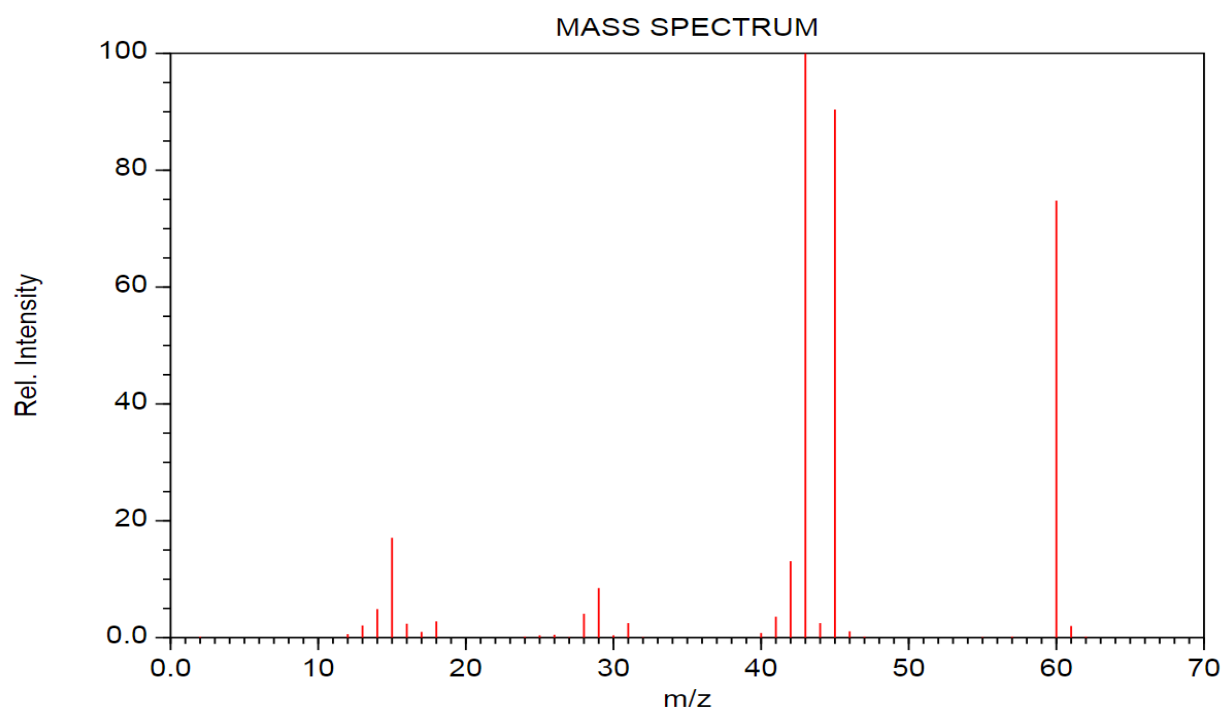
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



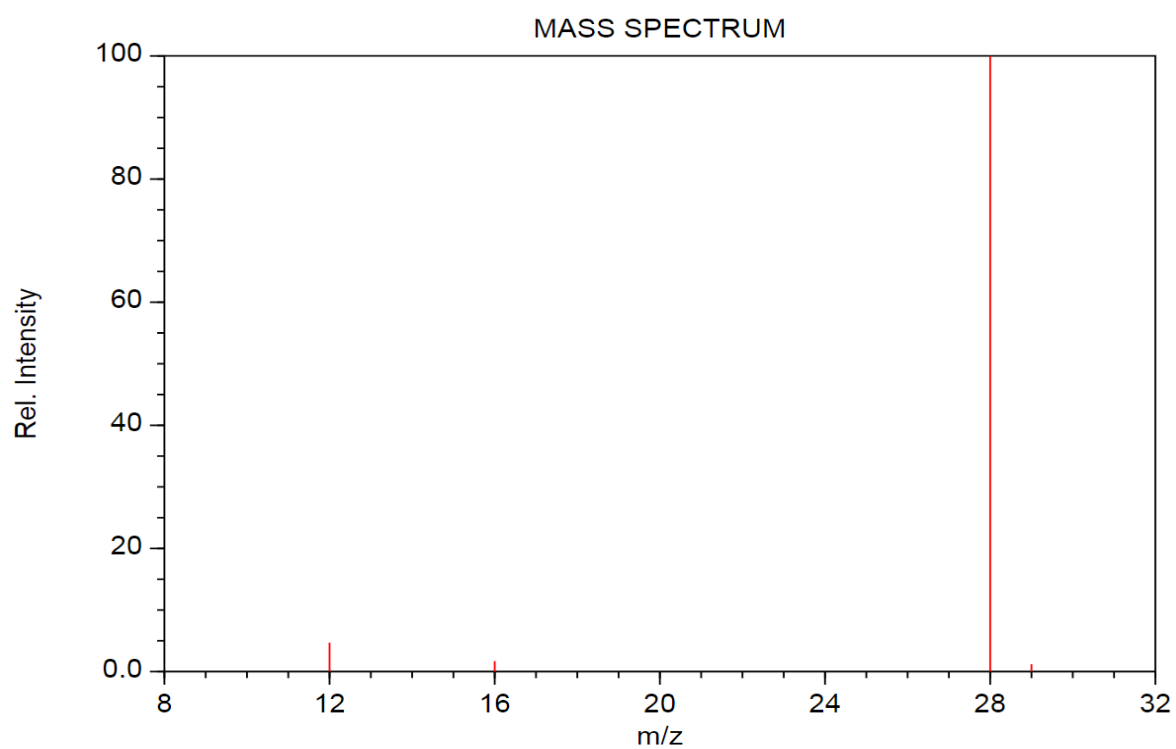
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

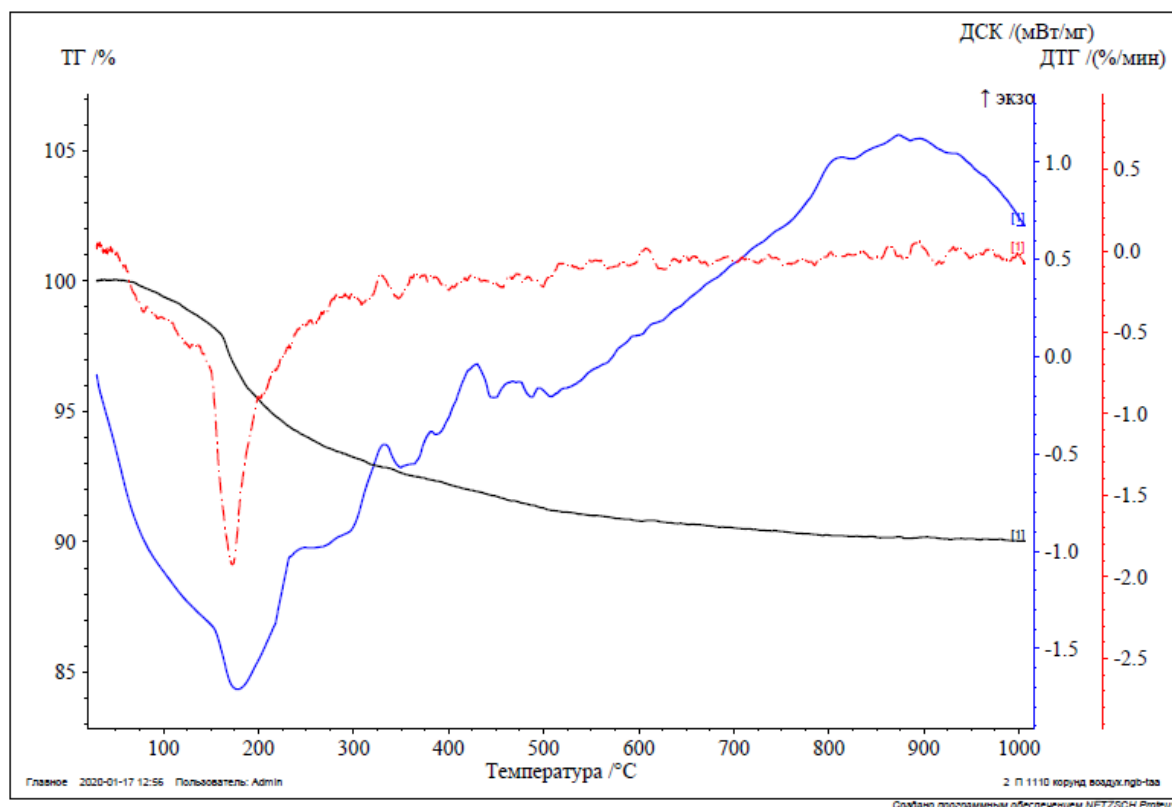
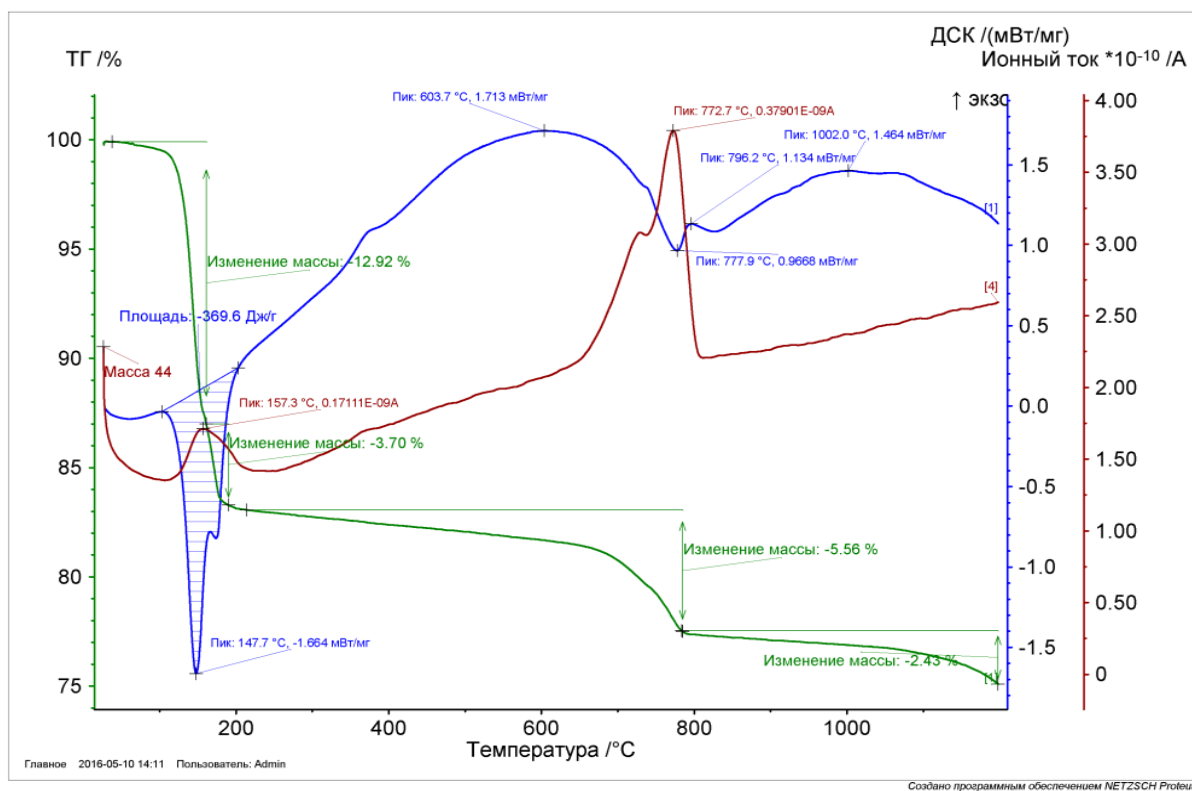


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

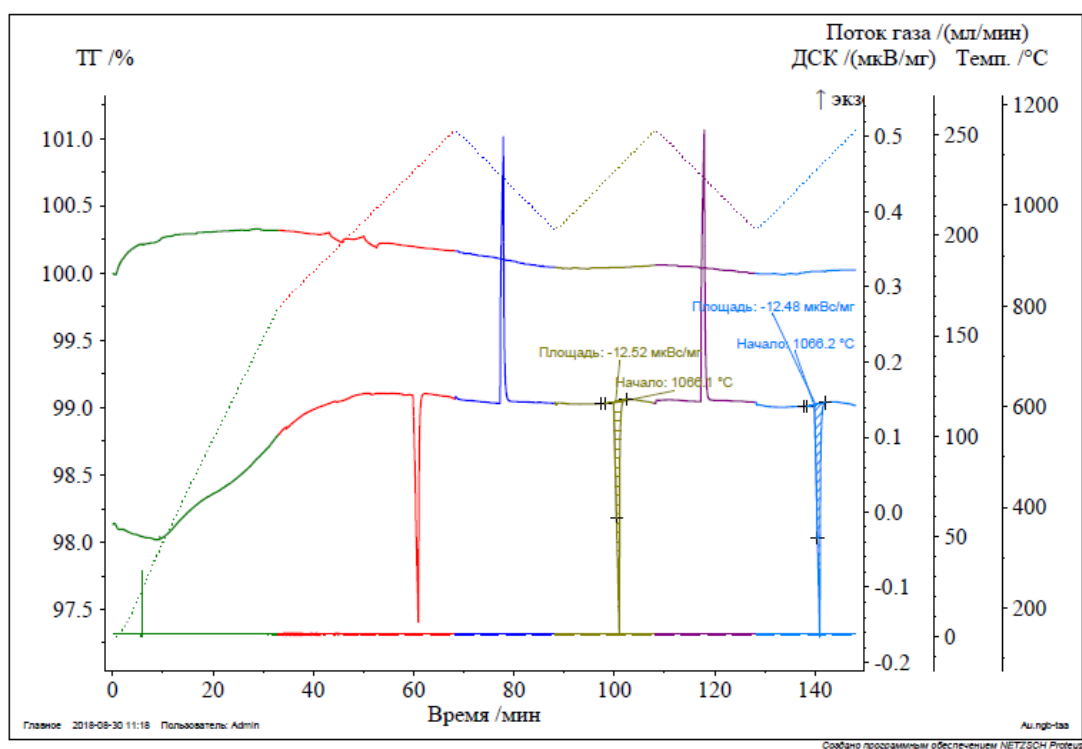
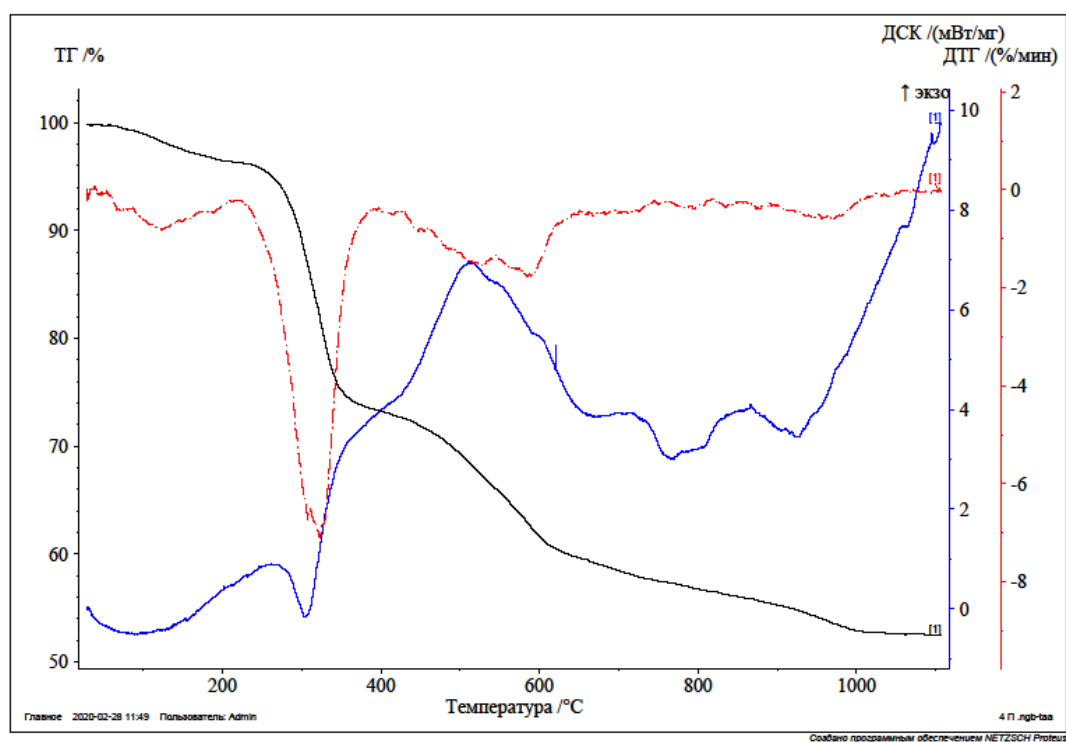
спектры

Варианты заданий к лабораторной работе №4

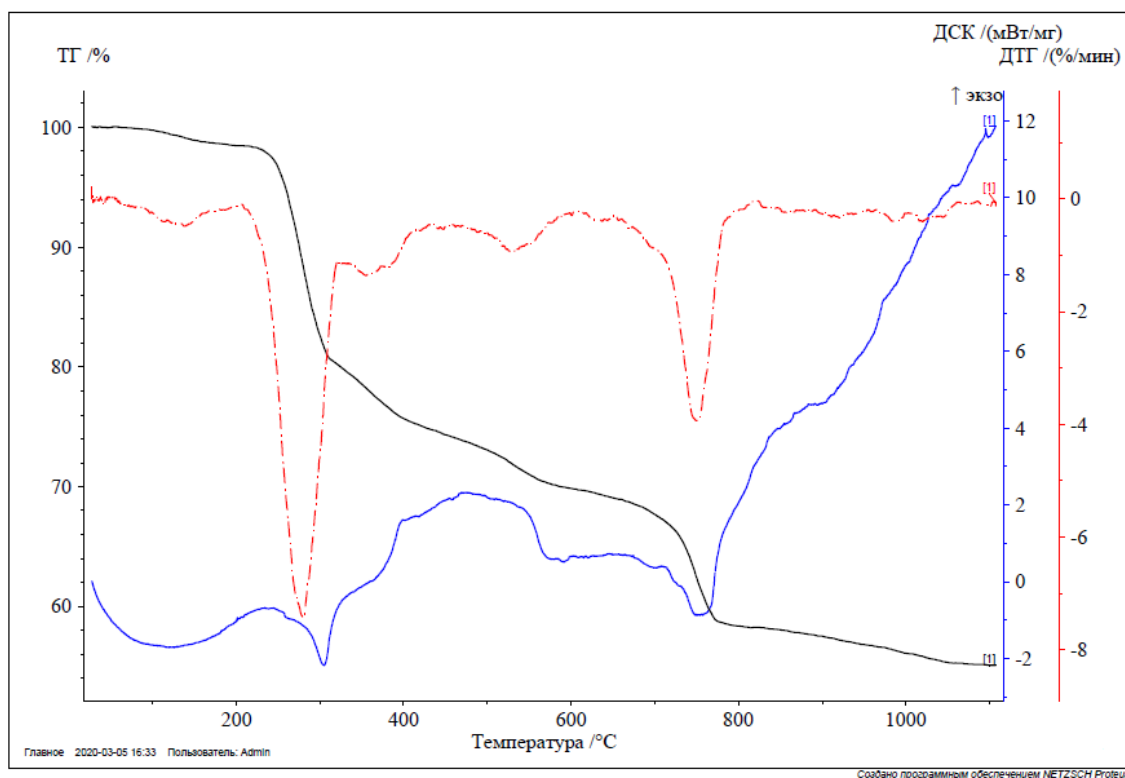
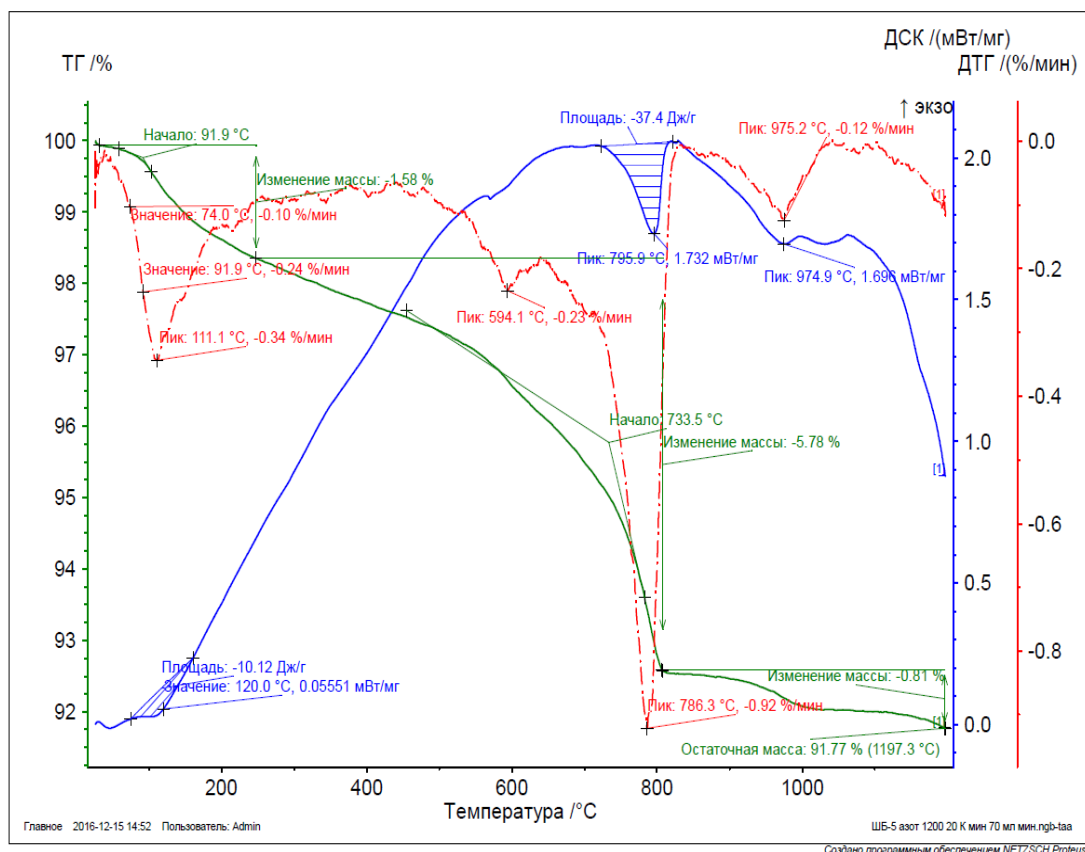
Вариант №1.



