

СУДОВА ЕКСПЕРТИЗА МАТЕРІАЛІВ, РЕЧОВИН ТА ВИРОБІВ: МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ВИРІШЕННЯ ЗАВДАНЬ

УДК 543.544.43 + 343.983.4

В. А. Руднев, заведуючий лабораторією Харківського НІИСЭ, кандидат хімічних наук,

А. Ф. Климчук, старший научний співробітник Харківського НІИСЭ,

Л. В. Нардид, старший научний співробітник Харківського НІИСЭ,

К. М. Даньшина, старший научний співробітник Харківського НІИСЭ,

П. В. Карножицький, доцент кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХПІ», кандидат технічних наук, старший научний співробітник

РОЛЬ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показаны целесообразность и эффективность использования хемометрических методов в решении задач криминалистической идентификации на уровне установления общей групповой принадлежности. Проиллюстрировано применение методов главных компонент и кластерного анализа при проведении сравнительного исследования 19 образцов газового конденсата по данным газожидкостной хроматографии. Метод главных компонент является более наглядным при визуальной оценке и группировке объектов, имеющих близкие показатели компонентного состава. Кластерный анализ позволил изначально распределить исследуемые объекты по группам, что подтвердилось в ходе последующего их попарного сличения по методу «отпечатков пальцев».

Ключевые слова: газовая хроматография, хемометрика, метод главных компонент, кластерный анализ, криминалистическая идентификация, газовый конденсат.

Практика проведения судебных экспертиз, связанных с исследованием нефтепродуктов и объектов нефтехимической природы, показывает, что примерно в половине расследований требуется идентификация представ-

ленных объектов на уровне общей родовой или групповой принадлежности. Выявление единого источника происхождения объектов обычно не проводится ввиду отсутствия совокупности уникальных идентифицирующих признаков и необходимого оборудования для их установления.

Установление *родовой принадлежности* образцов неизмененных нефтепродуктов обычно не представляет проблем, поскольку основывается на результатах первичного классификационного исследования и данных о качественном составе. Такие данные могут быть получены путем использования различных химических методов, в число которых входит тонкослойная, газовая и жидкостная хроматографии, а также методы молекулярного спектрального анализа в УФ- и ИК-областях.

При установлении общей или различной групповой принадлежности проведение исследований и оценка результатов представляют более сложную задачу, поскольку требуют сравнения количественных характеристик объектов, совпадающих по качественному химическому составу и имеющих общую родовую принадлежность. Главным методом, который позволяет проводить такие исследования, является газожидкостная хроматография.

При обработке и интерпретации данных, необходимых для сравнительного анализа, возникают сложности, связанные с большим количеством компонентов в составе нефтепродуктов. На правильность конечных результатов влияет не только методология математической обработки, но и процесс непосредственного получения хроматограмм, а также единообразие их автоматической разметки.

В одной из часто используемых методик по исследованию нефтепродуктов¹ рассматривался вопрос о необходимости создания автоматизированных программ для проведения идентификационного исследования. По прошествии почти 30 лет после издания этой методики подобные программные продукты остаются недоступными для отечественных судебных экспертов, хотя перечень объектов, предоставляемых на исследование эксперту, значительно расширился. Если исключить экспертизы, связанные с делами о поджогах и сопутствующих преступлениях, в которых объекты исследования имеют сильно измененный углеводородный состав, в качестве объектов эксперту-химику чаще всего поступают:

- автомобильные бензины;
- авиационные топлива;
- дизельные топлива;
- котельные и печные топлива;
- газовые конденсаты и нефти;
- легкие, средние и тяжелые дистиллятные фракции, представляющие собой промежуточный продукт при переработке нефти (газового конденсата);
- продукты переработки органического сырья (резины, полиэтилена и др.), применяющиеся в качестве топлива и добавок к нему;

¹ См.: Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горючесмазочных материалов : метод. пособие для экспертов, следователей и судей / [И. А. Золотаревская, Е. В. Шевырева, М. Л. Карабач и др.]. — М. : ВНИИСЭ, 1987. — Т. 1, 2.

— отработанные и некондиционные нефтепродукты, полученные во внезаводских условиях.

