

О возможности использования дискриминантного анализа ИК-спектров при сравнительном криминалистическом исследовании синтетических наркотических средств

Н.А. Щербаков, Л.И. Модина

Экспертно-криминалистический центр Главного управления Министерства внутренних дел Российской Федерации по Нижегородской области, Нижний Новгород 603134, Россия

Аннотация. Целью работы было изучение возможности использования хемометрических методов при анализе ИК-спектров в средней области для сравнительного исследования наркотических средств. Представлены результаты использования хемометрического (дискриминантного) метода анализа ИК-спектров в средней ИК-области образцов наркотического средства α -пирролидиновалерофенона из разных источников изъятия, что позволило разделить исследуемые вещества на разные классы и отнести их к разным источникам изъятия. При формировании таблицы стандартов необходимо минимизировать влияние фона, концентрации активного вещества в таблетке с бромидом калия, толщины светопоглощающего слоя.

Ключевые слова: хемометрика, дискриминантный анализ, α -пирролидиновалерофенон, ИК-спектр

Для цитирования: Щербаков Н.А., Модина Л.И. О возможности использования дискриминантного анализа ИК-спектров при сравнительном криминалистическом исследовании синтетических наркотических средств // Теория и практика судебной экспертизы. 2020. Т. 15. № 2. С. 56–61. <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2020-2-56-61>

On the Possibility of Using Discriminant Analysis of IR Spectra in Comparative Forensic Research of Synthetic Drugs

Nikolai A. Shcherbakov, Larisa I. Modinova

Forensic center of the Main Department of the Ministry of internal Affairs of the Russian Federation for the Nizhny Novgorod region, Nizhny Novgorod 603134, Russia

Abstract. This work aimed to study the possibility of using chemometric methods in the analysis of IR spectra in the middle region for a comparative study of narcotic drugs. The results of using a chemometric (discriminant) method for analyzing the IR spectra of the middle IR-region of samples of the narcotic drug α -pyrrolidinovalerophenone from different sources of seizure are presented, which allowed us to divide the investigated substances into different classes and refer them to different sources. It was found that when forming the table of standards, it is necessary to minimize the influence of the background, the concentration of the active substance in the tablet with potassium bromide, and the thickness of the light-absorbing layer.

Keywords: chemometrics, discriminant analysis, α -pyrrolidinovalerophenone, IR spectrum

For citation: Shcherbakov N.A., Modinova L.I. On the Possibility of Using Discriminant Analysis of IR Spectra in Comparative Forensic Research of Synthetic Drugs. *Theory and Practice of Forensic Science*. 2020. Vol. 15. No. 2. P. 56–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2020-2-56-61>

Введение

Математическая обработка и анализ результатов химического эксперимента в настоящее время становятся все более значимыми вопросами. Анализ данных необходим в любой области науки. Как гово-

рил немецкий философ и ученый Иммануил Кант (1724–1804), «в любой науке столько истины, сколько в ней математики» [1]. Математические подходы к обработке массивов данных в криминалистических методиках сравнительного исследования

практически не используются. В то же время применение данных методов, которые в той или иной степени реализованы в компьютерных программах, например Statistica [2, 3], позволяет минимизировать влияние человеческого фактора на результат обработки, а также регистрировать настолько малые различия в полученных данных для различных образцов, что могут быть незаметны для «невооруженного» эксперта, но существенны для интерпретации результатов. Одним из таких математических методов обработки массивов данных является хемометрический метод, который позволил разработать алгоритмы обработки результатов многооткликовых и многофакторных экспериментов [4–6]. Одним из способов классификации результатов анализов в хемометрическом методе является дискриминантный анализ. Дискриминация (от лат. *discriminatio*) означает различение, разделение. Именно в различении групп объектов и изучении характера этих различий заключается основная задача дискриминантного анализа [5]. Хемометрический метод используется в настоящее время для сравнительного анализа лекарственных средств с целью определения их подлинности, выявления различий лекарственных препаратов в серии и их отсутствия в разных сериях и у разных производителей препарата [7, 8], для идентификации нефтей [9], в экспертизе лакокрасочных покрытий [10]. При этом для сравнительного анализа лекарственных средств используется инфракрасная спектроскопия в ближней области [7, 8]. Следует также отметить, что хемометрический метод применяется не только для обработки данных ИК-спектроскопии, но и других физико-химических методов анализа объектов различной природы [11].