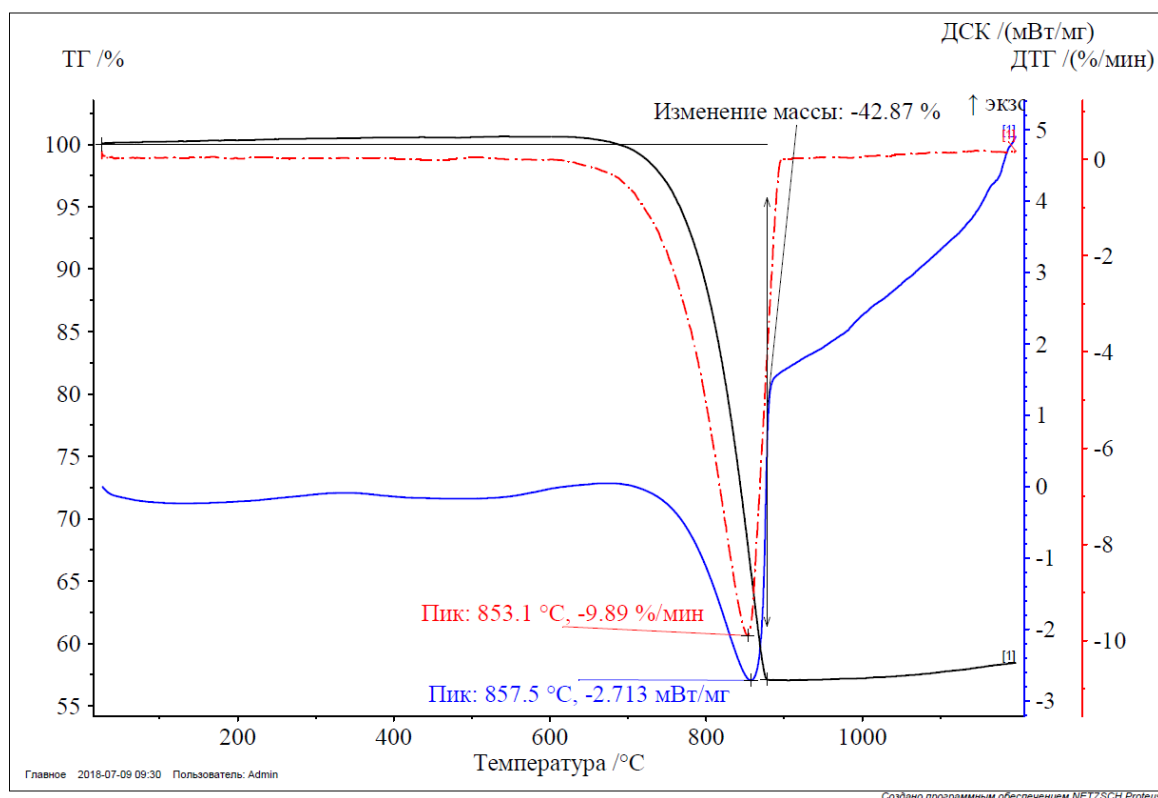
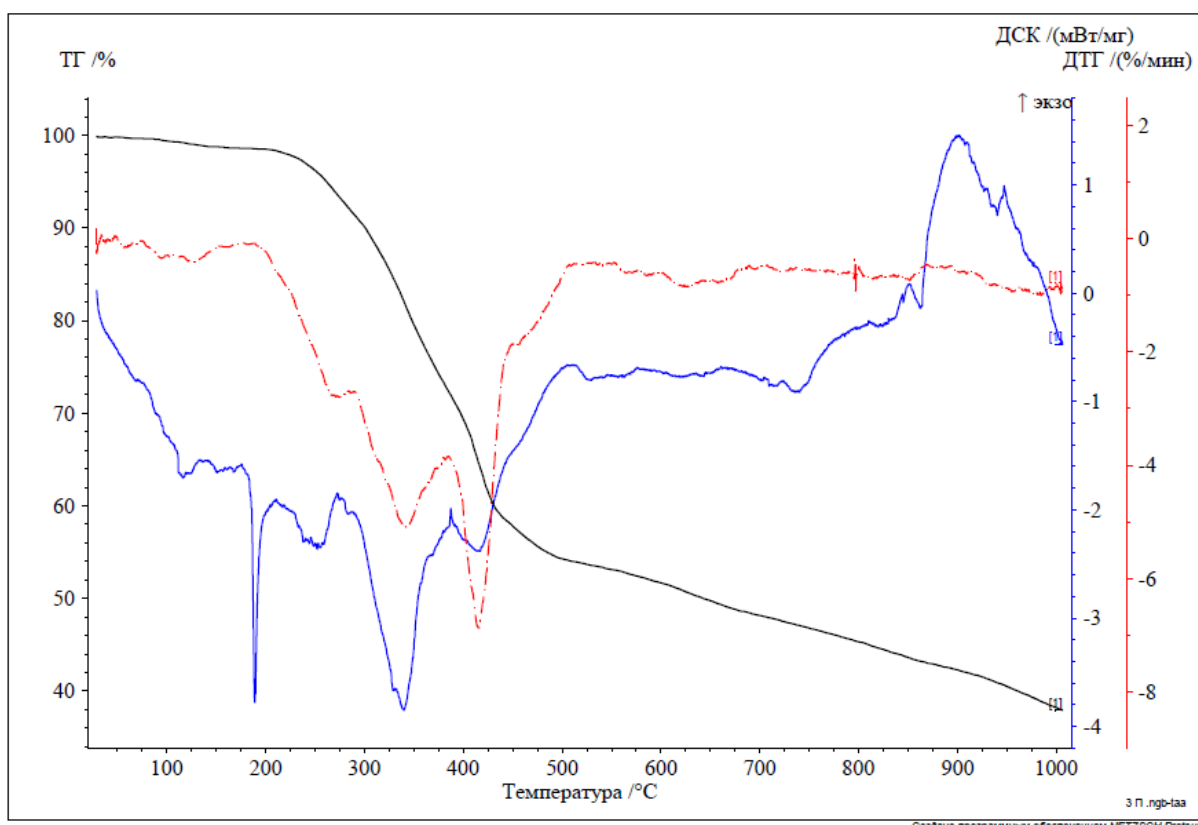
Вариант №2.



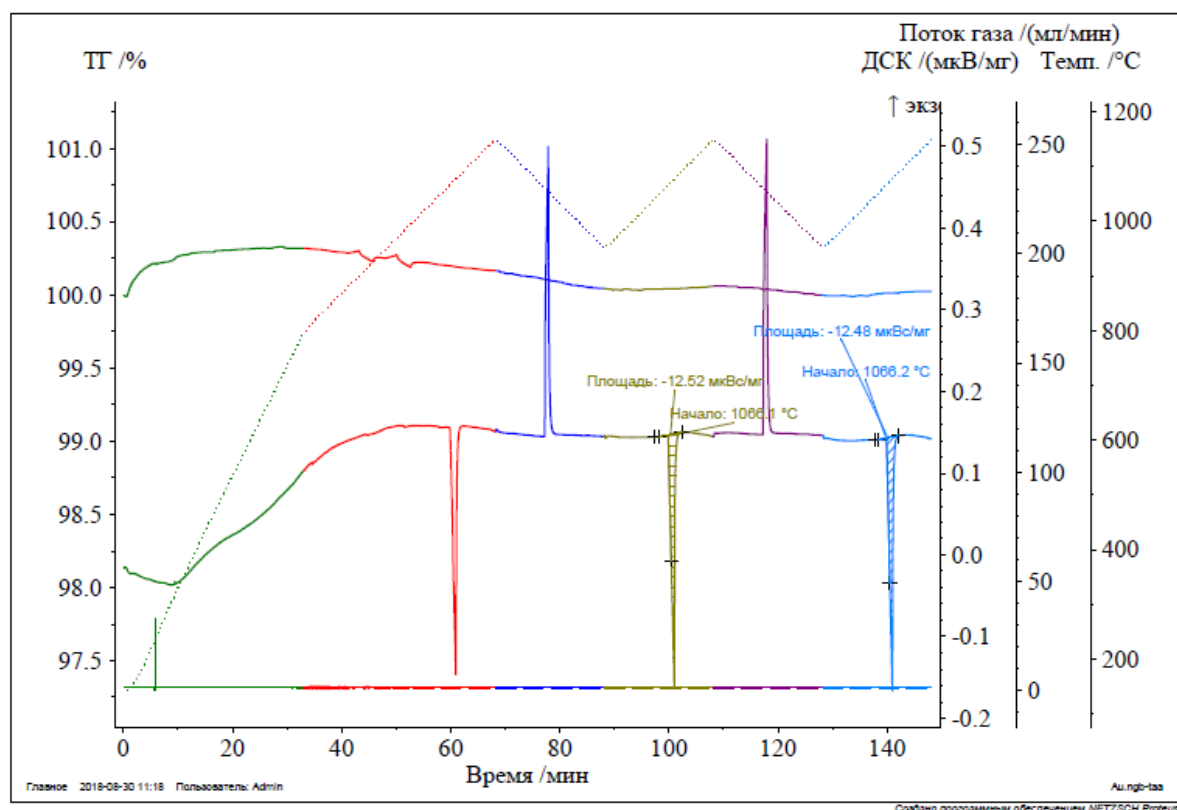
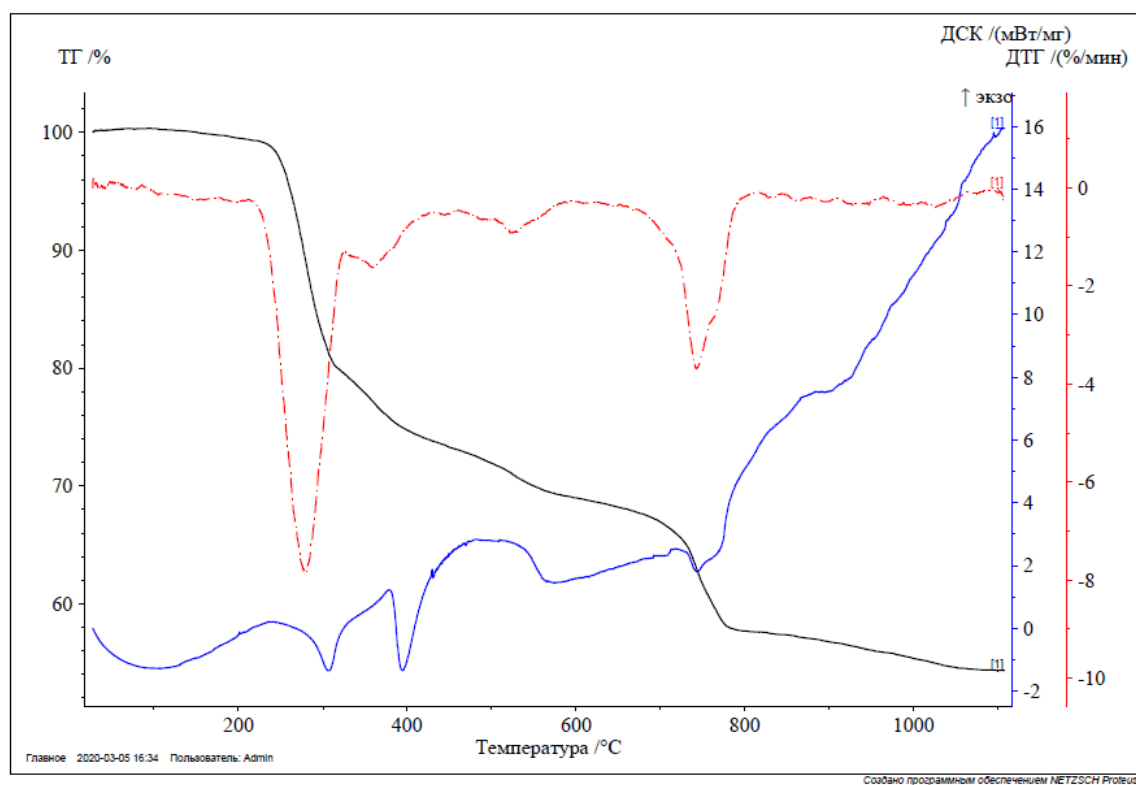
Вариант №3.



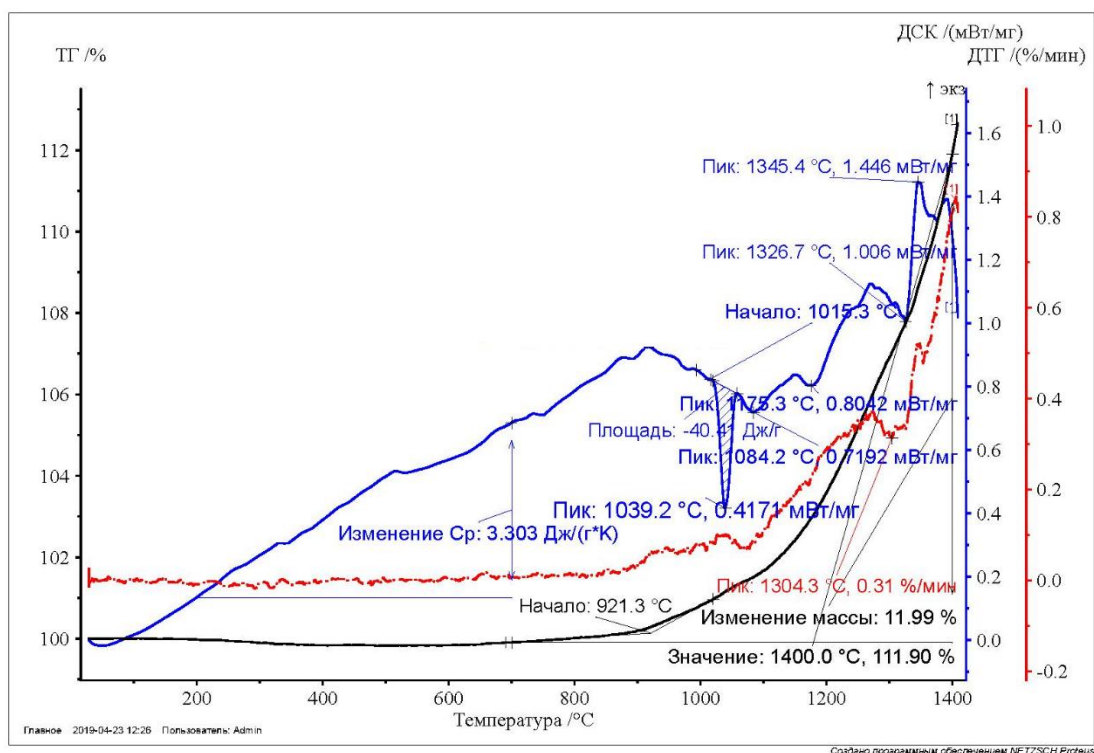
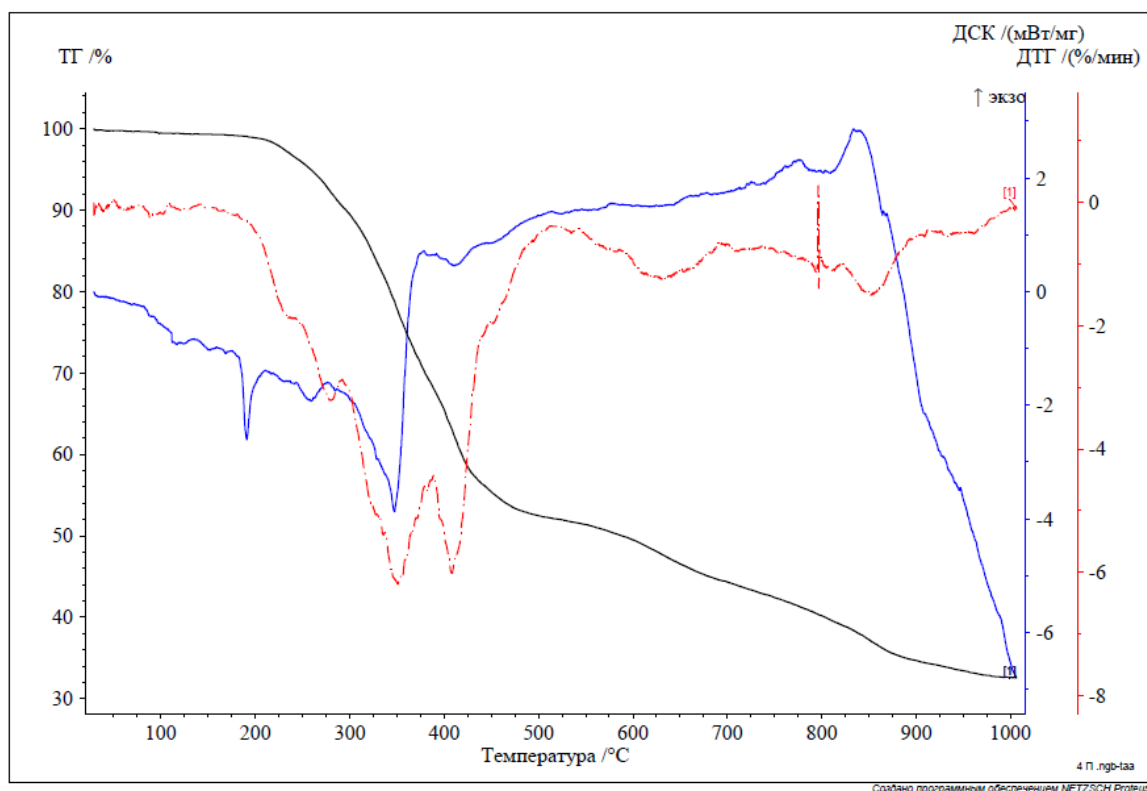
Вариант №4.