Количество объектов, предоставляемых на исследование эксперту, может быть очень большим даже в рамках одного уголовного производства. По делам, связанным с незаконным выпуском нефтепродуктов и отбором нефти и газового конденсата из трубопроводов, число объектов нередко достигает нескольких десятков и может превышать 100 образцов только в одной экспертизе.

В таких условиях даже сравнение данных о качественном составе при установлении родовой принадлежности является трудоемким и сложным процессом, а количественная идентификация представляет собой наиболее трудозатратный этап выполнения экспертных исследований. Отсутствие в арсенале экспертов готовых программных решений для сравнения результатов исследования больших групп объектов вынуждает находить более доступные методы, которые можно реализовать с использованием доступных программ – методы хемометрики.

Хемометрика – химическая дисциплина, в которой применяются математические и статистические методы, позволяющие определить оптимальные планы и методы измерений, а также извлечь наиболее важную информацию при анализе полученных экспериментальных данных¹. Одно из первых упоминаний по использованию хемометрических методов при проведении судебных экспертиз было показано в научной работе по криминалистическому исследованию легких фракций газовых конденсатов². Применение таких методов, как кластерный анализ, анализ главных компонент и искусственных нейронных сетей, доказало свою эффективность при классификационном анализе и дискриминации групп объектов, относящихся к нефтепродуктам одного вида, но полученных разными способами.

Возможности использования хемометрических методов в криминалистической экспертизе материалов, веществ и изделий обсуждались на конференции, посвященной современным тенденциям развития криминалистики и судебной экспертизы. Предлагалось, в частности, при помощи хемометрических методов выделять объекты, имеющие наиболее близкие параметры состава или физико-химические свойства³.

В настоящее время на базе Харьковского НИИСЭ совместно со специалистами НТУ «ХПИ» проводится разработка новой методики по установ-

¹ См.: Родионова О. Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных / О. Е. Родионова // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2006. — Т. L, № 2. — С. 128–144.

² См.: Методичні рекомендації з криміналістичного дослідження легких фракцій газових конденсатів : звіт про НДР (закл.) / Харків. НДІСЕ ; кер. А. Ф. Клімчук ; викон. В. І. Кривошеєв [та ін.]. — № ДР 0109U001197. — X., 2010. — 54 с.

³ См.: Хемометрические методы в криминалистической экспертизе материалов, веществ и изделий // Современные тенденции развития криминалистики и судебной экспертизы в России и Украины : материалы междунар. науч.-практ. конф. в рамках проекта «Российско-украинские криминалистические чтения на Слобожанщине», 25–26 марта 2011 г. : в 2 т. / [В. А. Руднев, А. П. Бойченко, А. Ф. Климчук, П. В. Карножицкий]. — Белгород : Изд-во БелГУ. — 2011. — Т. II. — С. 114–117.

лению критериев идентификации объектов нефтехимической природы¹. Хемометрические методы, такие как кластерный анализ и анализ главных компонент, применяются в данной работе для выделения объектов в одной выборке, которые обладают наибольшим или наименьшим подобием компонентного состава, полученного с помощью газожидкостной хроматографии.

Применению и возможностям хемометрических подходов посвящены многочисленные научные публикации и печатные издания², в которых доступно изложены сведения о математическом аппарате и особенностях применения этих методов. Цель представляемой статьи – показать возможности применения хемометрического подхода при проведении судебной экспертизы по исследованию нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. Внедрение в практику аналогичных инструментов обработки данных позволило бы существенно снизить сроки проведения экспертиз с большим количеством объектов.

Следует отметить, что на данном этапе развития общедоступных основ хемометрии подобный подход может применяться лишь на начальном этапе сравнения – при выборе объектов, которые могут относиться к одной или разным группам, чтобы существенно сократить время, необходимое для проведения идентификации. Окончательное решение должно по-прежнему приниматься непосредственно экспертом.

Данные для исследования – значения концентраций представительных идентифицированных компонентов (углеводородов), полученные при исследовании методом газожидкостной хроматографии. Газохроматографический анализ (сбор данных) проводился на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» при следующих технических условиях: программа для управления и сбора данных – Хроматэк-Аналитик 2.5; тип детектора – пламенно-ионизационный; колонка – Restek, 50 м×0,25 мм; неподвижная фаза – полидиметилсилоксан; температура детектора – 240 °С; температура испарителя – 230 °С; расход газа-носителя – 20 мл/мин; длительность анализа – 90 мин.

