

Идентификация новых психоактивных веществ с использованием корреляционного измерения с обратной тригонометрической функцией в судебной экспертизе

Аннотация. В статье был проведен сравнительный анализ новых психоактивных веществ, входящих в одну партию, и образцов из партий с иным химическим профилем. По результатам анализа установлены значения коэффициента корреляции с обратной тригонометрической функцией (\arccos), объекта №1 = 0,99959887, объекта №2 = 0,99994361; $\arccos(0,99959887) = 1,623^\circ$, $\arccos(0,99994361) = 0,608^\circ$. Доказана эффективность использования корреляционного измерения (корреляция Пирсона) с обратной тригонометрической функцией (\arccos) в сравнительном исследовании, что является отличным решением проблемы современной химии в области криминалистики при решении идентификационных задач судебной экспертизы.

Ключевые слова: психоактивные вещества, корреляция Пирсона, сравнительный анализ, диаграмма рассеяния, площадь пика криминалистики, прекурсоры, судебная экспертиза.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-132-3-73-79>

Введение. В настоящее время новые психоактивные вещества (далее НПВ), встречающиеся на рынке под названиями «травяные наркотики», «соли для ванн» и «химические реактивы», представляют собой серьезную угрозу для общества и с каждым годом все больше вытесняют из рынка традиционные наркотические средства и психотропные вещества, растительного и полусинтетического происхождения. Для терминологической ясности в УНП ООН используется термин «новые психоактивные вещества», определяемый как «вещества, являющиеся предметом злоупотребления в чистом виде либо в виде препарата, которые не подпадают под контроль, однако могут представлять угрозу для здоровья населения». Слово «новые» в названии указывает не столько на новизну таких веществ – некоторые были синтезированы 40 лет назад, сколько на их недавнее появление на рынке [1].

Целью настоящей работы является получение аналитических данных для НПВ, постоянно появляющихся в нелегальном обороте с использованием корреляционного измерения (корреляция Пирсона) с обратной тригонометрической функцией (\arccos).

Актуальность и новизна. Экспертные лаборатории столкнулись с проблемой отсутствия аналитических методик, позволяющих провести сравнительный анализ НПВ. Особенно остро проблема обеспечения информацией об аналитических характеристиках НПВ встала после появления новых видов соединений, регулярно приходивших на смену запрещенным. Таким образом, проведение сравнительного анализа НПВ остается одной из наиболее актуальных проблем современной химии в области криминалистики.

При внимательном изучении поступающих на исследование НПВ выяснилось, что как на основных, так и на промежуточных стадиях образуются побочные продукты реакций. Также в плохо очищенных продуктах синтеза содержатся следовые количества реактивов, прекурсоров и катализаторов. Типы и количественное содержание побочных продуктов, содержащихся в препаратах в значительной степени зависят от методики синтеза, соотношения, источника получения и степени чистоты исходных реагентов и прекурсоров, условий проведения реакций, а также методики очистки, если она проводилась. Данные вещества являются своеобразными отметками, ориентирующими эксперта-химика на конкретный использованный преступниками метод получения психотропного вещества. Так как НПВ поступают на исследование в основном в виде соли, следовые количества вышеуказанных веществ, содержащихся в препаратах, маскируются, что создает огромные трудности при их выявлении в ходе проведения сравнительного анализа, на что также влияет плохое оснащение экспертных лабораторий [2].

Экспериментальная часть. Для установления сходства и различий двух сравниваемых НПВ по содержанию следовых количеств побочных продуктов была проведена оценка ряда методов анализа. Для применения данного метода была использована общепринятая стратегия установления взаимосвязанности. Для этого поступившие из одного или разных источников образцы отбирались и сопоставлялись друг с другом. На основании сопоставления можно рассчитать пороговое значение, которое является индикатором принадлежности двух образцов к одной или разным производственным партиям [3].

Корреляция, или корреляционная зависимость, – статистическая взаимосвязь двух или более случайных величин. При этом изменения значений одной или нескольких из этих величин сопутствуют систематическому изменению значений другой или других величин. Математической мерой корреляции двух случайных величин служит коэффициент корреляции (r). Раздел статистики, занимающийся взаимосвязями изменений показателей, называется корреляционным анализом.