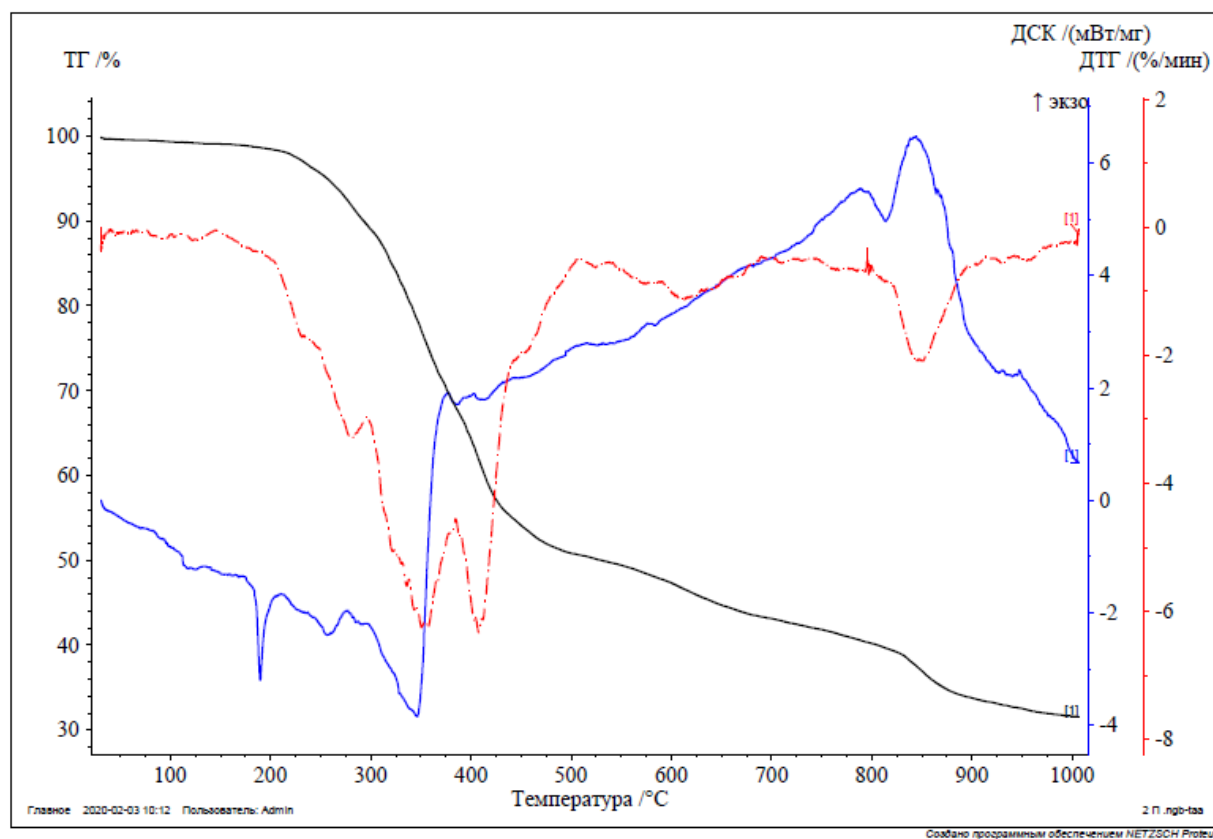
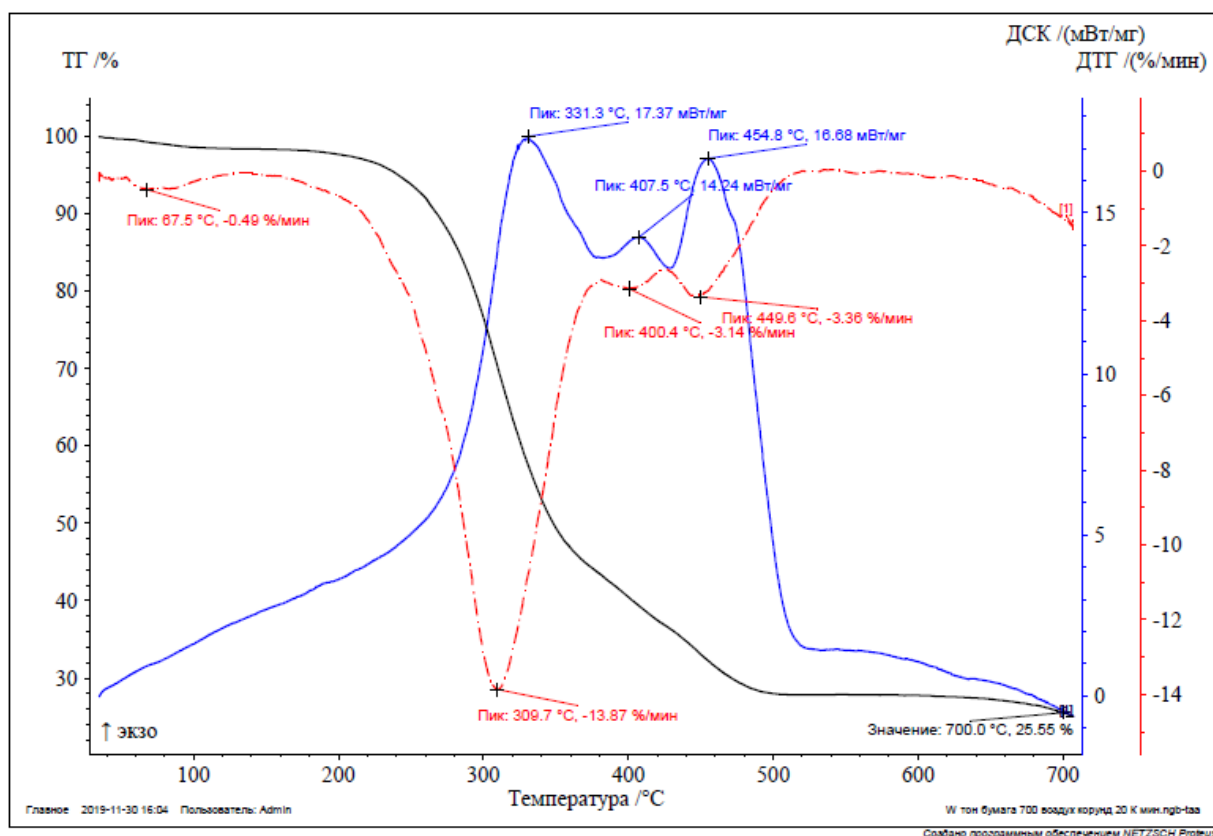
Вариант №5.



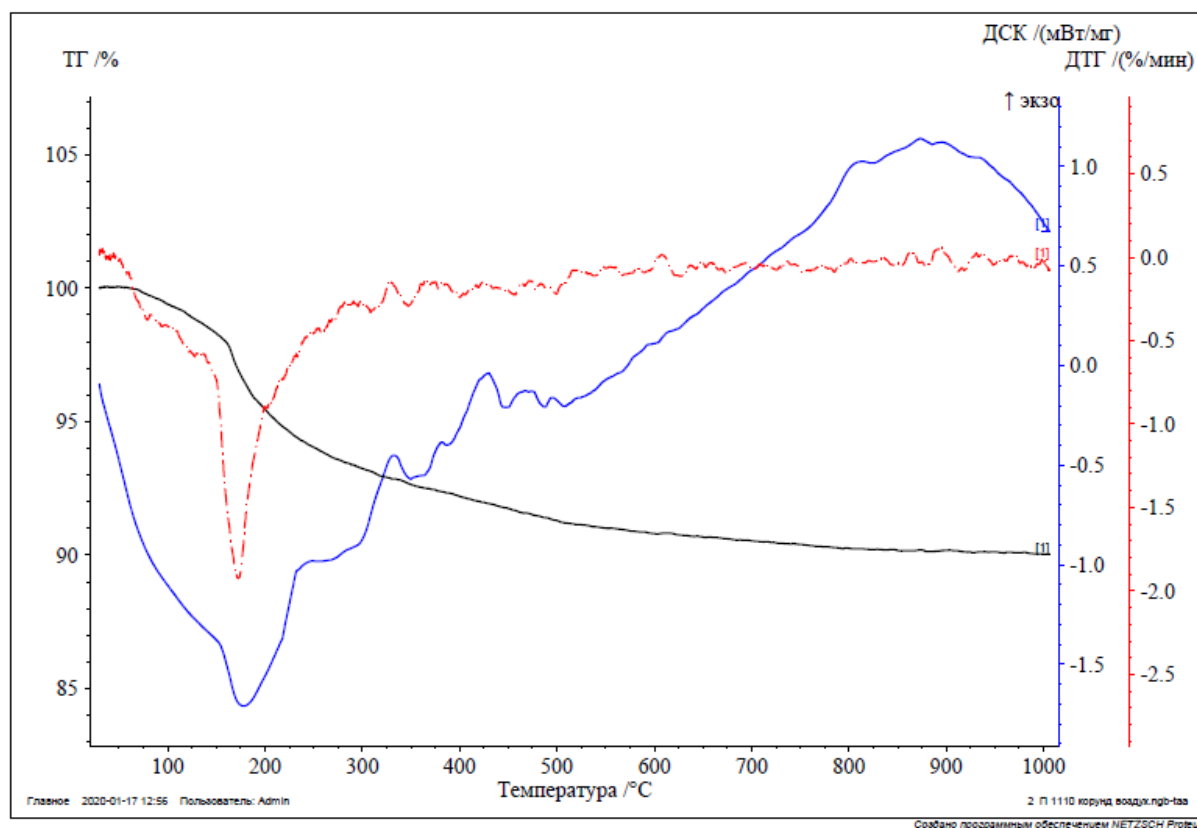
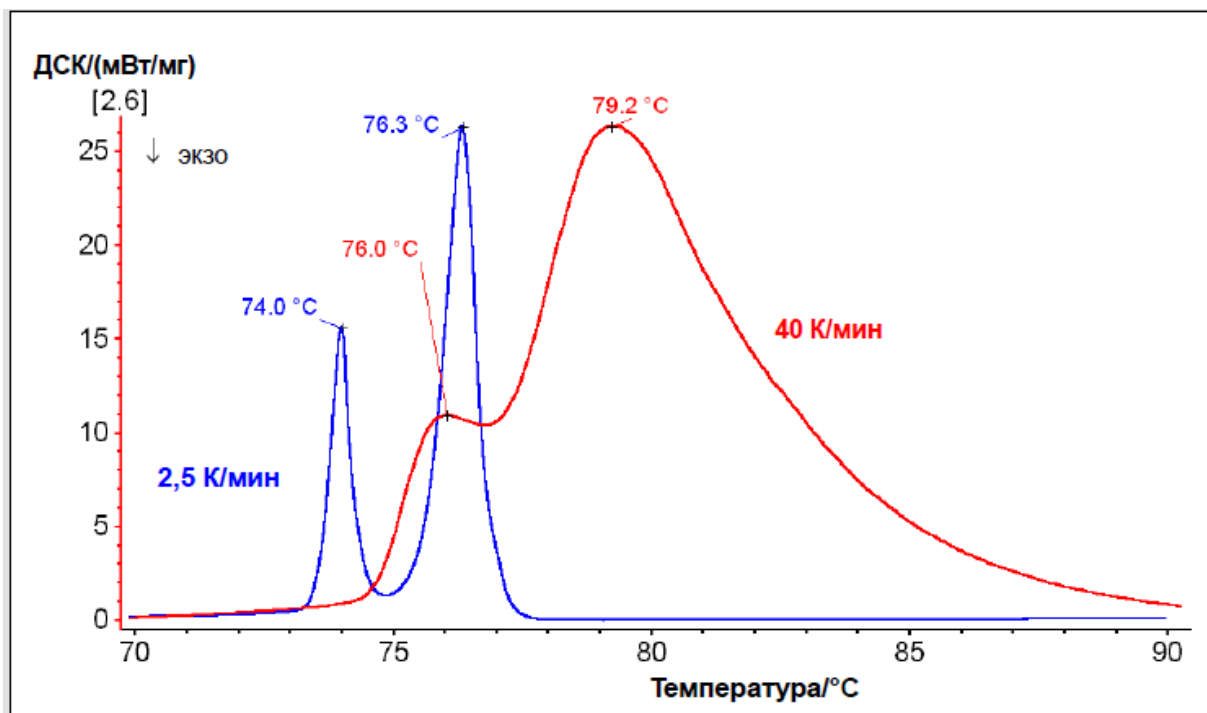
Вариант №6.



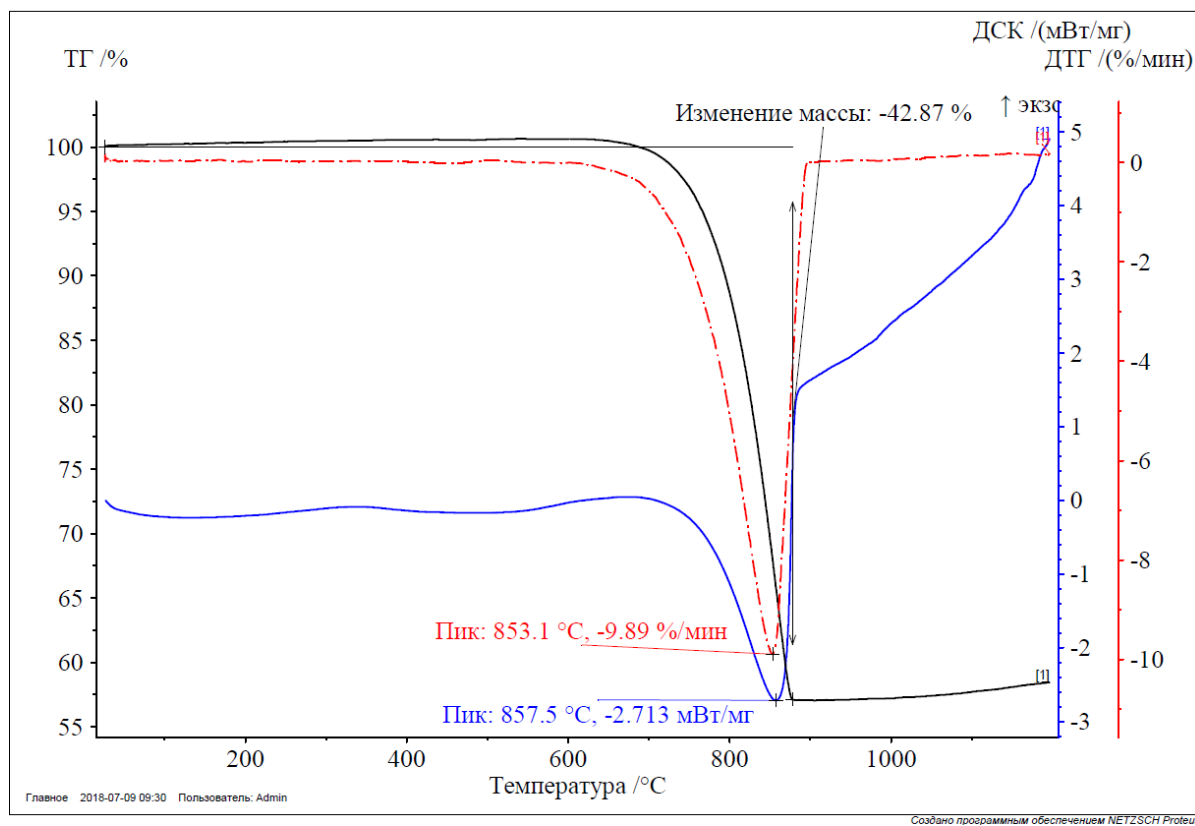
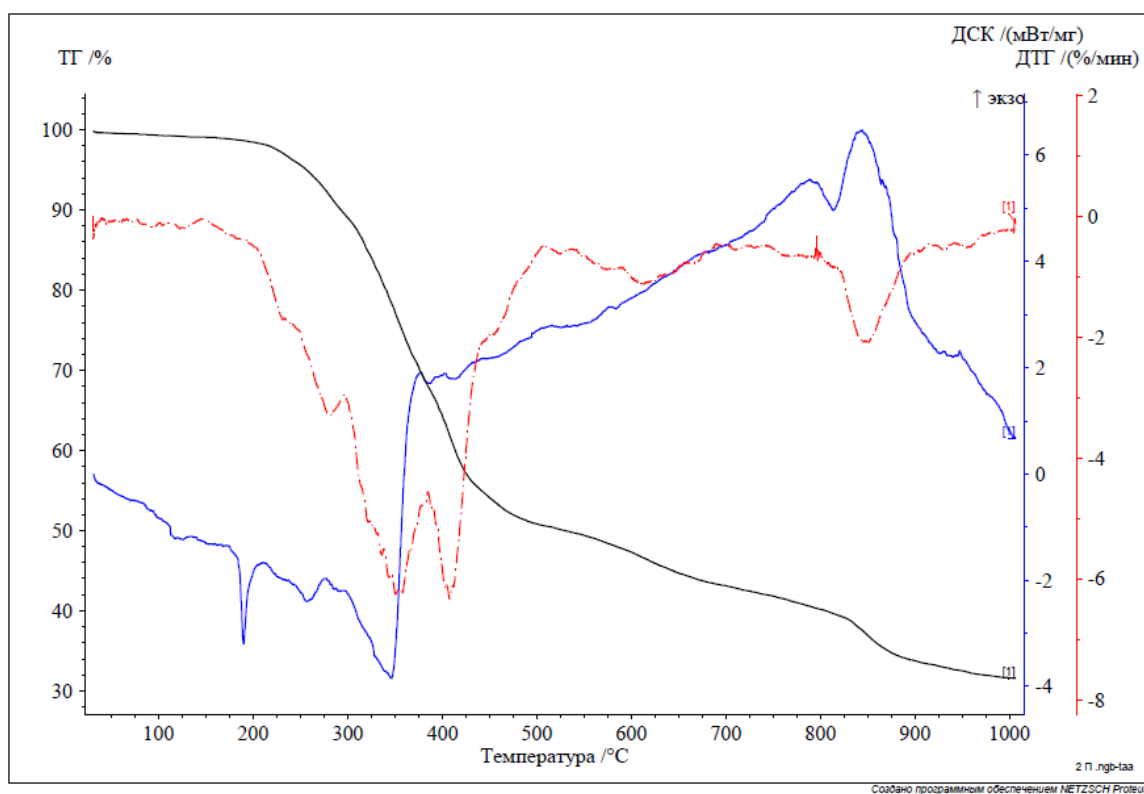
Вариант №7.