В связи с тем что существующие методики сравнительного исследования наркотических средств (психотропных веществ) весьма трудоемки и требуют определения количественного содержания средства (вещества), установления профиля микрокомпонентного состава, а также качественного состава фармакологически активных добавок и инертных наполнителей [12–14], проведение сравнительного криминалистического исследования возможно лишь для ограниченного круга объектов, поскольку необходимо наличие стандартного образца наркотического средства (или психотропного вещества).

В настоящее время на территории России в незаконном обороте широко распространено наркотическое средство α -PVP (α -пирролидиновалерофенон). α -PVP входит в Список I перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров¹ как производное наркотического средства N-метилэфедрона.

Анализ поступающих на экспертизу объектов, содержащих α -PVP, свидетельствует, что данные вещества находятся в обороте в достаточно чистом состоянии, поскольку представляют собой кристаллические вещества без каких-либо посторонних включений. Это также подтверждают результаты хромато-масс-спектрометрического анализа и анализа методом ИК-спектроскопии этих объектов.

Проведение сравнительного криминалистического исследования α -PVP в настоящее время не представляется возможным при использовании алгоритма, предложенного методикой А.А. Завьяловой с соавторами [13], так как отсутствует возможность количественного определения α -PVP. Тем не менее задача сравнительного криминалистического исследования объектов, содержащих α -PVP, с целью определения общего источника их происхождения весьма актуальна для органов следствия и дознания.

Ввиду того что в литературе [7–9] описано применение хемометрических методов анализа ИК-спектров в ближней ИК-области для сравнительного исследования, целью настоящей работы было изучение возможности использования хемометрических методов в анализе ИК-спектров в средней области для сравнительного исследования наркотических средств из разных источников изъятия на примере образцов α -PVP.

Объекты и методы

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 с использованием программного обеспечения Omnic при следующих условиях: диапазон волновых чисел – 4000–400 см⁻¹; число сканирований – 32; разрешение – 4 см⁻¹; спектры пропускания регистрировали в виде таблеток диаметром 7 мм с бромидом калия в основном кюветном отделении.

Для математической обработки ИК-спектров использовали программное обес-

¹ Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. № 681.

печение TQAnalyst фирмы Thermo Scientific. Среди предлагаемых программ классификационных методов обработки спектров использовали метод Discriminant Analysis (дискриминантный анализ), который позволяет определить класс или несколько классов известных веществ, наиболее близких к исследуемому веществу. Для этого проводится расчет расстояния от центра каждого класса в единицах расстояния Махаланобиса (Mahalanobis). Чем ближе расстояние к нулю, тем выше соответствие. В результате применения дискриминантного анализа можно выделить класс или нескольких классов, наиболее близких к спектру неизвестного вещества. Был использован тип длины пути (Pathlength Type) – Multiplicative signal correction (MSC). Математическую обработку спектров проводили в диапазонах 1730–430 cm^{-1} и 3100–2400 cm^{-1} . При выборе двух указанных диапазонов волновых чисел были исключены области с повышенным уровнем шумов, а также области, не имеющие отношения к измеряемым веществам (например, относящиеся к углекислому газу или воде).

В качестве объектов исследования использовали образцы α -PVP, поступившие на экспертизу из трех заведомо разных источников (их обозначили как объекты А, В, С).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 видно, что ИК-спектры α -PVP из разных источников сходны по форме, но имеют некоторый разброс по интенсивности.

Полученные ИК-спектры на вид практически идентичны по форме, однако статистическая обработка ИК-спектров позволяет разделить объекты по группам.

При обработке массива данных (ИК-спектров) выбранным методом бо-

льшое влияние оказывает концентрация вещества. С одной стороны, данное обстоятельство является положительным моментом, так как нелегальное (кустарное) производство наркотических средств не располагает к производству веществ с одинаковой концентрацией. С другой стороны, зависимость от концентрации накладывает повышенные требования к пробоподготовке. Для нивелирования данного влияния была выбрана многоуровневая схема подготовки проб для записи ИК-спектров стандартов.