Линейный коэффициент корреляции или коэффициент корреляции Пирсона показывает тесноту линейной взаимосвязи и изменяется в диапазоне от 0 до 1. 1 (один) означает полную (функциональную) линейную положительную взаимосвязь (идеальное соответствие). 0 – отсутствие линейной корреляции (соответствие не обеспечено). На практике часто получаются промежуточные значения.

На диаграмме рассеяния (график корреляции) изображена взаимосвязь двух переменных X и Y , пунктиром показаны средние (Рисунок 1).

При положительном отклонении X от своей средней Y также в большинстве случаев отклоняется в положительную сторону от своей средней. Для X меньше среднего Y , как правило, тоже ниже среднего. Это прямая или положительная корреляция.

Бывает обратная или отрицательная корреляция, когда положительное отклонение от средней X ассоциируется с отрицательным отклонением от средней Y или наоборот.

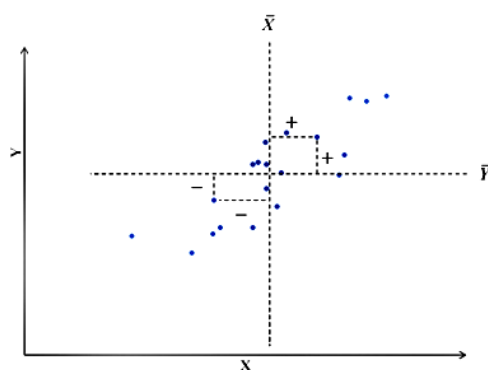


Рисунок 1. График корреляции с взаимосвязью двух переменных

Линейность корреляции проявляется в том, что точки расположены вдоль прямой линии. Положительный или отрицательный наклон такой линии определяется направлением взаимосвязи.

Крайне важная характеристика корреляции – теснота. Чем теснее взаимосвязь, тем ближе к прямой точке на диаграмме.

Складывать отклонения каждого показателя от своей средней нет смысла, получим нуль. Похожая проблема встречалась при измерении вариации, а точнее, дисперсии. Там эту проблему обходят через возведение каждого отклонения в квадрат.

$$VAR(X) = \frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum(X - \bar{X})(X - \bar{X})}{n - 1}$$

Квадрат отклонения от средней измеряет вариацию показателя как бы относительно самого себя. Если второй множитель в числителе заменить на отклонение от средней второго показателя, то получится совместная вариация двух переменных, которая называется ковариацией.

$$COV(X, Y) = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{n - 1}$$

Чем больше пар имеют одинаковый знак отклонения от средней, тем больше сумма в числителе (произведение двух отрицательных чисел также дает положительное число). Большая положительная ковариация говорит о прямой взаимосвязи между переменными. Обратная взаимосвязь дает отрицательную ковариацию. Если количество совпадающих по знаку отклонений примерно равно количеству не совпадающих, то ковариация стремится к нулю, что говорит об отсутствии линейной взаимосвязи.

Таким образом, чем больше по модулю ковариация, тем теснее линейная взаимосвязь. Однако значение ковариации зависит от масштаба данных, поэтому невозможно сравнивать корреляцию для разных переменных. Можно определить только направление по знаку. Для получения стандартизованной величины тесноты взаимосвязи нужно избавиться от единиц измерения путем деления ковариации на произведение стандартных отклонений обеих переменных. В итоге получится формула коэффициента корреляции Пирсона [4]:

$$r = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X - \bar{X})^2 \sum(Y - \bar{Y})^2}}$$

В газовой хроматографии информация о корреляционном коэффициенте выводится вместе с калибровочным графиком, построенном в результате калибровки метода. При калибровке метода используют калибровочный стандарт (стандартный образец), содержащий известное количество компонентов, в котором отсутствуют побочные продукты проводимых реакций, следовые количества использованных реактивов, прекурсоров и катализаторов. Следовательно, коэффициент корреляции Пирсона используется в газовой хроматографии в основном при калибровке метода с использованием стандартного образца. Коэффициент позволяет оценить степень соответствия калибровочного графика с полученными точками данных. Чем меньше побочных продуктов проводимых реакций, следовых количеств использованных реактивов, прекурсоров и катализаторов, тем ближе к 1 (единицы) будет устремлен коэффициент корреляции Пирсона.