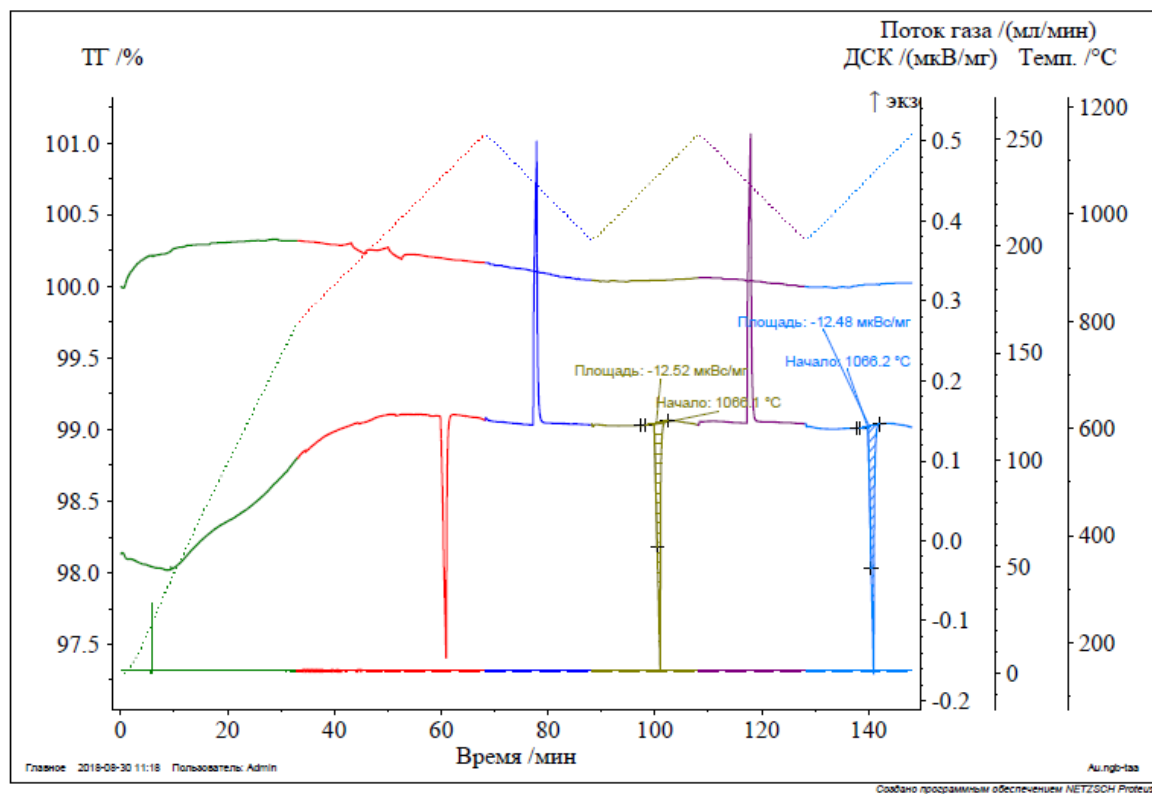
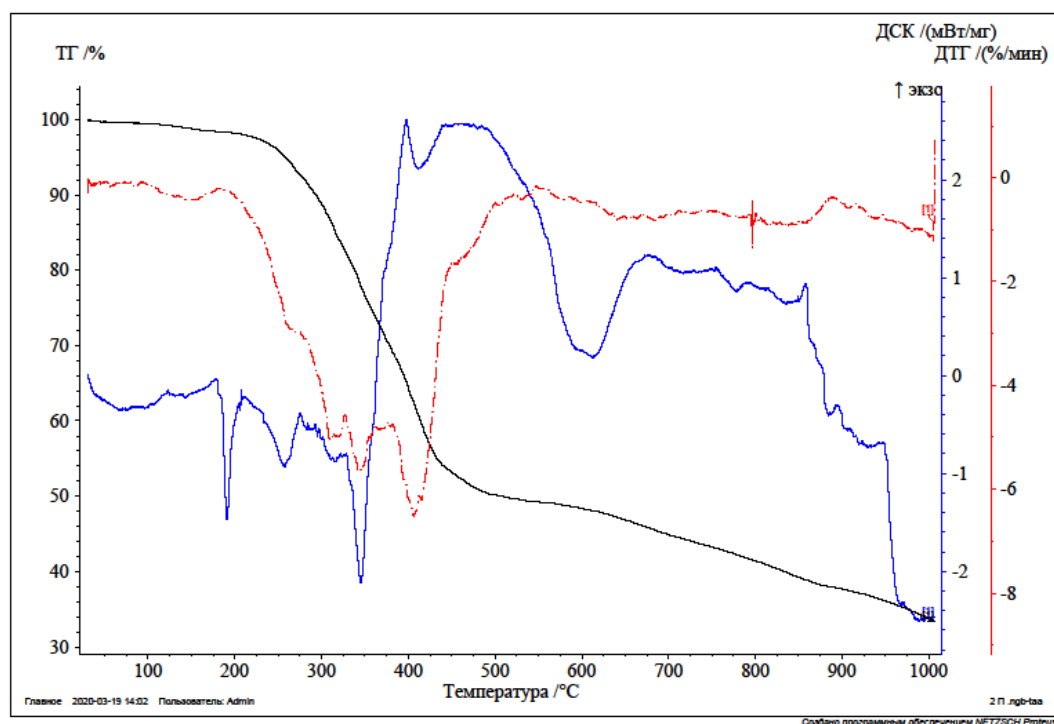
Вариант №8.



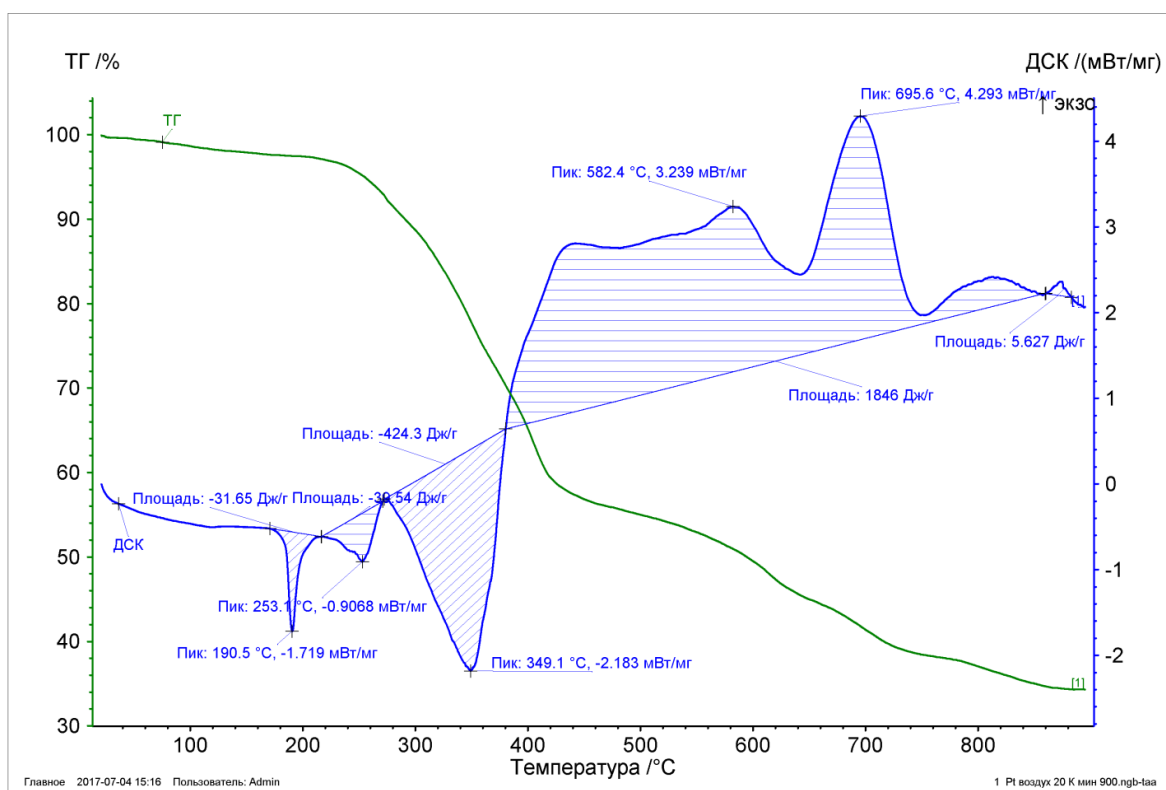
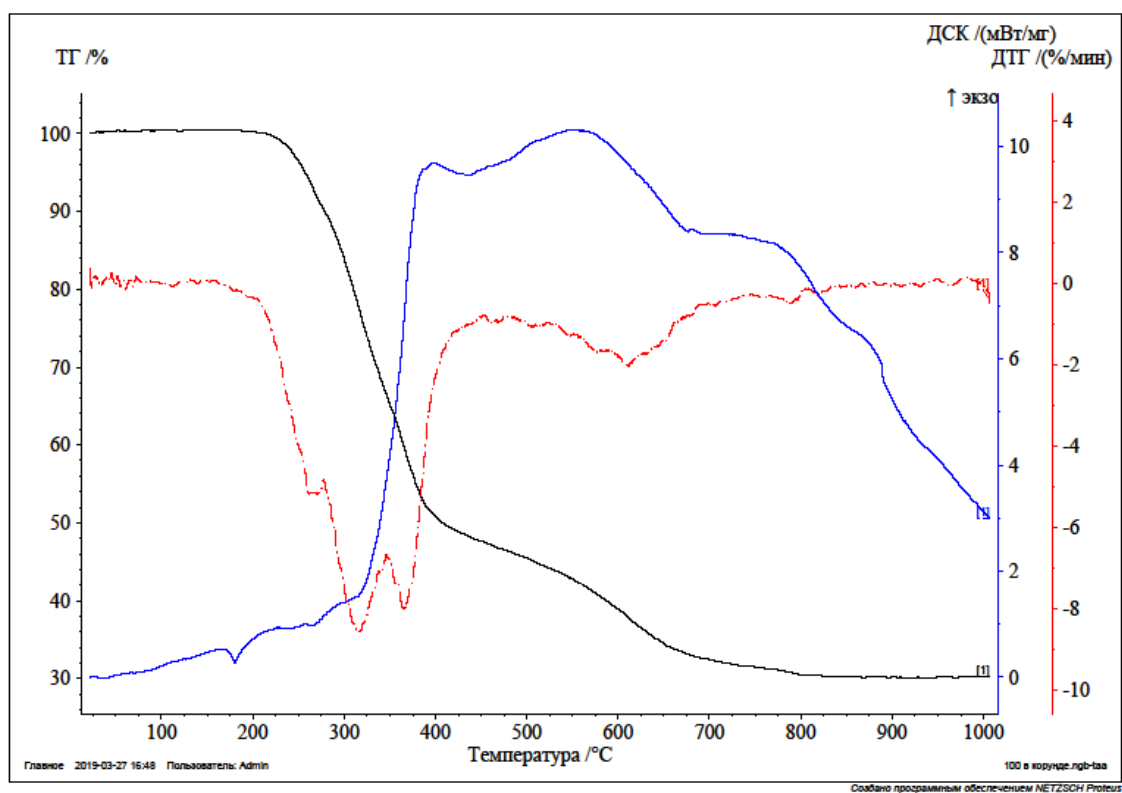
Вариант №9.



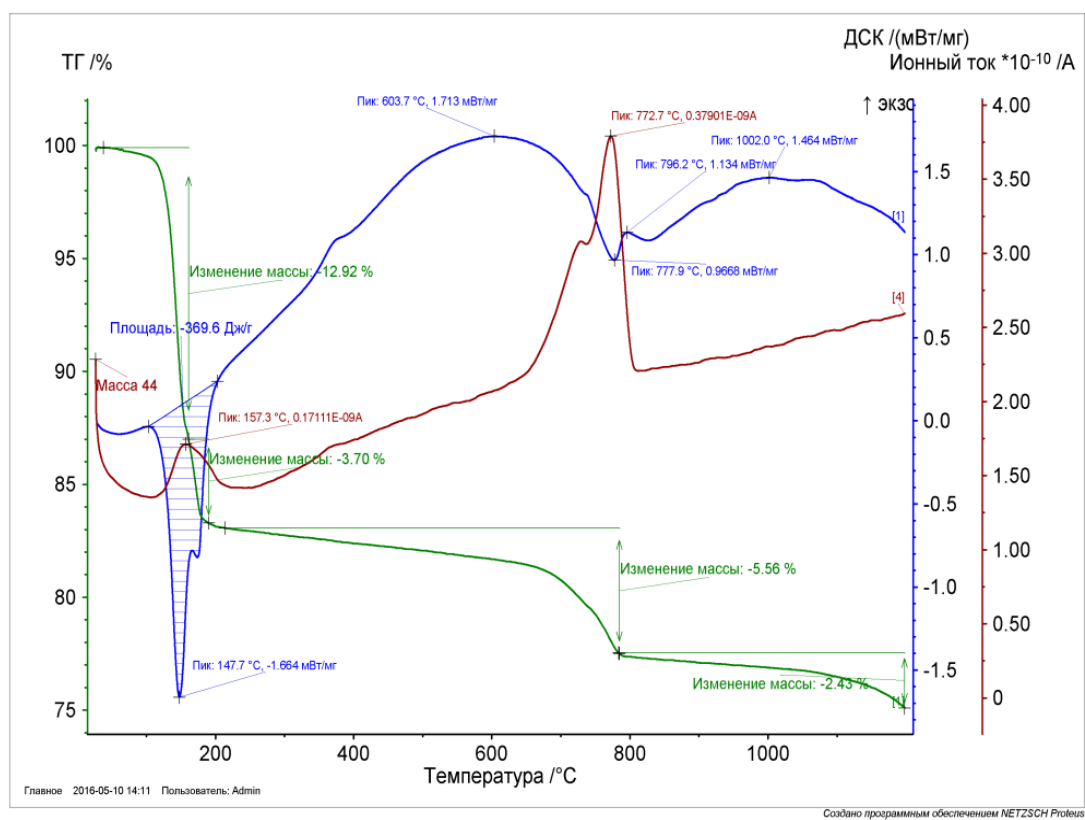
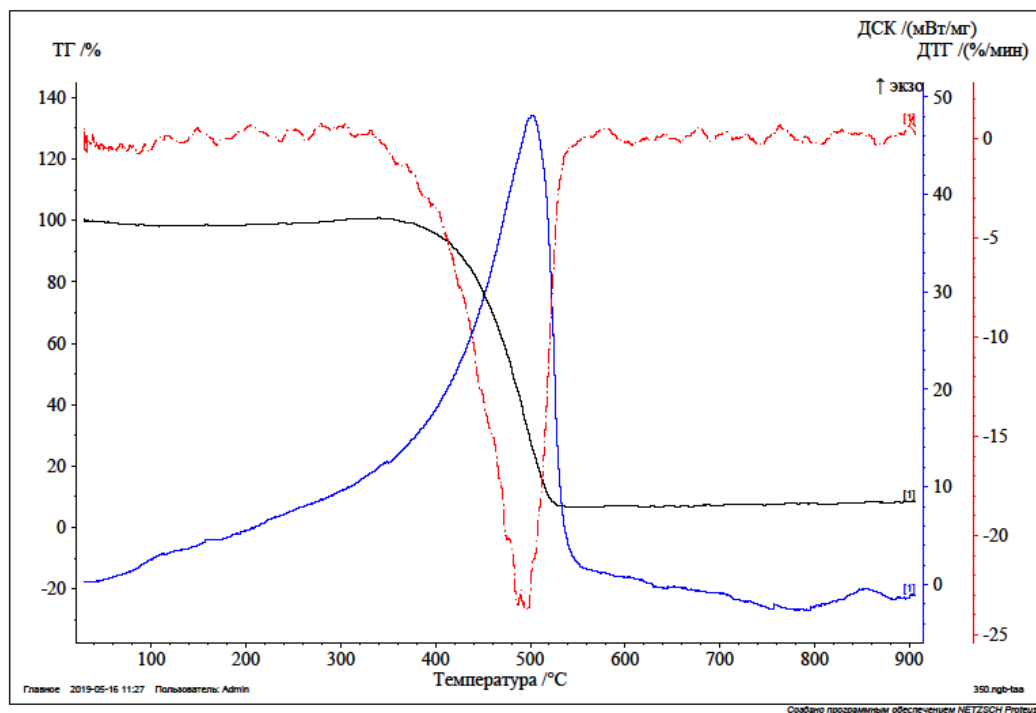
Вариант №10.



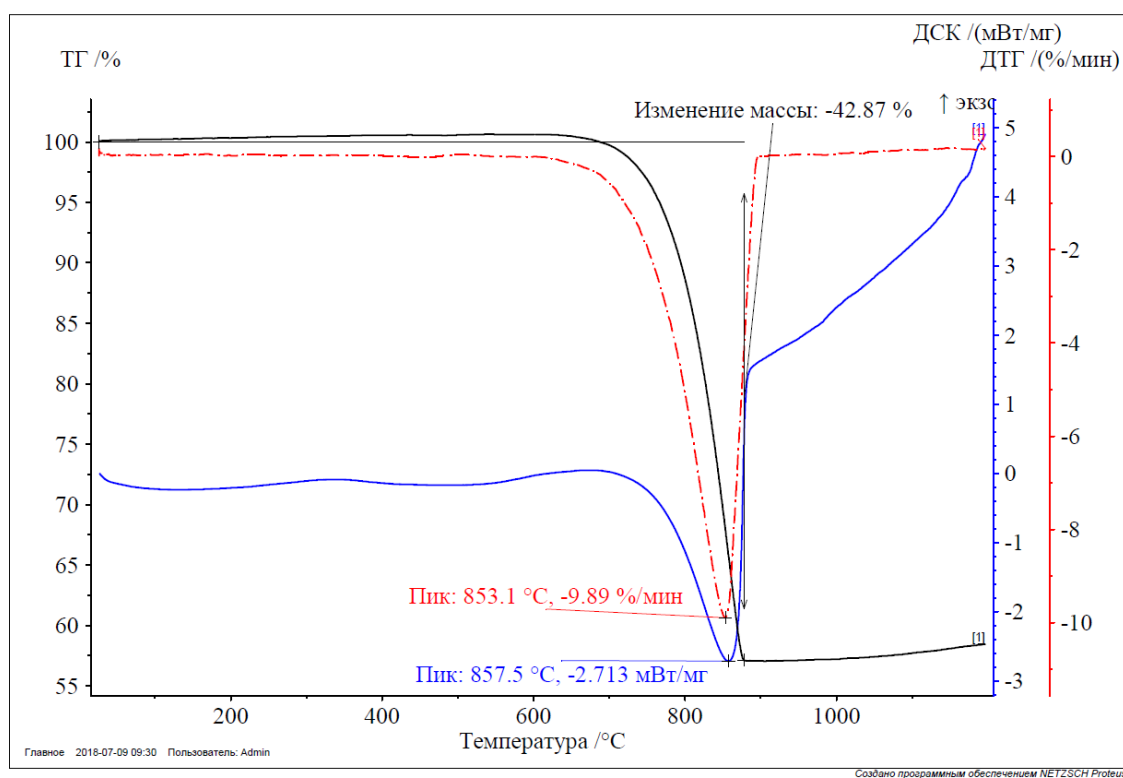
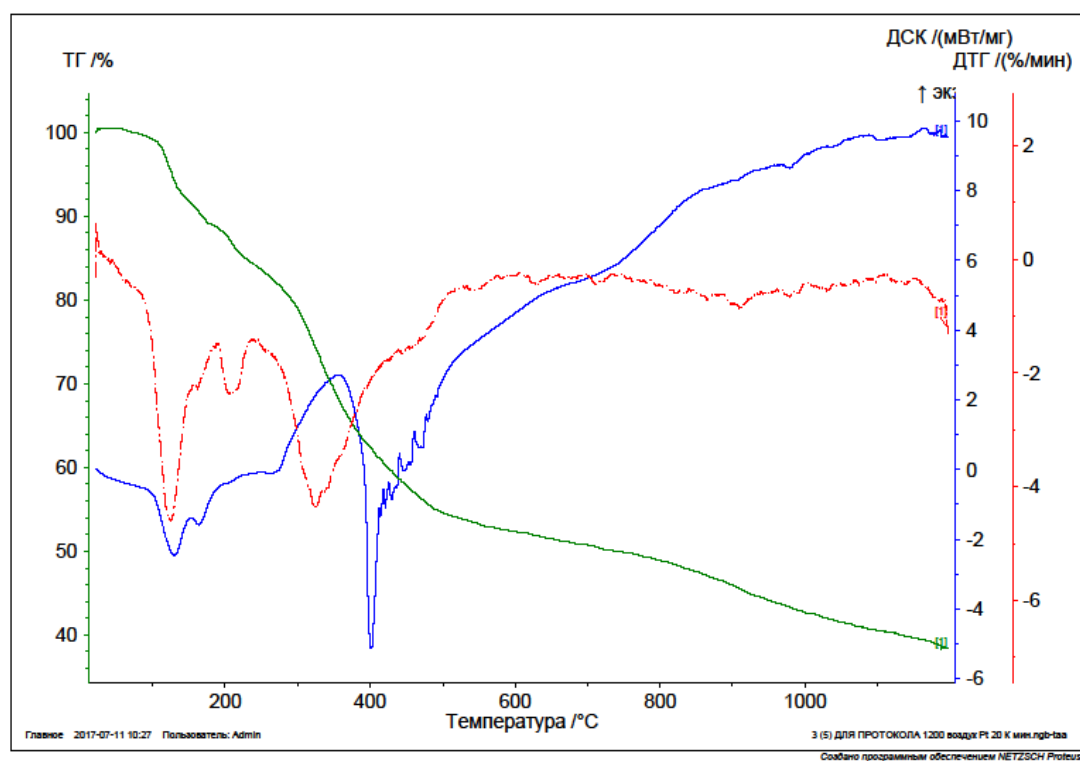
Вариант №11.