Перед отбором проб объекты А, В, С не перетирали, не перемешивали, исходя из предположения, что на «черном» рынке перед разделением общей массы на части вещество также не гомогенизируется. От объектов из трех заведомо разных источников (А, В, С) было отобрано по 10 навесок, каждую из которых перетирали с бромидом

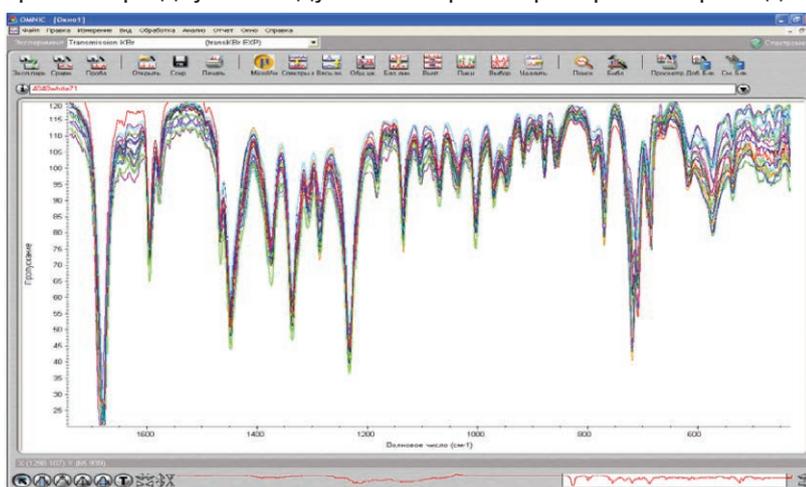


Рис. 1. ИК-спектры исследованных веществ в диапазоне 1730–430 cm^{-1} (по 7 спектров каждого вида объектов)
Fig. 1. IR spectra of the examined substances in the range of 1730–430 cm^{-1} (7 spectra for each type of objects)

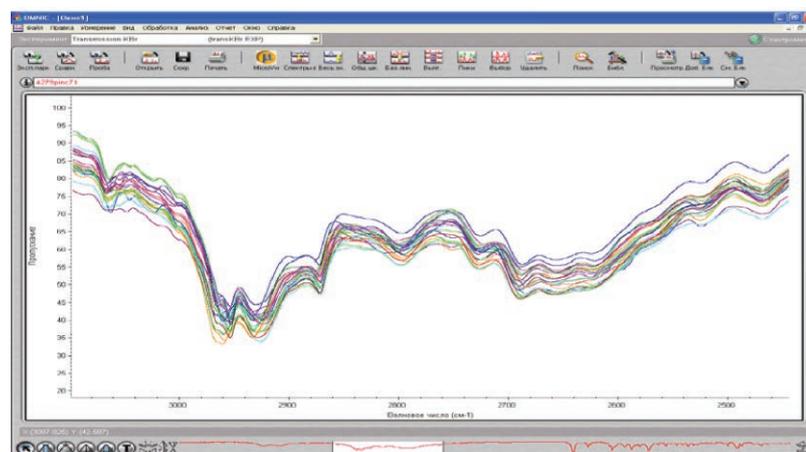


Рис. 2. ИК-спектры исследованных веществ в диапазоне 2400–3100 cm^{-1} (по 7 спектров каждого вида объектов)
Fig. 2. IR spectra of the examined substances in the range of 2400–3100 cm^{-1} (7 spectra for each type of objects)

калия в соотношении 95 % бромиды калия и 5 % вещества. В результате были получены пробы (A_i, B_i, C_i), где i менялось от 1 до 10, составившие 1-й уровень. Данный этап был проведен для того, чтобы нивелировать факт отсутствия гомогенизации объекта перед отбором навесок.

Затем от каждого образца (A, B, C) отбирали по 10 навесок, которые прессовали в таблетки. В результате было получено 100 таблеток для каждого объекта из трех заведомо разных источников (A, B, C), ИК-спектры которых составили второй уровень и были обозначены как $A_{i-j}, B_{i-j}, C_{i-j}$ (где j менялось от 1 до 10). Полученные ИК- спектры составили основу таблицы стандартов.

В процессе записи спектров, составляющих второй уровень, параллельно проводили набор спектров, из которых в последующем формировали третий уровень. Для этого для каждой из 100 таблеток было записано по 10 спектров. Они были обозначены $A_{i-j-k}, B_{i-j-k}, C_{i-j-k}$ (где k менялось от 1 до 10) и составили третий уровень. Данный этап проводили с целью установления, насколько сильно отличаются друг от друга образцы второго уровня, принадлежащие объекту из одного источника (например, A) как с одним и тем же индексом i , так и с разными индексами i , что необходимо для выбора оптимальных условий разделения объектов A, B, C между собой.