На судебно-экспертное исследование поступают НПВ кустарного производства, представляющие собой плохо очищенные продукты синтеза. Данные объекты всегда будут содержать в своем составе побочные продукты реакций, следовые количества использованных реактивов, прекурсоров и катализаторов. Следовательно, из-за разного набора и количества побочных продуктов значения коэффициента корреляции Пирсона сравниваемых объектов будут разными.

На подготовительном этапе исследования проводили обязательную калибровку аналитических весов, используемых при приготовлении растворов различных концентраций. Для корреляционного измерения готовили пять различных концентраций исследуемых объектов. После экстракции полученные растворы фильтровали мембранным фильтром для шприцев. Отфильтрованные растворы анализировали на газовом хроматографе Agilent 6850 с детектором пламенной ионизации.

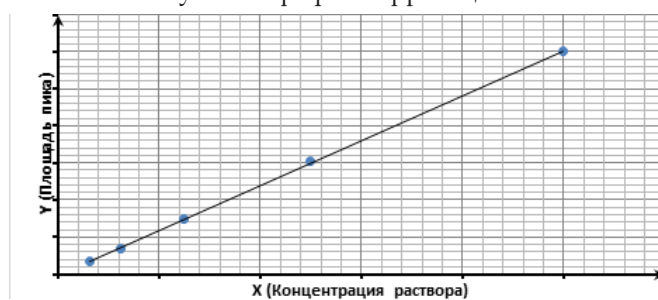
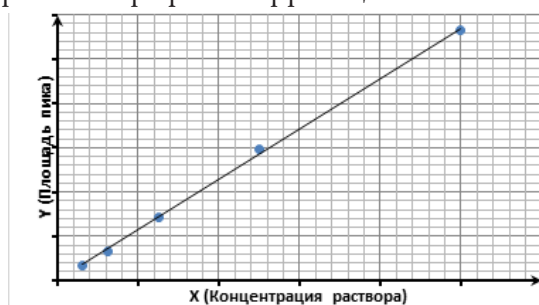
Результат. В результате анализа для каждой приготовленной концентрации получены соответствующие площади пиков. По полученным результатам, с помощью программы Microsoft Excel, строили математическую диаграмму, изображающую значения двух переменных в виде точек на декартовой плоскости и вычисляли коэффициент корреляции (r). Окончательным результатом для сравнительного анализа двух объектов являются значения, полученные путем вычисления обратной тригонометрической функции (\arccos).

В таблице №1 отображены концентрации растворов исследуемых объектов с полученными площадями пиков.

Таблица 1
Зависимость площади пика от концентрации растворов образцов

Исследуемые объекты	Концентрация раствора	Площадь пика
№1	10 мг/мл	2824,54541
	5 мг/мл	1476,31067
	2,5 мг/мл	709,25513
	1,25 мг/мл	335,69672
	0,625 мг/мл	168,99719
№2	10 мг/мл	3003,86133
	5 мг/мл	1515,35254
	2,5 мг/мл	735,30139
	1,25 мг/мл	346,48361
	0,625 мг/мл	164,10469

На рисунках 2 и 3 отображены графики корреляции объектов №1 и №2



Посредством сравнительного анализа установлено отличие двух объектов друг от друга по значениям коэффициента корреляции с обратной тригонометрической функцией (\arccos), $r_{\text{объекта №1}} = 0,99959887$, $r_{\text{объекта №2}} = 0,99994361$; $\arccos(0,99959887) = 1,623^\circ$, $\arccos(0,99994361) = 0,608^\circ$. Это свидетельствует о разном содержании в составе объектов побочных продуктов проводимых реакций, следовых количеств использованных реактивов, прекурсоров и катализаторов.

Для подтверждения данных, полученных корреляционным измерением (корреляция Пирсона) с обратной тригонометрической функцией (\arccos), проводили определение микрокомпонентного состава методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией.

Для этого к навеске исследуемого вещества (2,0 мг), помещенной в пробирку с винтовой крышкой, добавляли 0,5 мл дистиллированной воды и по каплям 5% раствор гидроксида натрия до установления $\text{pH}=10$. Затем добавили 1,0 мл хлороформа, закрыли крышкой, взбалтывали в течение 3-4 минут и выдерживали до разделения слоев и обесцвечивания верхнего слоя. С помощью пипетки Пастера перенесли слой растворителя через слой безводного сульфата натрия в сосуд для газовой хроматографии (в виалу) [5].