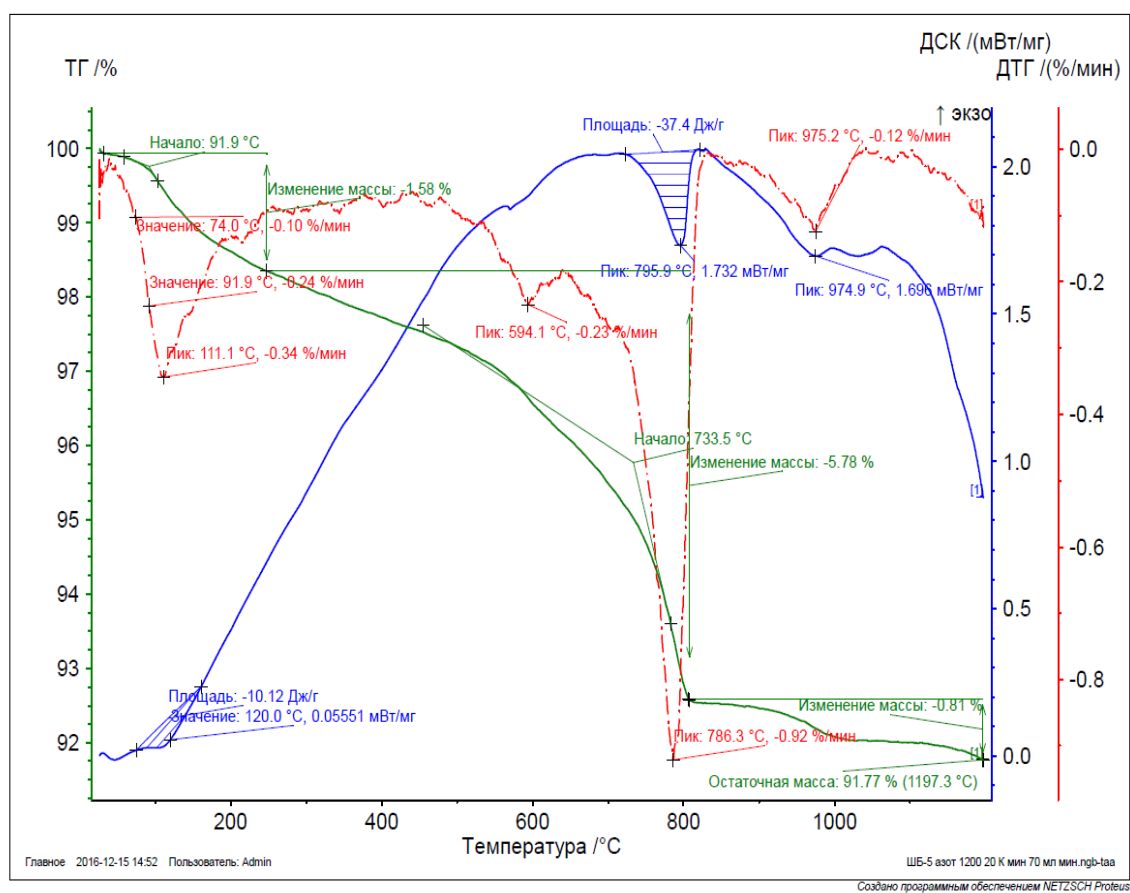
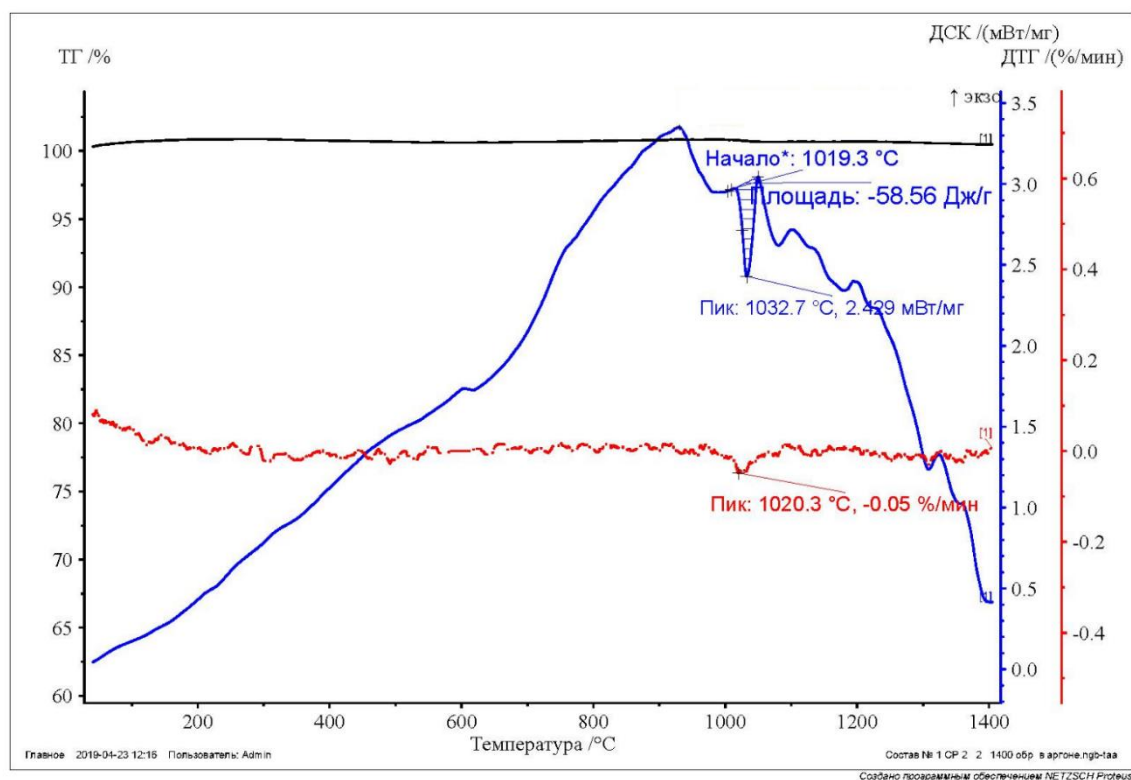
Вариант №12.



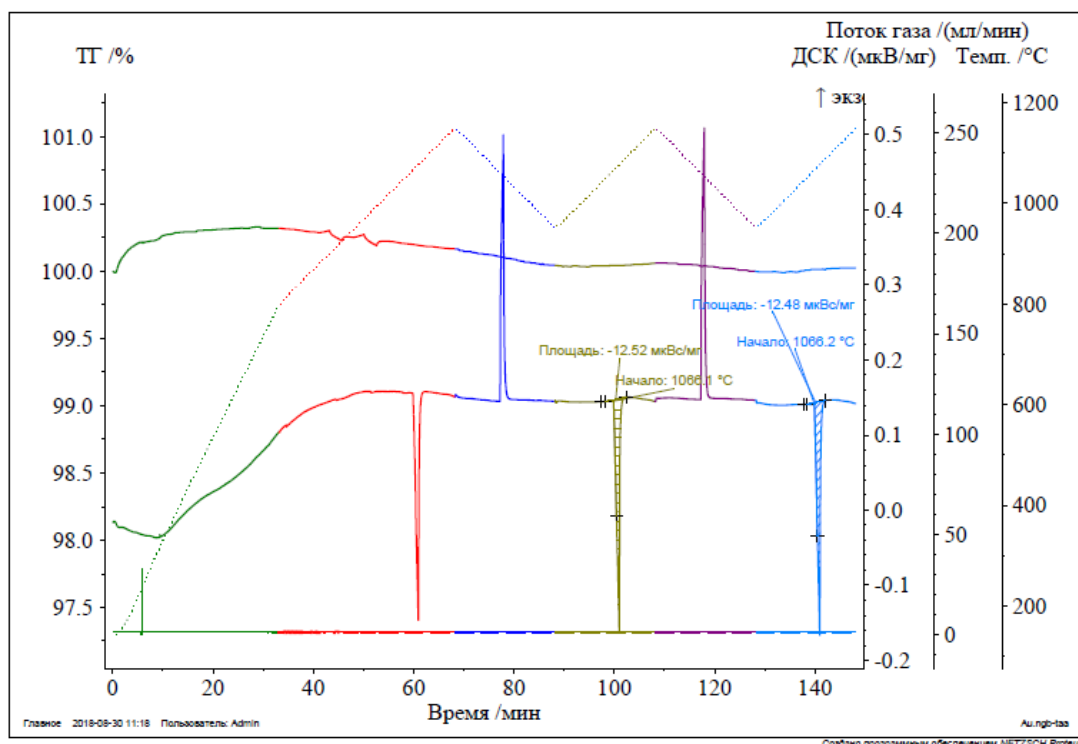
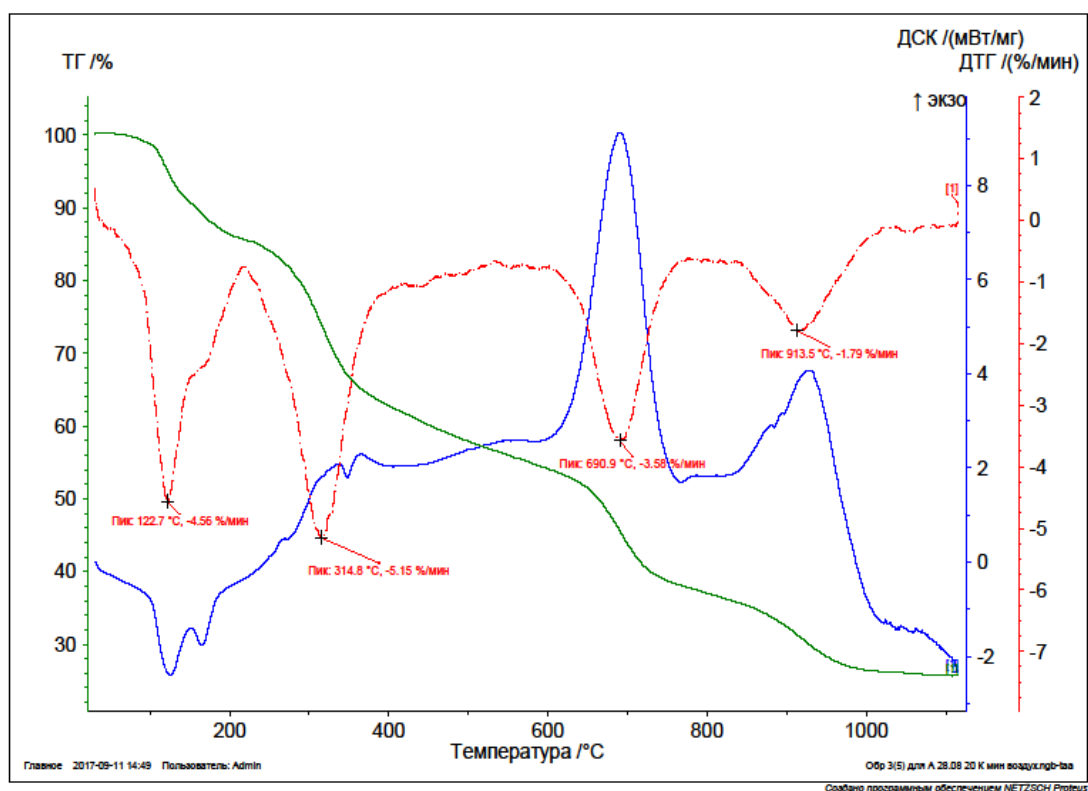
Вариант №13.



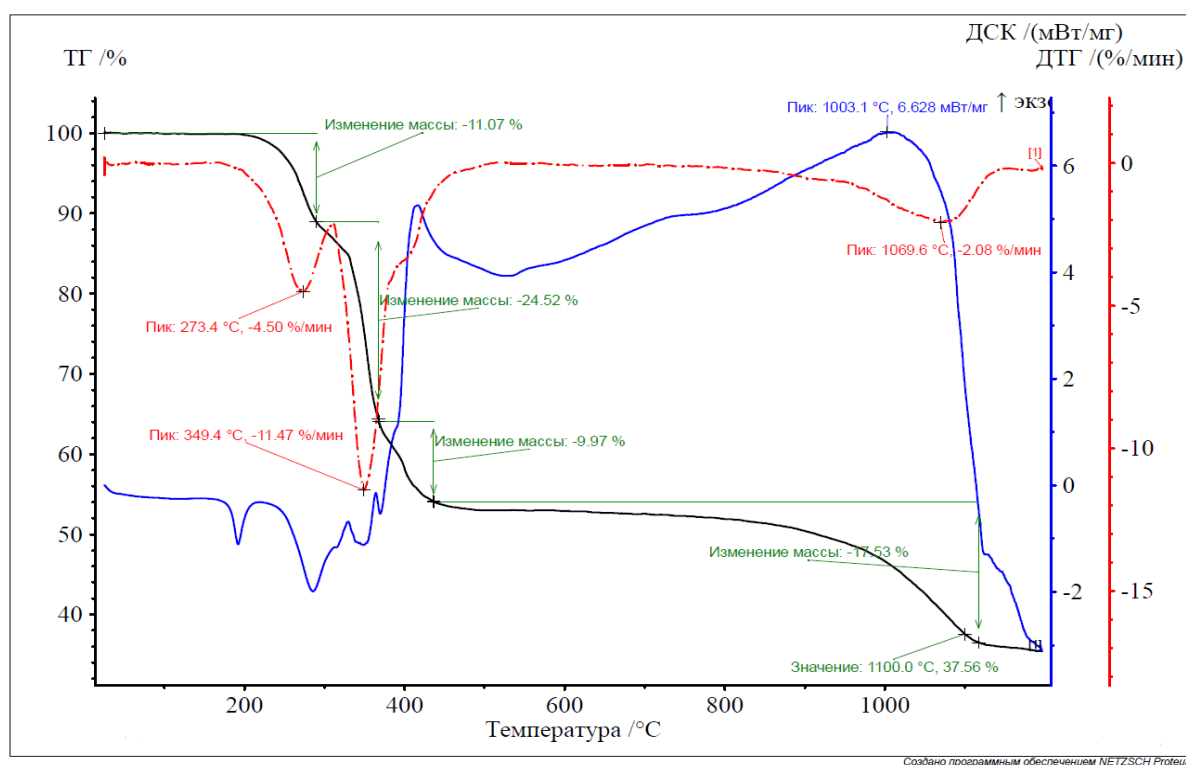
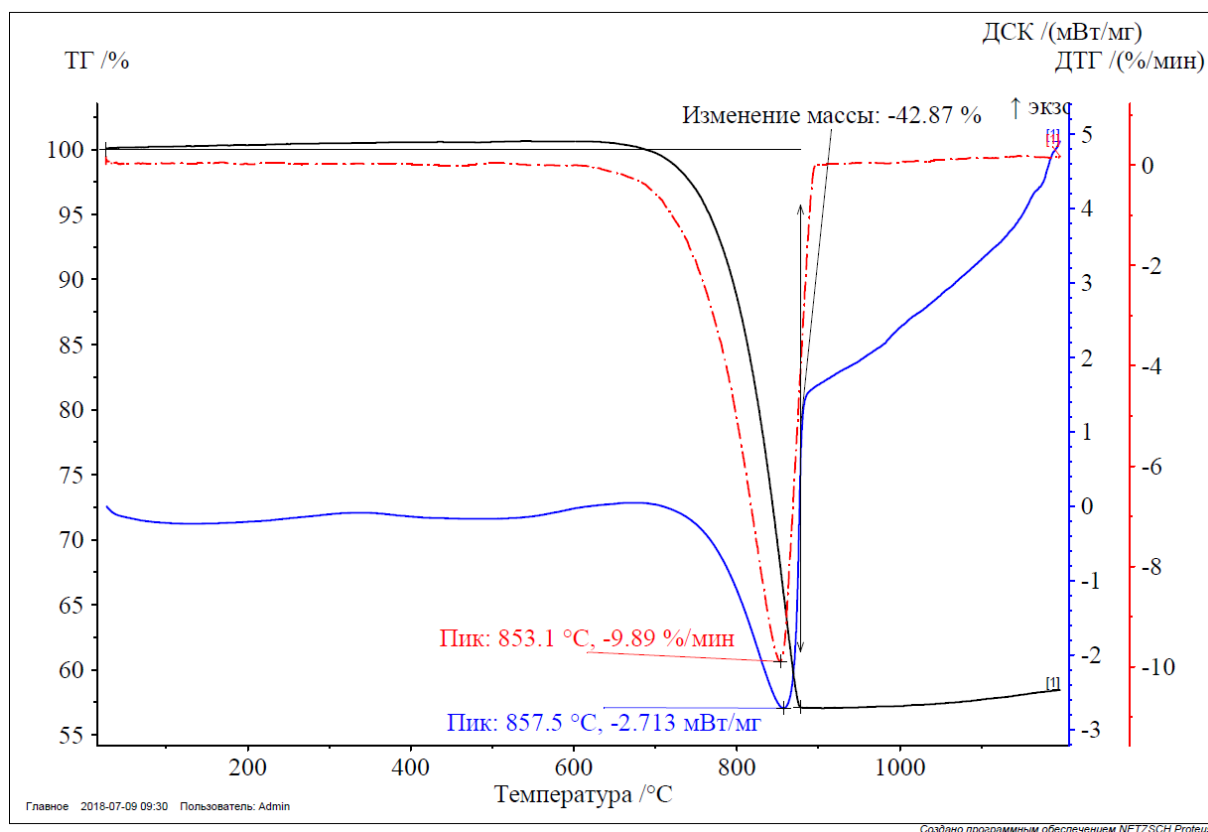
Вариант №14.



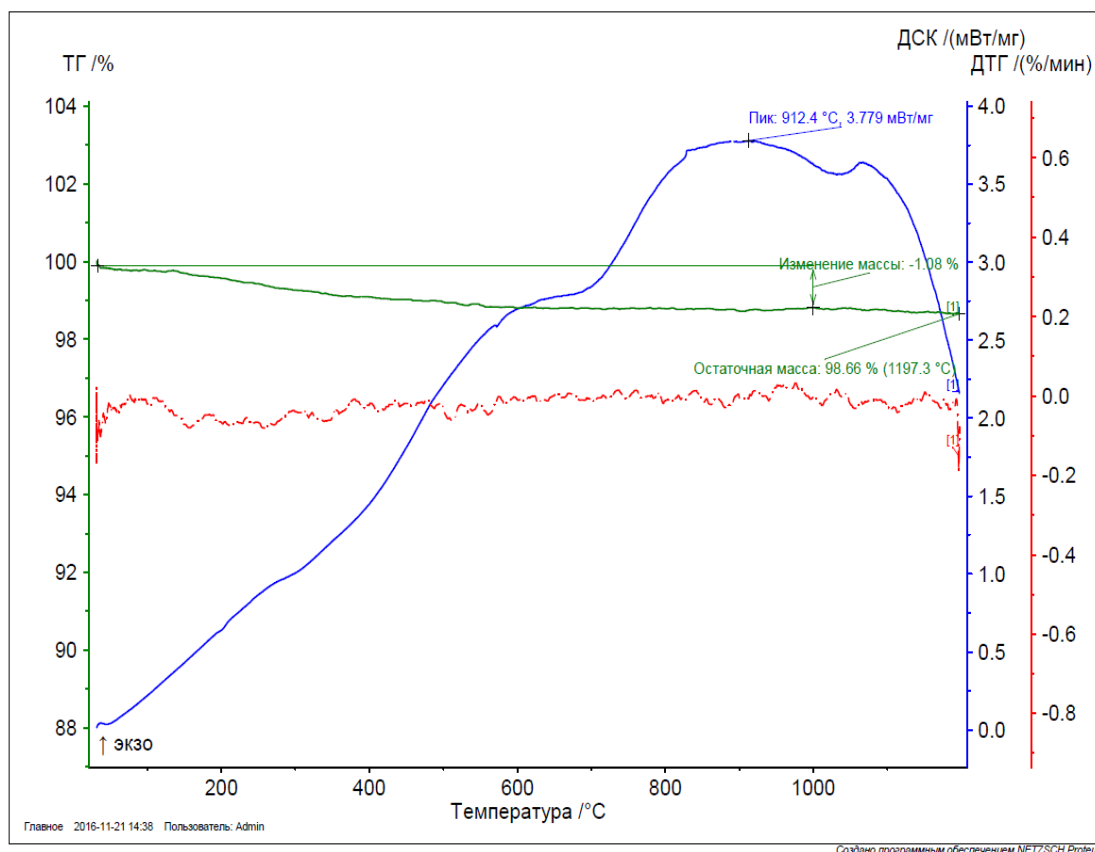
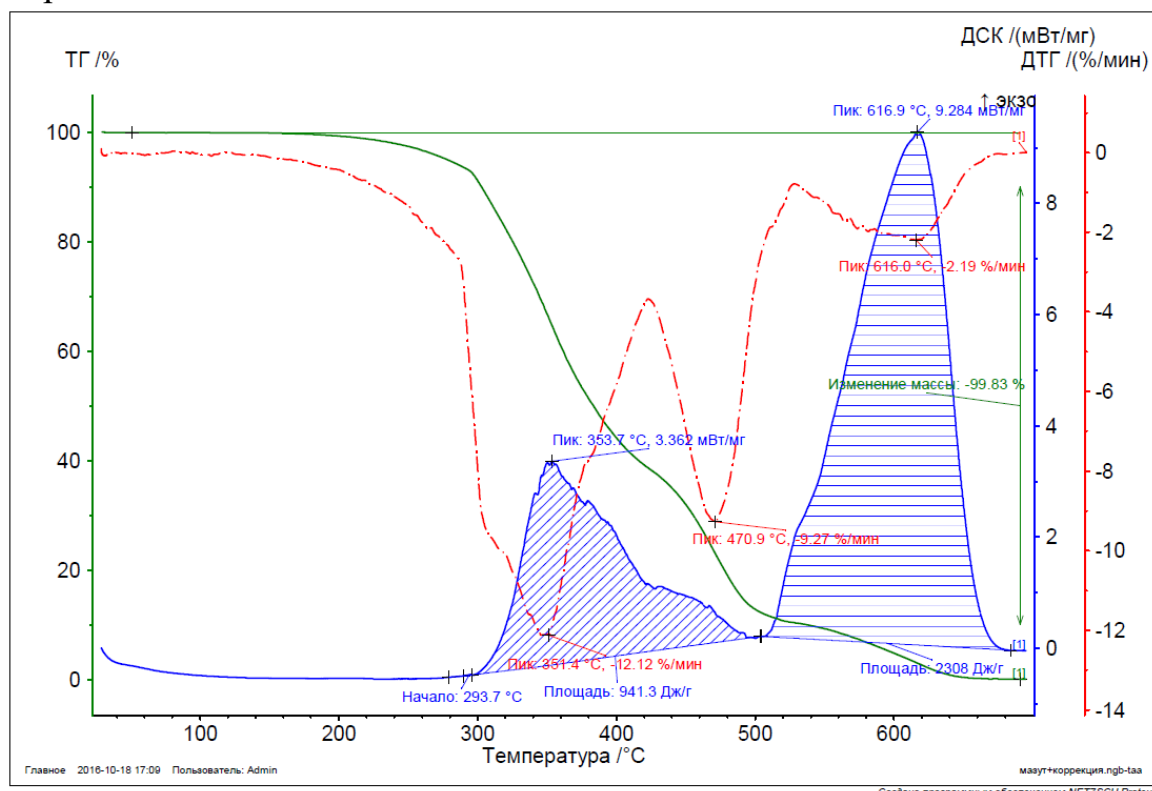
Вариант №15.