В таблицу стандартов программы TQAnalyst были включены все ИК-спектры второго уровня и часть спектров третьего уровня для каждого объекта (A, B, C) из

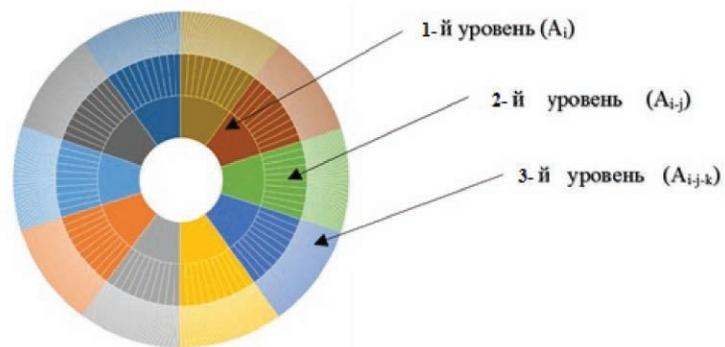


Рис. 3. Способ формирования таблицы ИК-спектров стандартов для одного из объектов (A)

Fig. 3. Method of forming a table of IR spectra of standards for one of the objects (A)

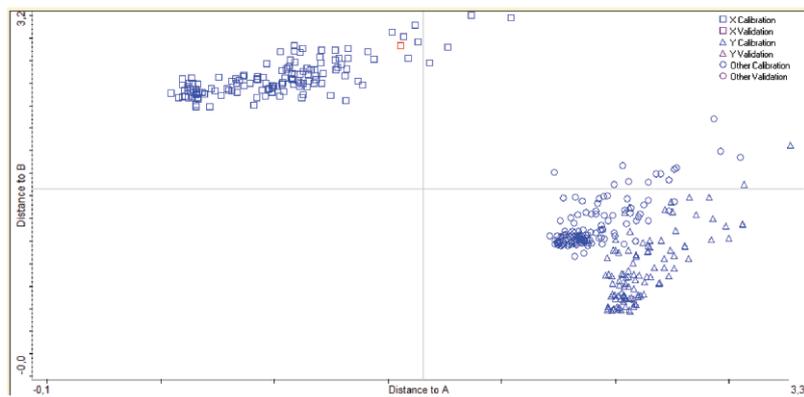


Рис. 4. Статистическое разделение образцов A, B, C (A – квадраты; B – окружности; C – треугольники) в координатах Махаланобиса

Fig. 4. Statistical separation of samples A, B, C (A – squares; B – circumference; C – triangles) in Mahalanobis coordinate

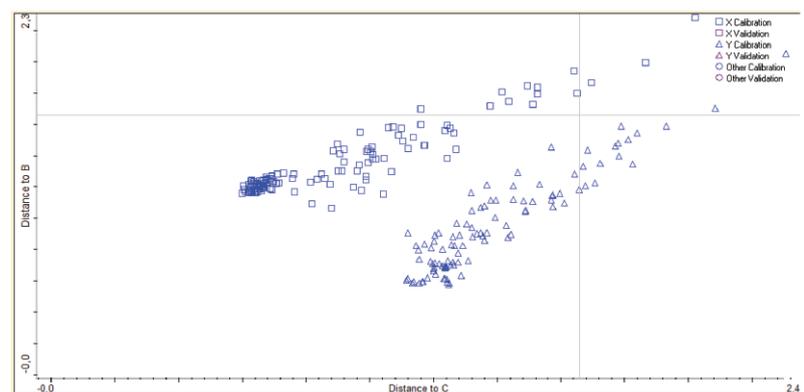


Рис. 5. Статистическое разделение образцов B и C (B – треугольники; C – квадраты) в координатах Махаланобиса

Fig. 5. Statistical separation of samples B and C (B – triangles; C – squares) in Mahalanobis coordinates

разных источников изъятия. На рис. 3 схематично показан вышеописанный способ формирования таблицы ИК-спектров стандартов на примере объекта A (один источник изъятия).