Таблица 2 - Условия проведения и технические параметры сравнительного анализа

№	Условия проведения	Параметры
Колонка:	5% фенил/95% метилсиликоновая колонка (HP-5MS)	длинной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм; толщина пленки 0,25 мкм
Режим термостата колонки:	40°C в течение повышение до 280°C и поддержание 280°C	2 минут, со скоростью 26°C/мин в течение 36 минут
Параметры ввода:	1 мкл аликвоты пробы вводится коэффициентом разделения температура испарителя:	50:1 280°C
Газ-носитель:	гелий, скорость потока:	1,0 мл/мин
Детектор:	режим ионизации: параметры сканирования:	режим ЭИ, 70 эВ ТIC полное сканирование 42-450 а.е.м.
	температура интерфейса детектора: температура источника ионов и квадруполя:	280°C 220°C

Посредством сравнительного анализа установлено отличие двух объектов друг от друга при использовании метода «отпечатков пальцев» (наложение хроматограмм друг на друга), свидетельствующего о разном качественном содержании в составе объектов побочных продуктов проводимых реакций и следовых количеств использованных реактивов (Рисунки 3, 4).

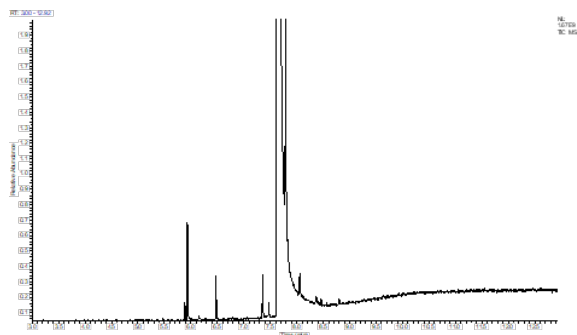


Рисунок 3. Хроматограмма объекта №1

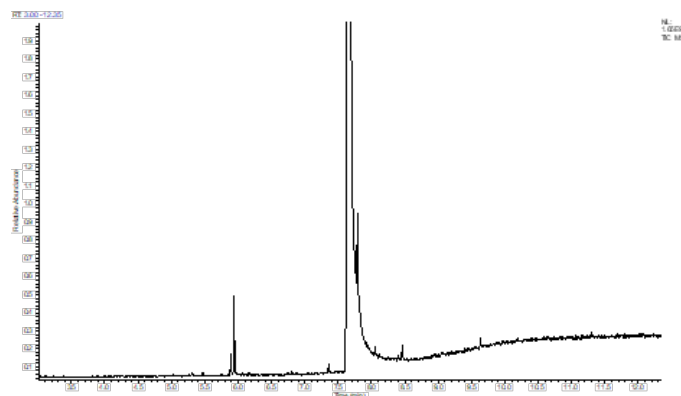


Рисунок 4. Хроматограмма объекта №2

Выводы. В данной статье был проведен сравнительный анализ новых психоактивных веществ, входящих в одну партию, и образцов из партий с иным химическим профилем. По результатам анализа установлено отличие двух объектов друг от друга по значениям коэффициента корреляции с обратной тригонометрической функцией (\arccos), $r_{\text{объекта №1}} = 0,99959887$, $r_{\text{объекта №2}} = 0,99994361$; $\arccos(0,99959887) = 1,623^\circ$, $\arccos(0,99994361) = 0,608^\circ$. Доказана эффективность использования корреляционного измерения (корреляция Пирсона) с обратной тригонометрической функцией (\arccos) в сравнительном исследовании, что является отличным решением проблемы современной химии в области криминалистики при решении идентификационных задач судебной экспертизы.