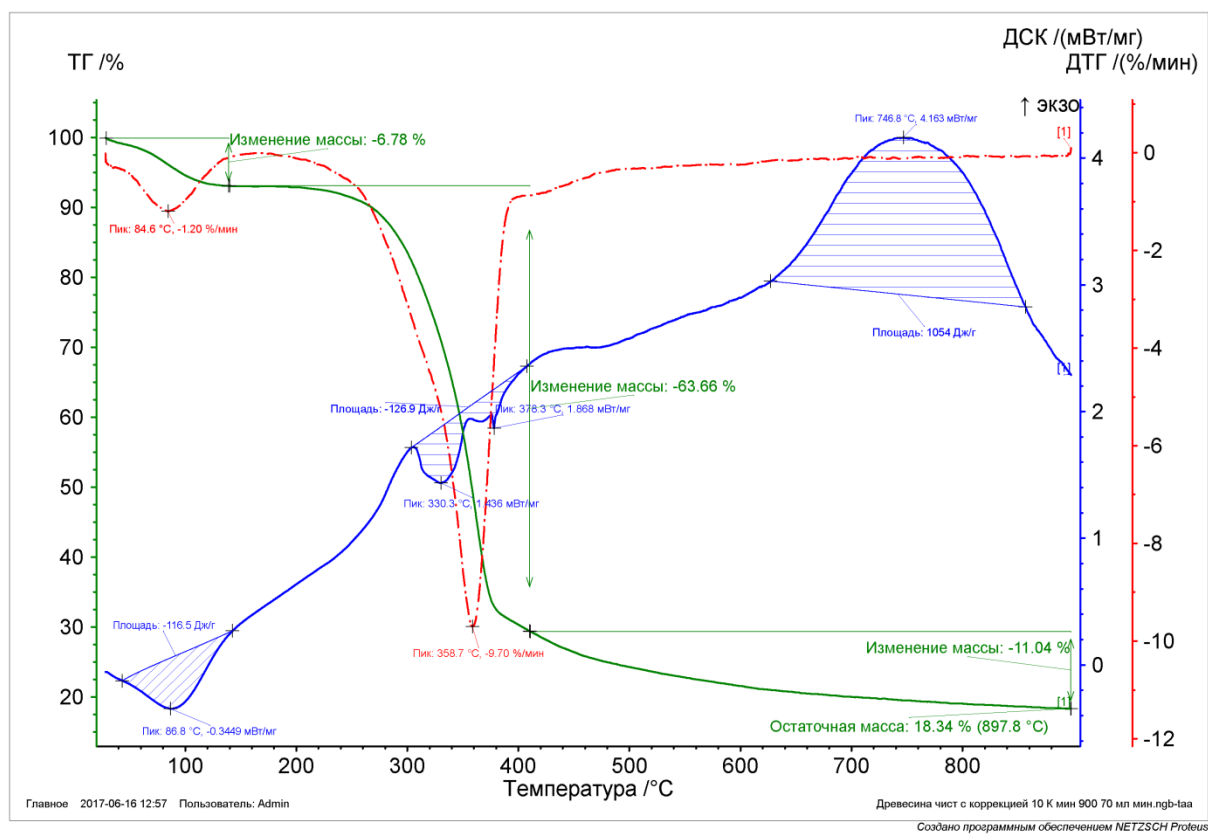
Вариант №16.



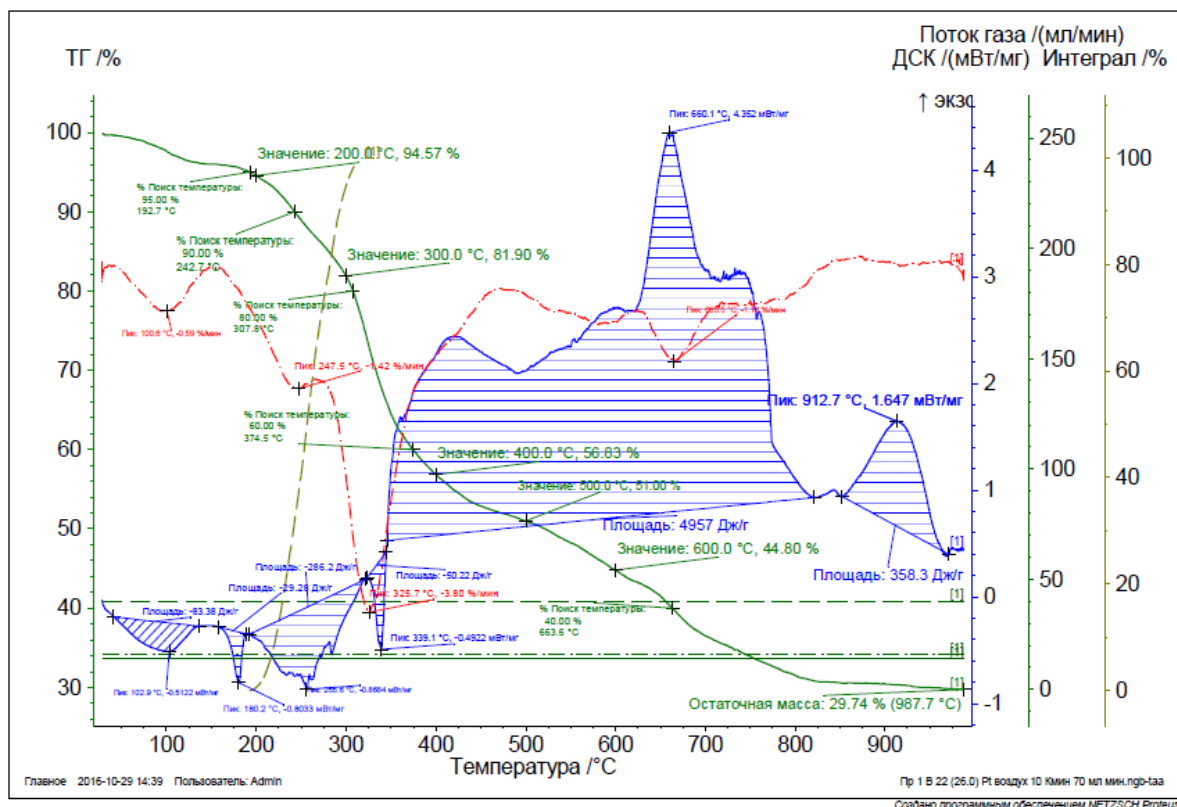
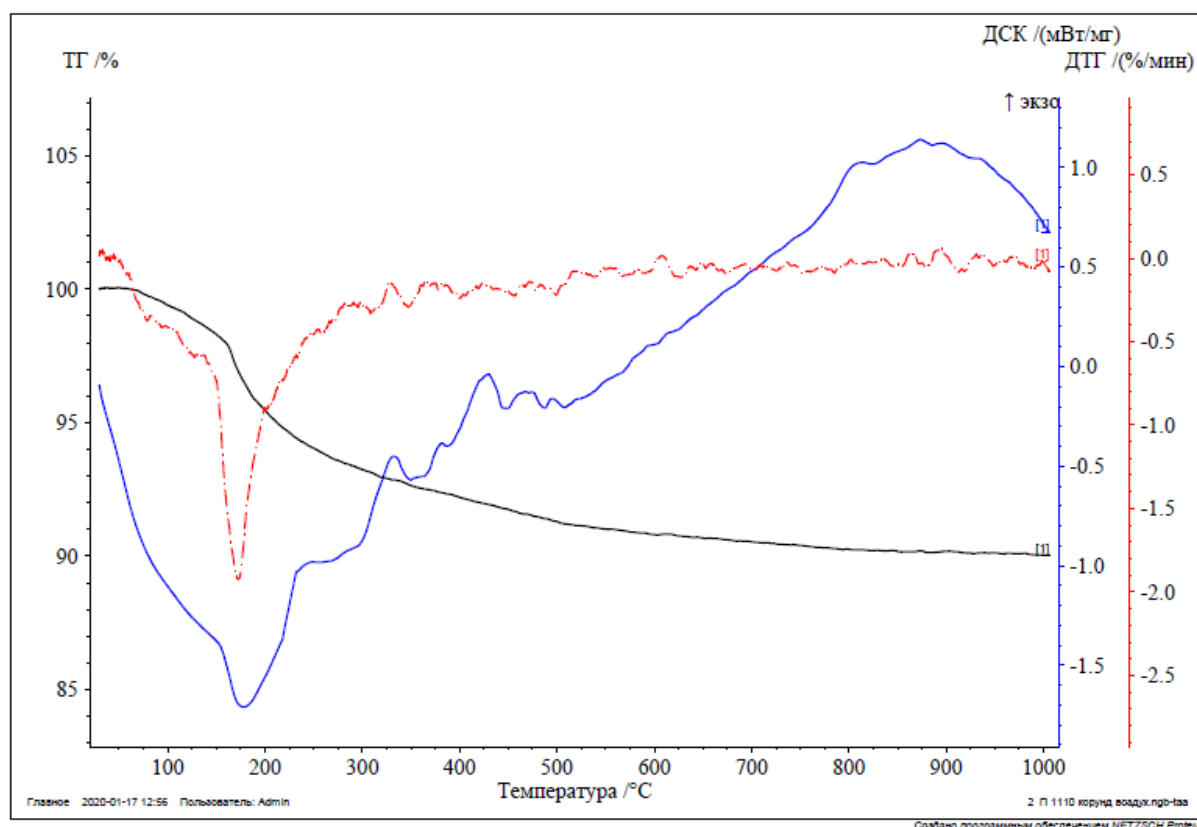
Вариант №17.



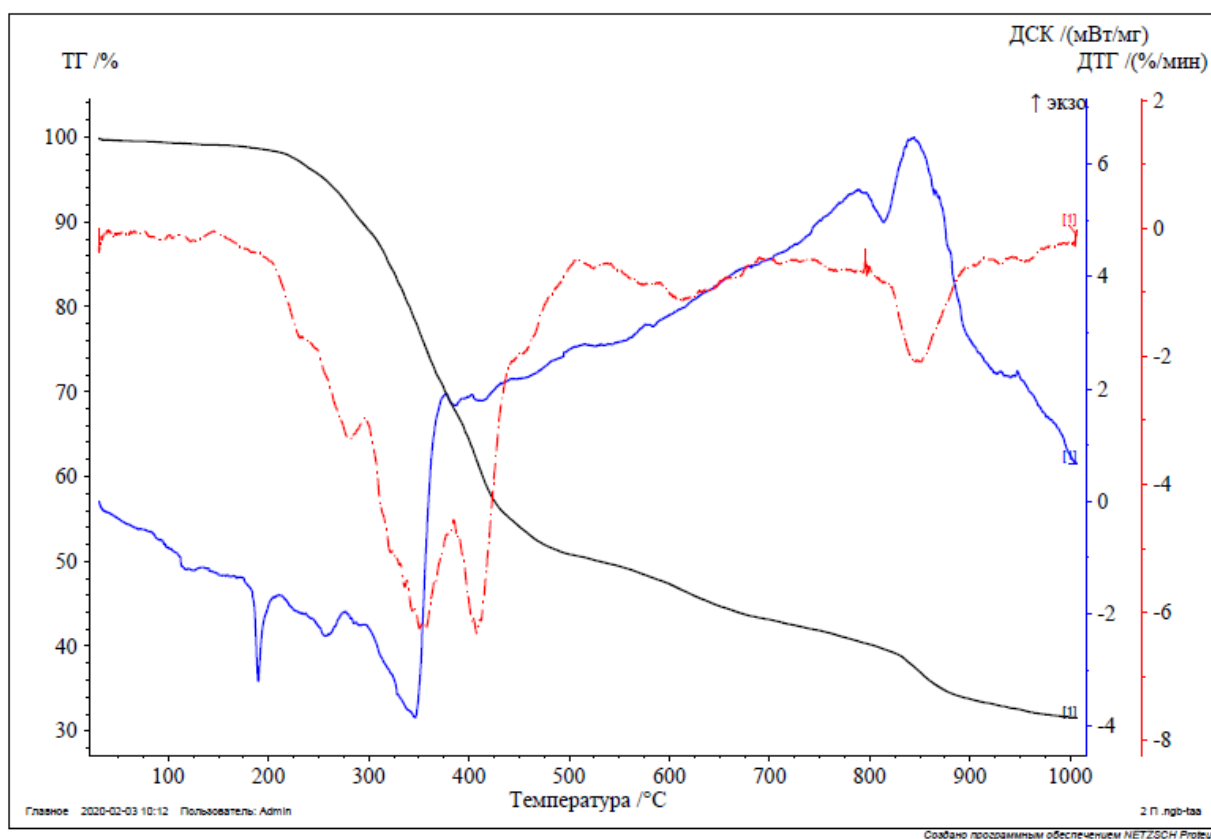
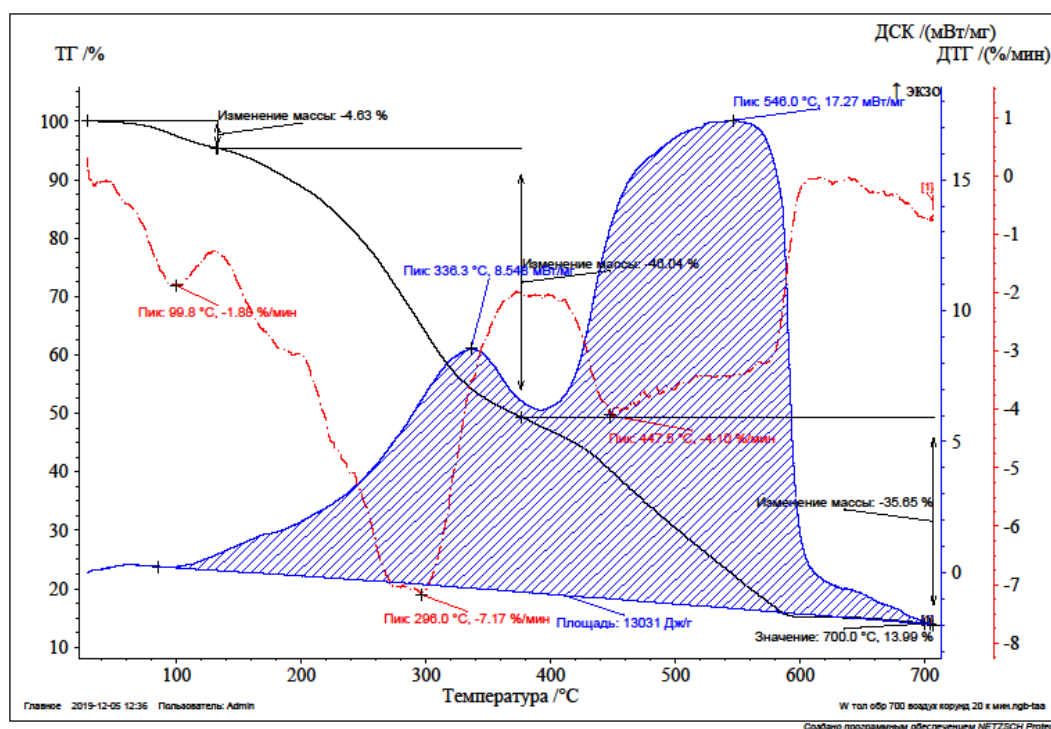
Вариант №18.