При формировании таблицы стандартов минимизировали влияние фона, концентрации активного вещества в таблетке с бромидом калия и толщины светопоглощающего слоя.

Полученные статистические разделения образцов приведены на рис. 4 и 5.

На рис. 5 показано статистическое разделение образцов В и С в другой плоскости.

Полученные статистические данные (рис. 4, 5) свидетельствуют, что исследуемые вещества разделились на разные группы в зависимости от источников изъятия.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что хемометрический (дискриминантный) метод при анализе ИК-спектров в средней ИК-области образцов α -PVP из трех разных источников позволяет разделить исследуемые вещества на три разных класса и отнести их к разным источникам изъятия. Следует отметить, что при формировании таблицы стандартов необходимо минимизировать влияние фона, концентрации активного вещества в таблетке с бромидом калия, толщины светопоглощающего слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин В.В. Математика в химии. 2-е изд., испр. М.: МЦНМО, 2016. 64 с.
2. Дребушчак Т.Н. Введение в хемометрику. Учебное пособие. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2013. 88 с.
3. Тюрин В.В., Щеглов С.Н. Дискриминантный анализ в биологии. Монография. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. 126 с.
4. Rodionova O.E., Pomerantsev A.L. Chemometrics: Achievements and Prospects // *Russian Chemical Review*. 2006. Vol. 75. No. 4. P. 271–287. <http://doi.org/10.1070/RC2006v075n04A BEH003599>
5. Monakhova Y.B., Tsikin A.M., Mushtakova S.P. Processing of NMR, UV, and IR Spectrometric Data Prior to Chemometric Simulation by Independent Component and Principal Component Analysis // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 71. No. 6. P. 554–560. <https://doi.org/10.1134/S1061934816060113>
6. Kumar R., Sharma V. Chemometrics in Forensic Science // *Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 105. P. 191–201. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.010>
7. Елизарова Т.Е., Плетнева Т.В. Хемометрический анализ ИК-спектров в ближнем диапазоне при оценке подлинности лекарственных средств // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Медицина*. 2008. № 7. С. 165–167.
8. Балыклова К.С., Садчикова Н.П., Арзамасцев А.П., Титова А.В. Использование метода ближней инфракрасной спектроскопии в анализе субстанций и таблеток сульфалена // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009. № 1. С. 97–100.
9. Лобачев А.Л., Фомина Н.В., Монахова Ю.Б. Идентификация нефтей Самарской области с использованием метода главных компонент и факторного дискриминантного анализа // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 23–27.

REFERENCES

1. Eremin V.V. *Mathematics in Chemistry*. 2nd ed. Moscow: MTSNMO, 2016. 64 p. (In Russ.)
2. Drebuschak T.N. *Introduction to Chemometry. Textbook*. Novosibirsk: Novosibirsk State University, 2013. 88 p. (In Russ.)
3. Tyurin V.V., Shcheglov S.N. *Discriminant Analysis in Biology. Monograph*. Krasnodar: Kuban State University, 2015. 126 p. (In Russ.)
4. Rodionova O.E., Pomerantsev A.L. Chemometrics: Achievements and Prospects. *Russian Chemical Review*. 2006. Vol. 75. No. 4. P. 271–287. <http://doi.org/10.1070/RC2006v075n04A BEH003599>
5. Monakhova Y.B., Tsikin A.M., Mushtakova S.P. Processing of NMR, UV, and IR Spectrometric Data Prior to Chemometric Simulation by Independent Component and Principal Component Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 71. No. 6. P. 554–560. <https://doi.org/10.1134/S1061934816060113>
6. Kumar R., Sharma V. Chemometrics in Forensic Science. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 105. P. 191–201. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.010>
7. Elizarova T.E., Pletneva T.V. Chemometric Analysis at Near/Infrared Spectrophotometry Identification of Pharmaceutical Substances and Preparations. *RUDN Journal of Medicine*. 2008. No. 7. P. 165–167. (In Russ.)
8. Balyiklova K.S., Sadchikova N.P., Arzamastzev A.P., Titova A.V. Using Near IR-Spectroscopy for Analysis of Sulfalen and Its Dosage Forms. *Proceedings of Voronezh State University. Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2009. No. 1. P. 97–100. (In Russ.)
9. Lobachev A.L., Fomina N.V., Monakhova Yu.B. Identification of the Samara Region's Oil Products Using the Method of Principal Components and Factor Discriminant Analysis. *Izvestiya of Sarav University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*. 2015. Vol. 15. Issue 1. P. 23–27. (In Russ.)