Список литературы

1. Тенденции, проблемы и рекомендации по НПВ //Глобальный вестник SMART.Управление Организации Объединенных Наций по наркотикам и преступности. Вена. Австрия. - 2016. – Т. 16. - С.1-12.
2. Компарин Д., Лу П. Рекомендуемые методы идентификации и анализа пиперазинов в изъятых материалах. - Нью-Йорк: Издание Организации Объединенных Наций. -2013 . - 56 стр.
3. Шмойловой Р.А. Общая теория статистики. - М.: Финансы и Статистика - 2002. - 656 стр.
4. Сарсенбаева Г.К., Шарипов Р.С., Абилов Ж.А. Методика судебно-экспертного исследования новых неизвестных психоактивных веществ (НПВ). – Алматы: КазНУ им аль-Фараби, 2018. - 52 стр

Р. С. Шарипов¹, Қ. А. Бейсембаева²

¹ Сот сараптамасы институты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Сот сараптамасында кері тригонометриялық функциясы бар корреляциялық өлшеуді пайдалана отырып жаңа психоактивті заттарды сәйкестендіру

Аннотация. Мақалада бір партияға енгізілген жаңа психоактивті заттарға және басқа химиялық профильді партиялардан алынған үлгілерге салыстырмалы талдау жүргізілді. Талдау нәтижелері бойынша кері тригонометриялық функциямен (\arccos) корреляция коэффициентінің мәндері, робект No1 = 0.99959887, робот No2 = 0.99994361; (\arccos), (0,99959887) = 1,623 °, (\arccos), (0,99994361) = 0,608 °. Салыстырмалы зерттеу кезінде корреляциялық өлшеуді (Пирсон корреляциясы) кері тригонометриялық функциямен (\arccos) қолданудың тиімділігі дәлелденді, бұл сот ғылымының сәйкестендіру мәселелерін шешу кезінде сот ғылымы саласындағы қазіргі заманғы химия проблемасының тамаша шешімі болып табылады.

Түйінді сөздер: психоактивті заттар, Пирсон корреляциясы, салыстырмалы бағалау, шашыраңқы диаграмма, криминалистикалық шыңдар, прекурсорлар, криминалистер.

R. S. Sharipov¹, K. A. Beisembayeva²

¹Institute of Forensic Expertise for Nur-Sultan, Kazakhstan

²Eurasian National University. L.N. Gumilyov, Nur-Sultan, Kazakhstan

Identification of new psychoactive substances using correlation measurement with inverse trigonometric function in forensic analysis

Abstract: The article conducted a comparative analysis of new psychoactive substances entering one party, and samples from the party with a different chemical profile. The result of the analysis is the value of the correlation coefficient with the inverse trigonometric function (arccos), object №1 = 0.99959887, object №2 = 0.999994361; $\arccos(0.99959887) = 1.623^\circ$, $\arccos(0.999994361) = 0.608^\circ$. The effectiveness of the use of the correlation measurement (Pearson's correlation) with the inverse trigonometric function (arccos) in a comparative study, which is an excellent solution to the problem of modern chemistry, is proved.

Key words: psychoactive substances, Pearson correlation, benchmarking, scatter plot, peak area forensics, precursors, forensics.

References

1. Trends, Issues and Recommendations for NPS, Global SMART Newsletter. United Nations Office on Drugs and Crime. Vienna, Austria. 2016. Vol. 16. P. 1-12
2. Jeffrey Comparin, Polu Lou Recommended Methods for the Identification and Analysis of Piperazines in Seized Materials. - New York: United Nations publication. 2013. 56 p.
3. Shmoilova R.A. Obshhaja teorija statistiki [General theory of statistics] (Finance and Statistics, Moscow, 2002, 656 p.).
4. Sarsenbaeva G.K., Sharipov R.S., Abilov Zh.A. Methodology of forensic research of new unknown psychoactive substances (NPS) [Metodika sudebno-jekspertnogo issledovaniya novyh neizvestnyh psikoaktivnyh veshhestv (NPV)] (Astana, 2018, 48 p.).

Сведения об авторах:

Шарипов Р.С. - автор для корреспонденции, заведующий химической лабораторией, Институт судебных экспертиз, Мустафина 7, Нур-Султан, Казахстан.

Бейсембаева К.А. - кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Sharipov R.C. - corresponding author, Head of the Chemical laboratory - Institute of Forensic Examinations in Nur-Sultan, Kazakhstan.

Beisembayeva K.A. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, L. N. Gumilyov Eurasian national University, 2 Satbayeva str., Nur-Sultan, Kazakhstan