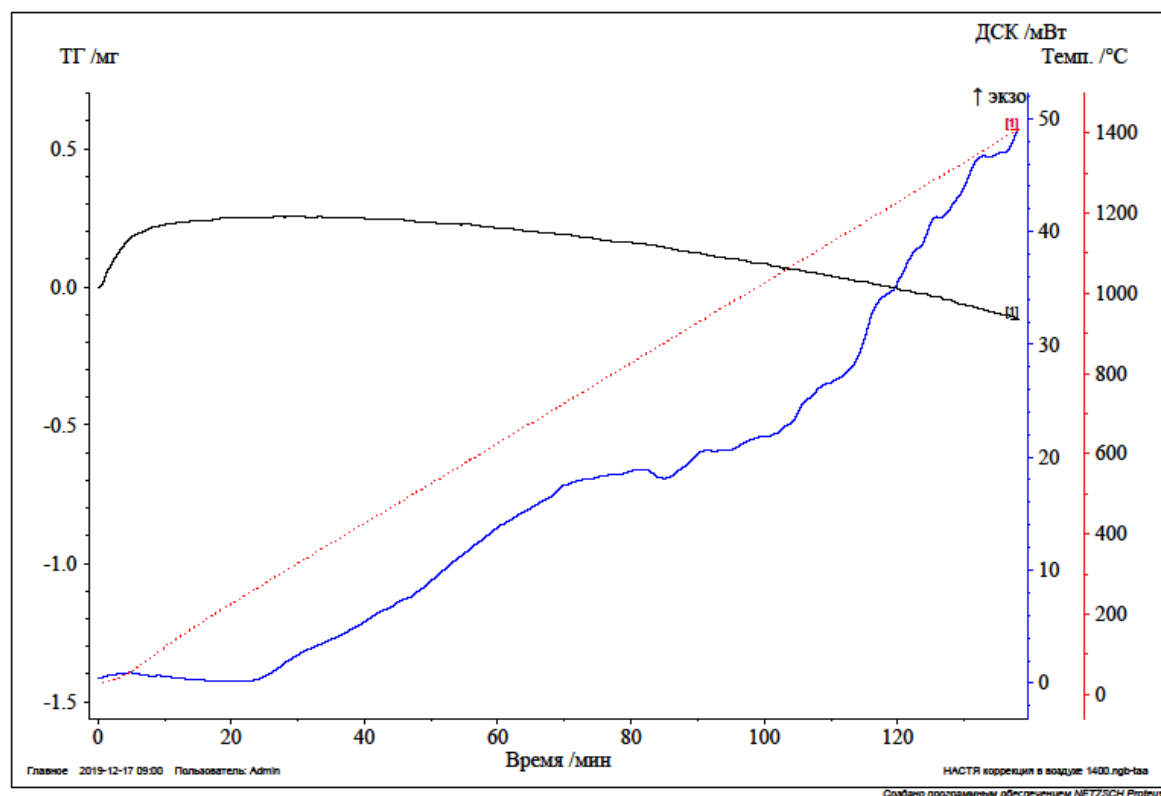
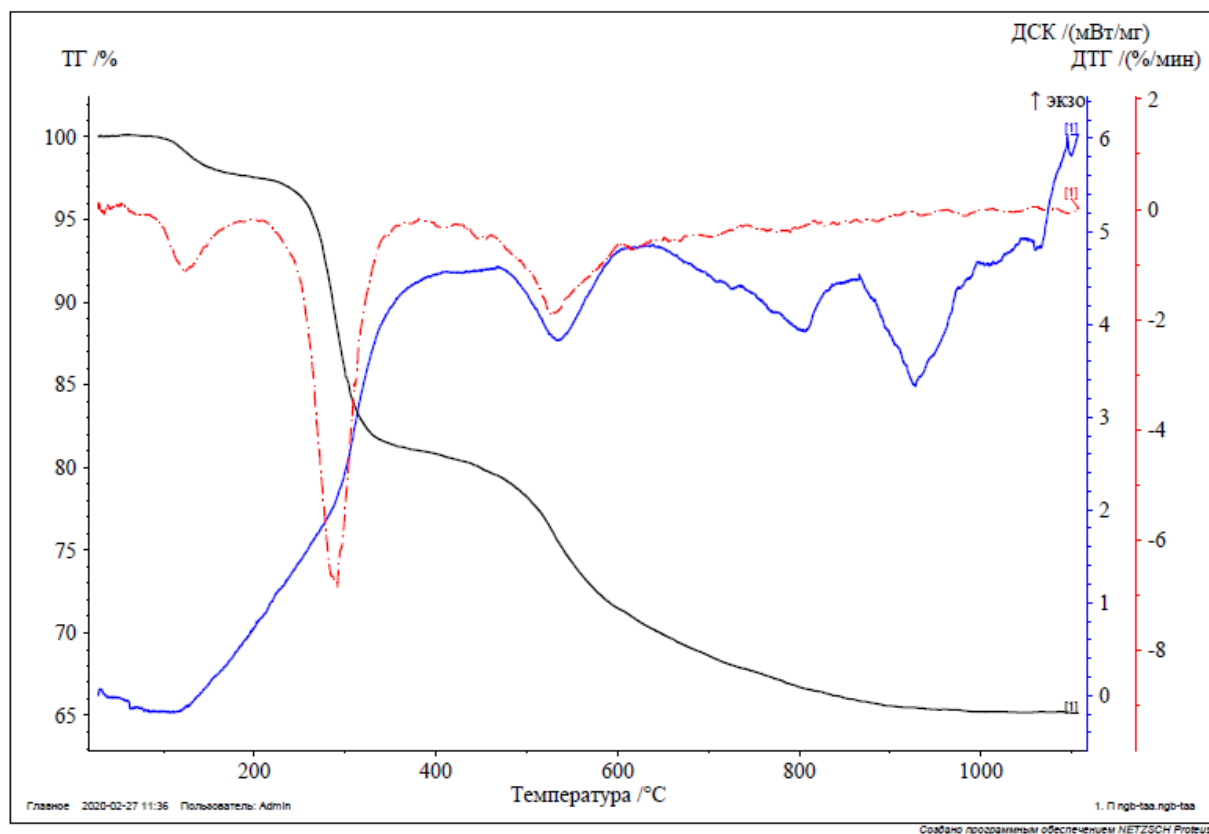
Вариант №19.



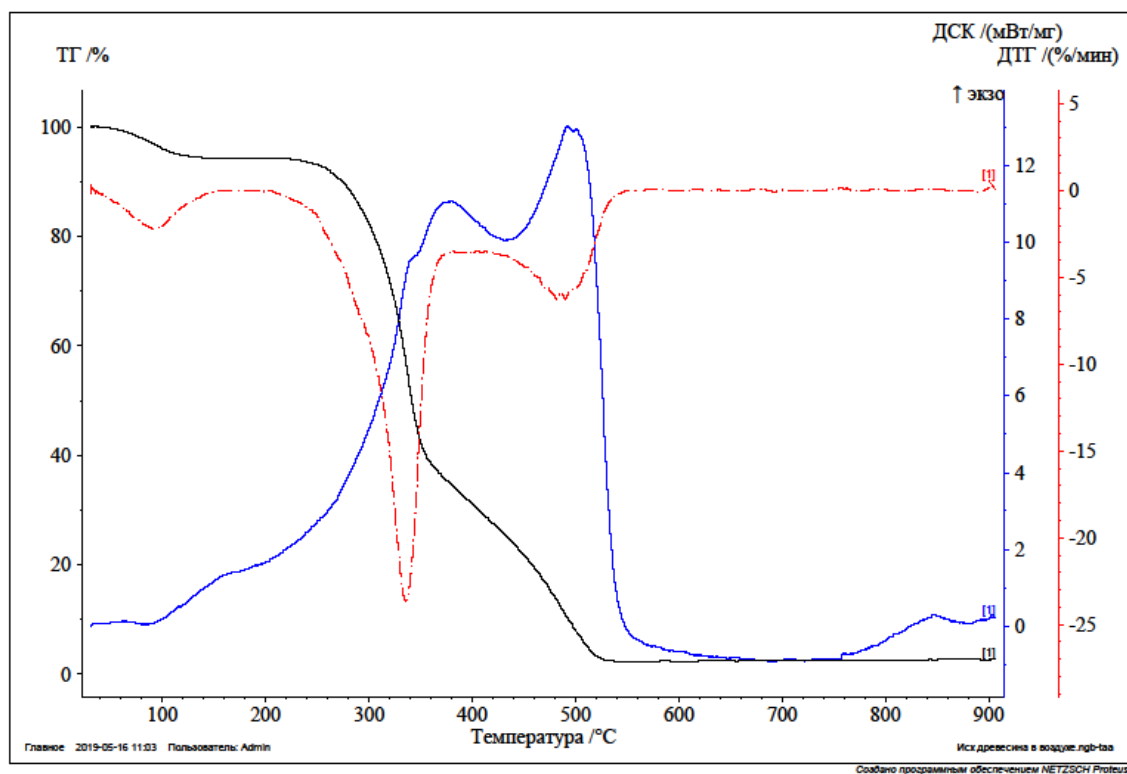
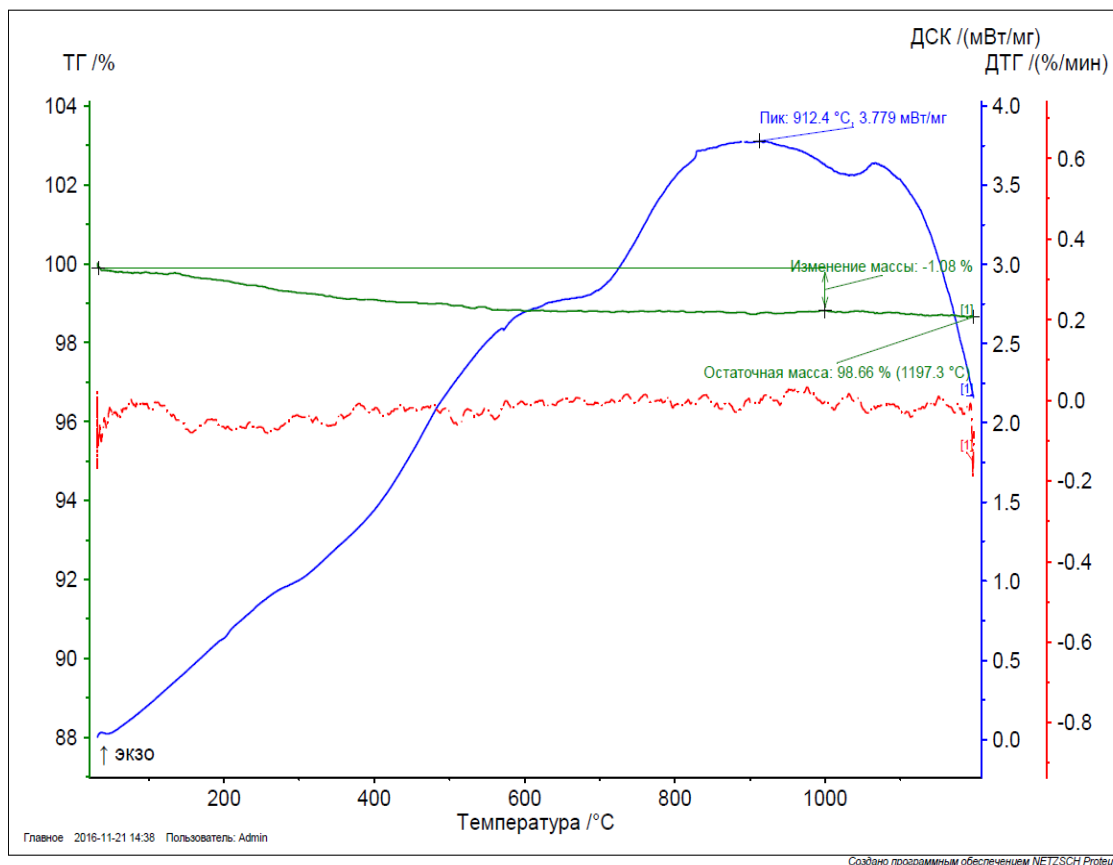
Вариант №20.



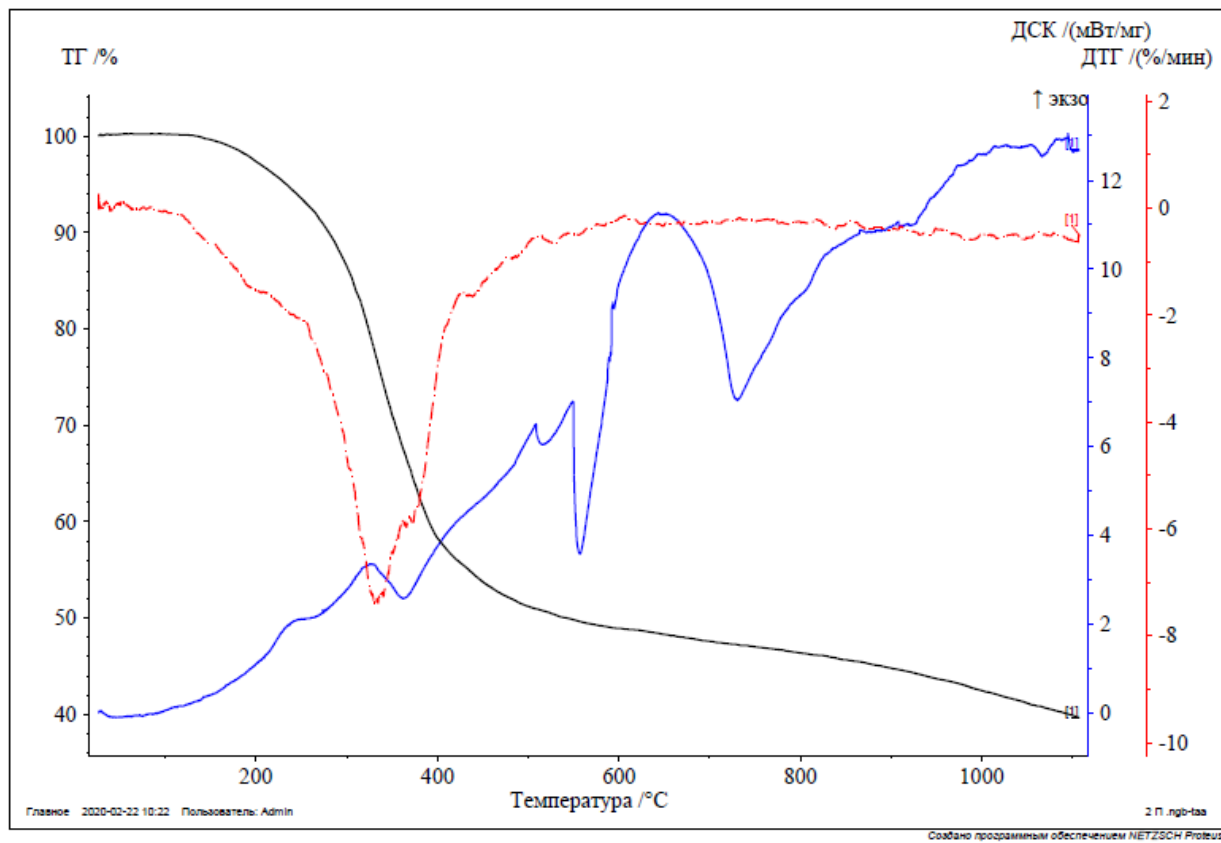
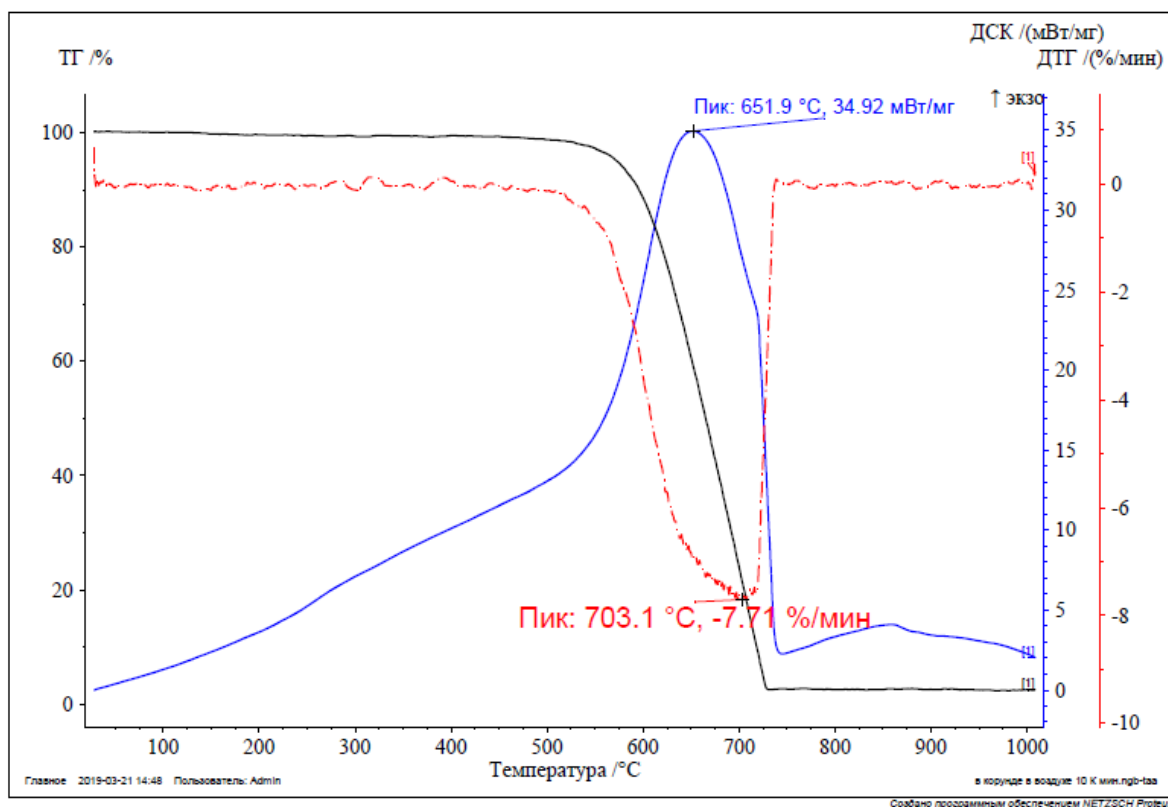
Вариант №21.



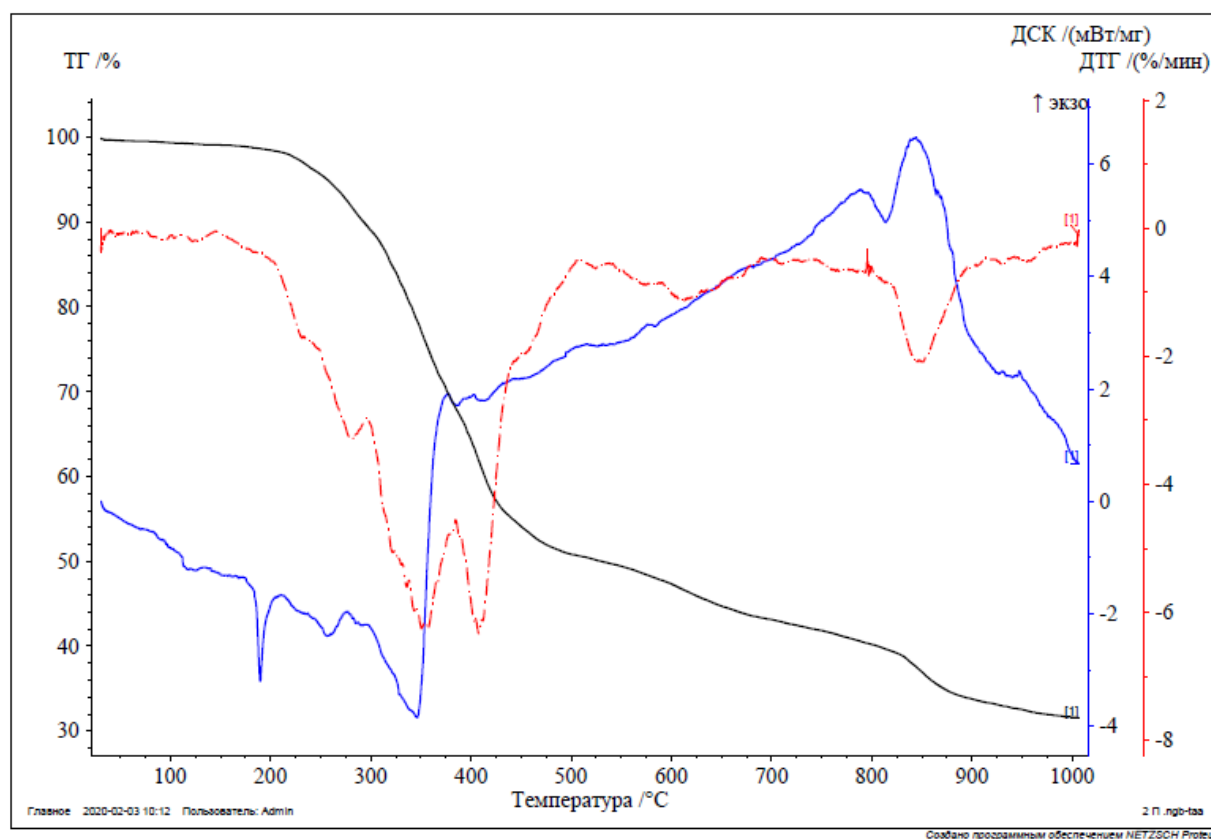
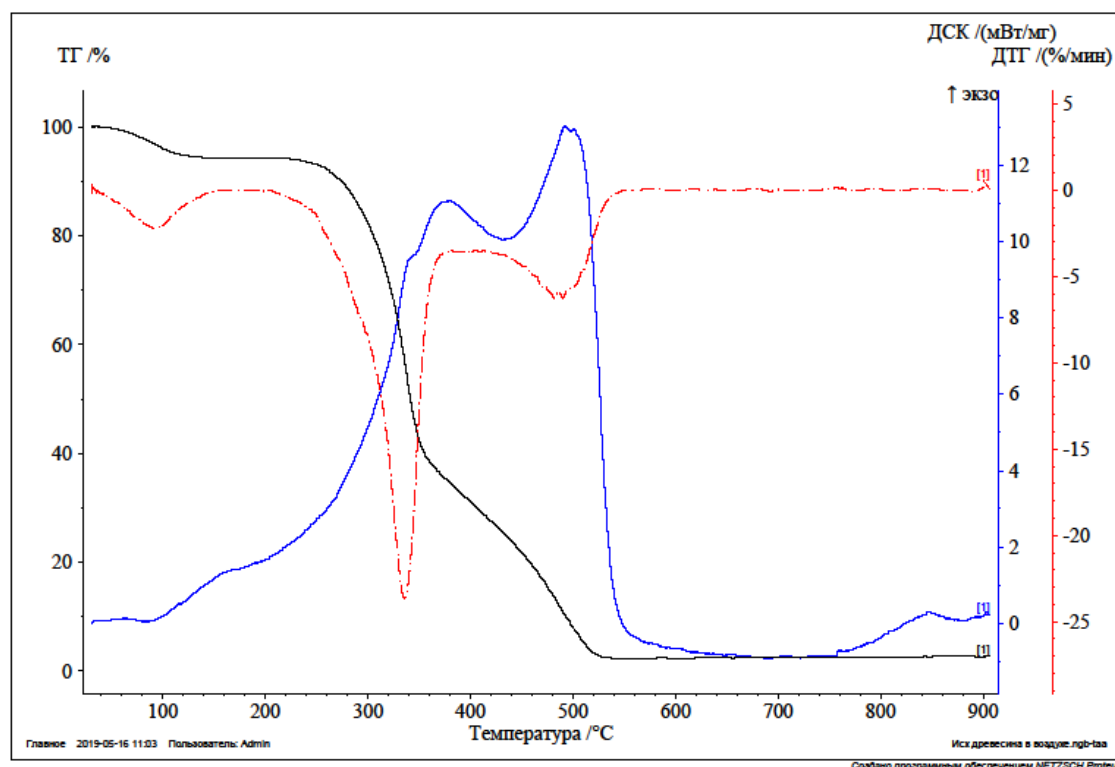
Вариант №22.