10. Бурашникова М.М., Курчаткин С.П., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Цикин А.М. Метод главных компонент в экспертизе лакокрасочных покрытий // Судебная экспертиза. 2014. № 2 (38). С. 95–106.
11. Bovens M., Ahrens B., Alberink I., Nordgaard A., Salonen T., Huhtala S. Chemometrics in Forensic Chemistry – Part I: Implication to the Forensic Workflow // *Forensic Science International*. 2019. Vol. 301. P. 82–90. <http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.05.030>
12. Сорокин В.И., Орлова О.С., Любецкий Г.В. Установление общности источника происхождения героина. Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России, 2002. 80 с.
13. Завьялова А.А., Завьялов В.В., Гладырев В.В., Любецкий Г.В., Багров А.Д. Методические основы установления общего источника происхождения синтетических наркотических средств и психотропных веществ. Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России, 2013. 104 с.
14. Щербakov С.Ю., Сарычев И.И., Сыромятников С.В. Сравнительное исследование наркотических средств, входящих в группу амфетамина, на предмет установления источника происхождения. Методические рекомендации. М.: ЭКУ 9 Департамента ФСКН России, 2006. 21 с.
10. Burashnikova M.M., Kurchatkin S.P., Monakhova Yu.B., Mushtakova S.P., Tsikin A.M. Principal Component Analysis in Paint Coatings Expertise. *Forensic Examination*. 2014. No. 2 (38). P. 95–106. (In Russ.)
11. Bovens M., Ahrens B., Alberink I., Nordgaard A., Salonen T., Huhtala S. Chemometrics in Forensic Chemistry – Part I: Implication to the Forensic Workflow. *Forensic Science International*. 2019. Vol. 301. P. 82–90. <http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.05.030>
12. Sorokin V.I., Orlova O.S., Lyubetskiy G.V. *Establishing the Common Origin of Heroin: Methodological Recommendations*. Moscow: Forensic Science Center of the MIA of Russia, 2002. 80 p. (In Russ.)
13. Zav'yalova A.A., Zav'yalov V.V., Glad'yrev V.V., Lyubetskiy G.V., Bagrov A.D. *Methodological Bases for Establishing the Common Source of Origin of Synthetic Narcotic Drugs and Psychotropic Substances: Methodological Recommendations*. Moscow: Forensic Science Center of the MIA of Russia, 2013. 104 p. (In Russ.)
14. Shcherbakov S.Yu., Sarychev I.I., Syromyatnikov S.V. *Comparative Study of Narcotic Drugs Included in the Group of Amphetamines for the Purpose of Determining the Source of Origin. Methodological Recommendations*. Moscow: Forensic Expert Institution of Department 9 of the Federal Drug Control Service of the Russian Federation, 2006. 21 p. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Щербakov Николай Алексеевич – начальник отдела криминалистических экспертиз материалов, веществ, изделий Экспертно-криминалистического центра Главного управления Министерства внутренних дел Российской Федерации по Нижегородской области; e-mail: nshcherbakov8@mvd.ru

Модинава Лариса Ивановна – к. х. н., заместитель начальника отдела криминалистических экспертиз материалов, веществ, изделий Экспертно-криминалистического центра Главного управления Министерства внутренних дел Российской Федерации по Нижегородской области; e-mail: larisamodinova@yandex.ru

Статья поступила: 09.04.2020

После доработки: 18.05.2020

Принята к печати: 25.05.2020

ABOUT THE AUTHORS

Shcherbakov Nikolai Alekseevich – Section Chief of Department of Forensic Examinations of Materials, Substances, Products, Forensic Center of the Main Department of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation in the Nizhny Novgorod region; e-mail: nshcherbakov8@mvd.ru

Modinova Larisa Ivanovna – Candidate of Chemistry, Deputy Head of Department of Forensic Examinations of Materials, Substances, Products, Forensic Center of the Main Department of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation in the Nizhny Novgorod region; e-mail: larisamodinova@yandex.ru

Received: April 09, 2020

Revised: May 18, 2020

Accepted: May 25, 2020