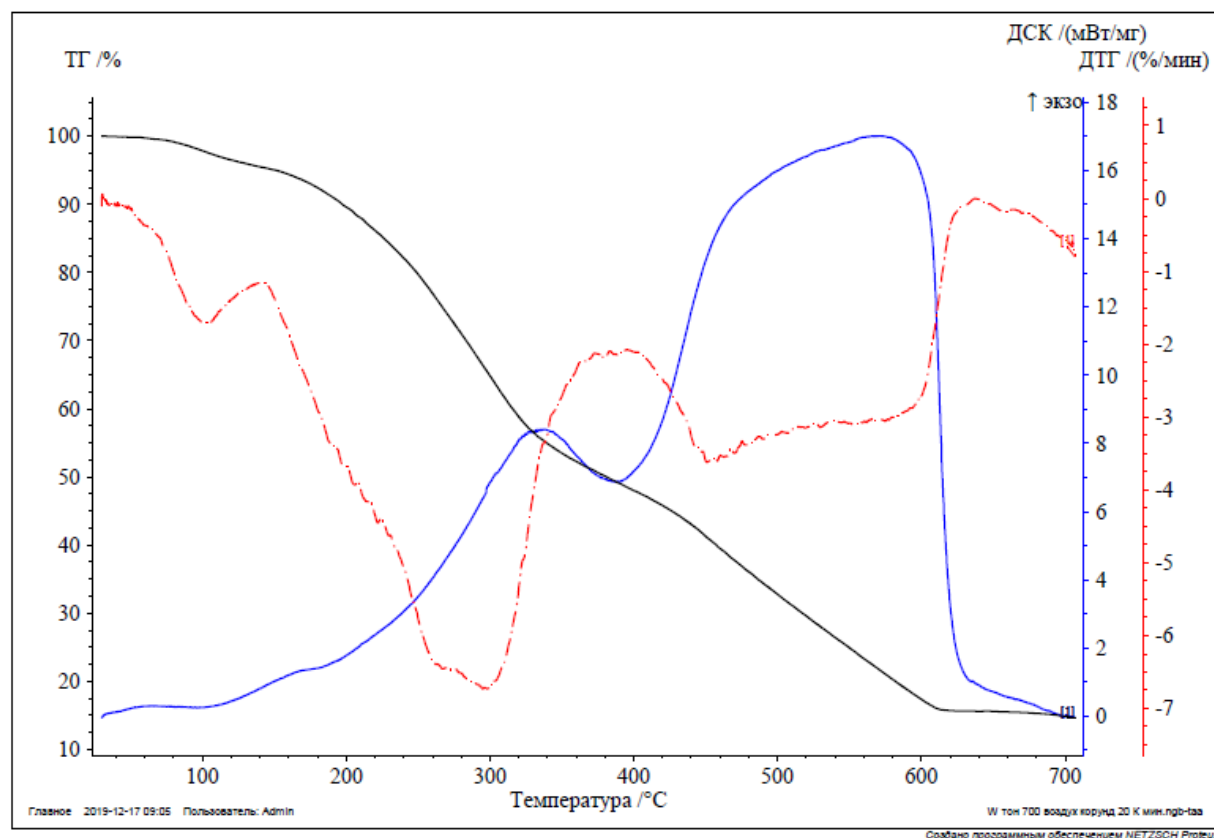
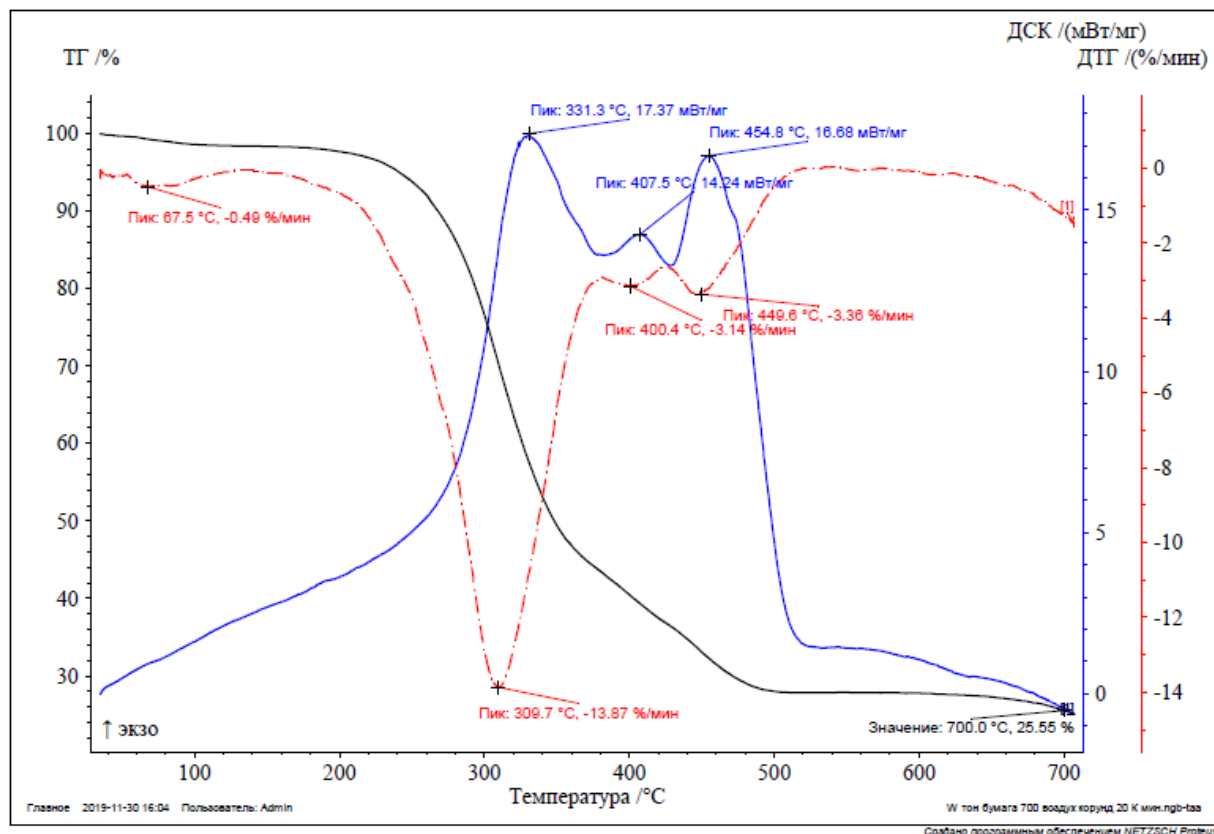
Вариант №23.



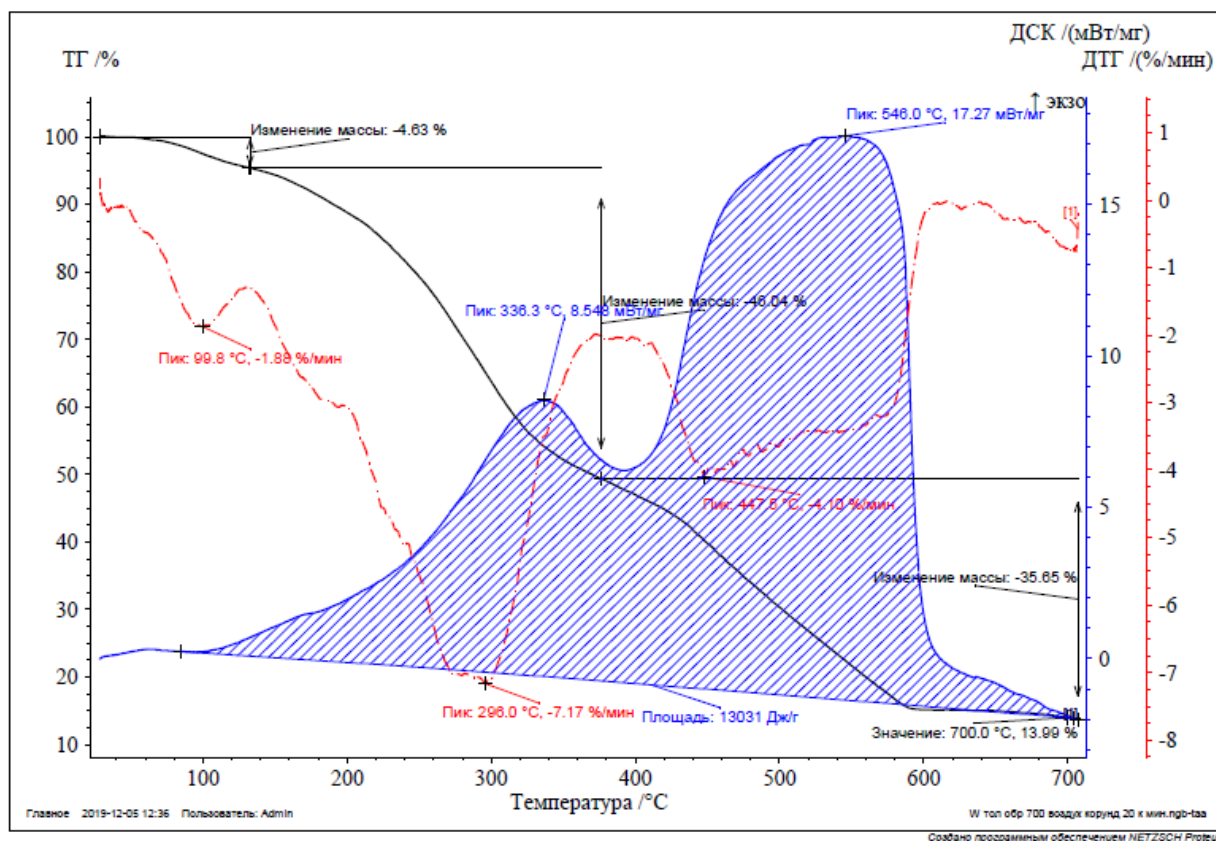
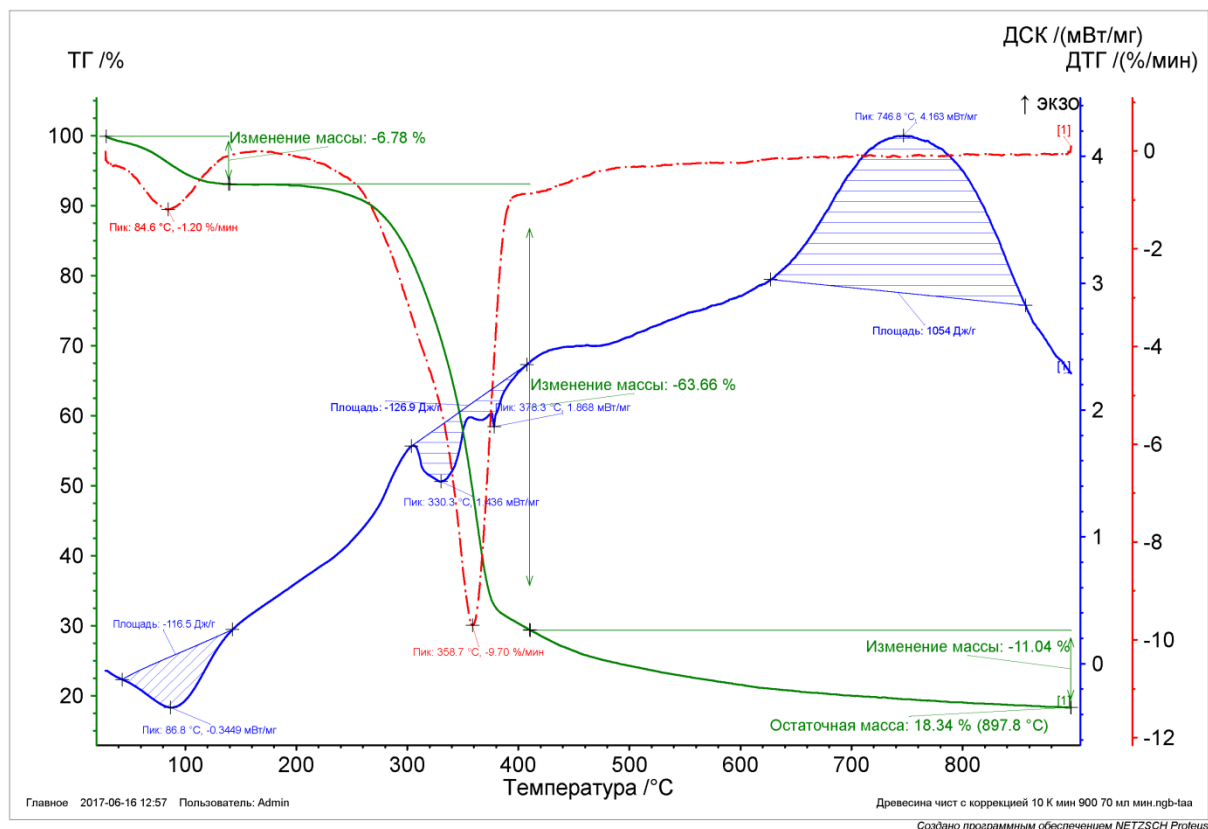
Вариант №24.



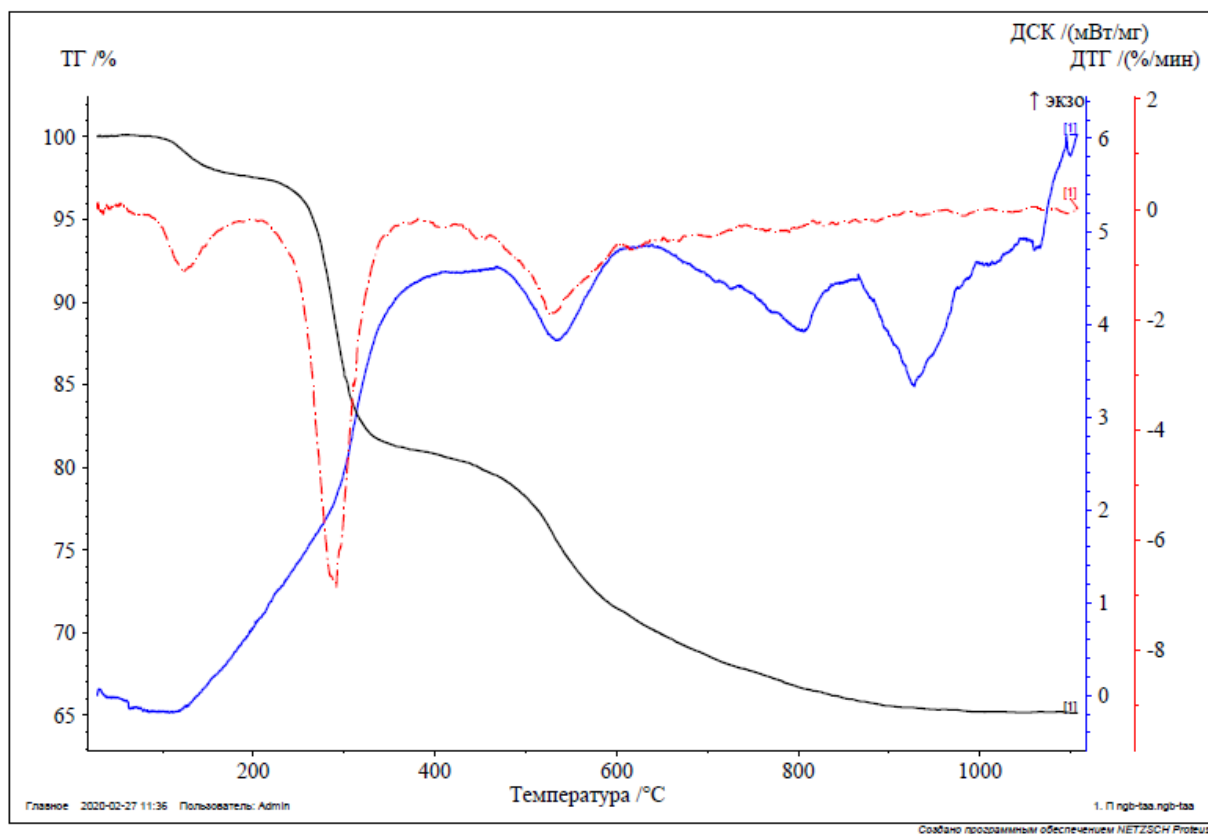
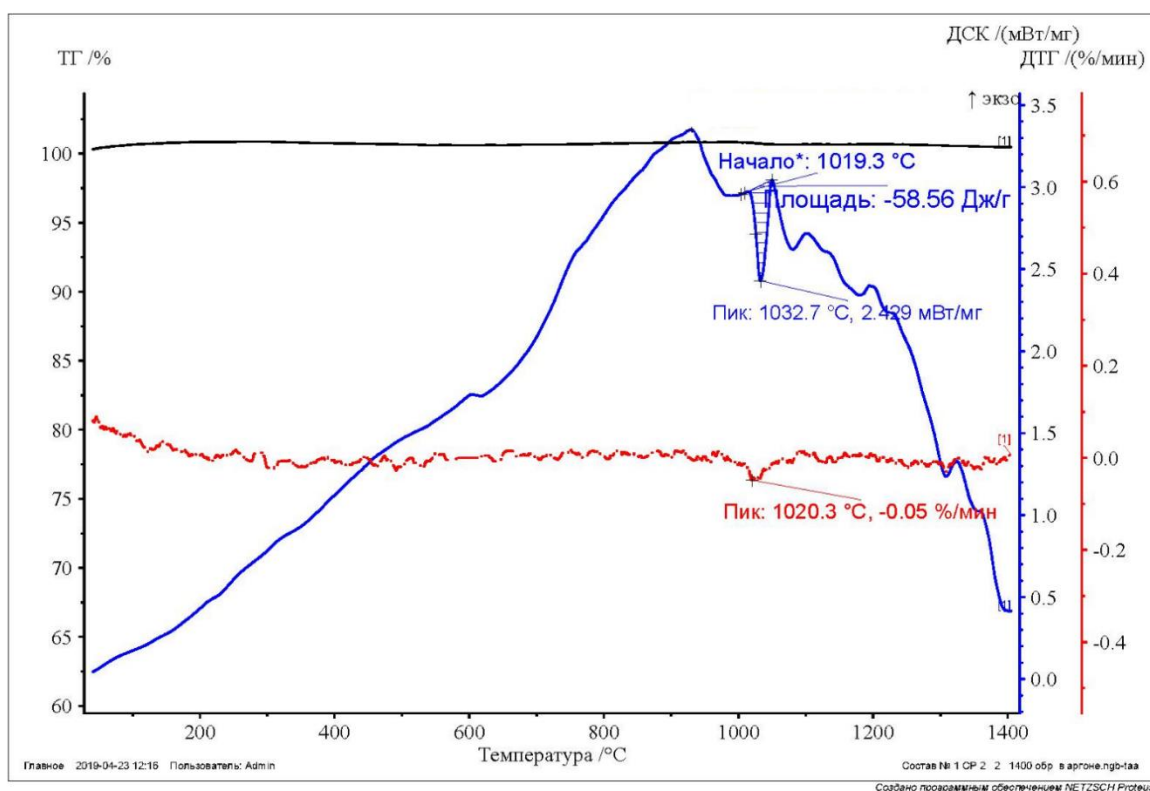
Вариант №25.



Вариант №26.



Вариант №27.



Вариант №28.