Программирование температуры: начальная температура колонки – 50 °С; длительность изотермы – 20 мин; скорость нагрева – 4 °С/мин; максимальная температура колонки – 290 °С; длительность анализа – 120 мин.

При хемометрической обработке газохроматографических данных применялась программа Statistica 10 (StatSoft, Inc.).

¹ См.: Методика встановлення критеріїв ідентифікації об'єктів нафтохімічної природи : звіт про НДР (пром.ж.) / Харків. НДІСЕ ; кер. В. А. Руднев : викон. А. Ф. Клімчук [та ін.]. — № ДР 0114U001658. — Х., 2015. — 36 с.

² См.: *Mevik B.-H. The pls Package: Principal component and Partial least square regression in R* / B.-H. Mevik, R. Wehrens // *Journal of Statistical Software*. — 2007. — Vol. 18, Is. 2. — P. 1–24; Факторный, дискриминантный и кластерный анализ / [Дж.-О. Ким, Ч. У. Мьюллер, У. Р. Клекка и др.]; под ред. И. С. Енюкова. — М.: Финансы и статистика, 1989. — 215 с.; *Gan G. Data clustering: theory, algorithms and application*. / G. Gan, C. Ma, J. Wu // *ASA-SIAM Series on statistics and applied probability*. — SIAM, Philadelphia, ASA, Alexandria, VA, 2007. — 488 p.

Объекты исследования – 19 образцов газового конденсата и продуктов его переработки (широких дистиллятных фракций). Результаты газохроматографического исследования приведены в таблице. Визуализация примененного метода главных компонент (МГК) показана на рис. 1.

Таблица

Результаты газохроматографического исследования представленных объектов

Объект №	Содержание компонента, % площади пика											
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	бен-зол	толу-ол
1	3,55	3,63	2,82	2,07	1,64	1,40	1,08	1,09	0,69	0,55	3,30	7,74
2	3,55	3,53	2,72	2,05	1,69	1,52	1,20	1,25	0,87	0,72	3,25	7,01
3	3,84	3,55	2,77	2,03	1,63	1,40	1,09	1,10	0,73	0,58	3,29	7,20
4	3,83	3,64	2,81	2,03	1,65	1,41	1,08	1,07	0,72	0,55	3,44	7,38
5	2,33	2,95	2,31	1,81	1,67	1,59	1,57	1,82	1,41	1,32	1,80	5,82
6	3,29	3,46	2,92	2,41	2,14	2,11	1,73	1,74	1,31	1,03	1,85	4,46
7	2,64	2,58	2,00	1,55	1,36	1,30	1,17	1,66	0,92	0,69	3,02	7,71
8	3,13	3,37	2,88	2,46	2,22	2,28	1,91	1,97	1,57	1,24	1,31	3,20
9	3,38	3,32	2,68	2,14	2,09	2,32	1,39	1,85	1,28	0,96	6,00	7,51
10	3,84	3,52	2,60	2,34	1,95	1,70	1,55	1,37	1,19	0,97	0,76	2,18
11	3,64	3,43	2,79	2,41	2,08	1,86	1,84	1,59	1,30	1,13	0,83	2,04
12	3,93	3,53	2,71	2,18	1,78	1,58	1,41	1,30	1,12	0,94	0,70	2,21
13	3,83	3,57	2,84	2,28	1,91	1,85	1,86	1,71	1,35	1,12	0,85	2,30
14	4,12	3,86	3,08	2,67	2,01	1,75	1,67	1,56	1,25	1,00	0,80	2,16
15	4,06	3,67	2,82	2,29	1,87	1,64	1,49	1,43	1,20	0,99	0,74	2,08
16	2,52	2,31	1,90	1,64	1,48	1,62	1,33	1,19	1,46	1,27	1,02	2,75
17	2,38	2,28	1,91	1,68	1,51	1,68	1,37	1,27	1,51	1,38	0,97	2,55
18	2,48	2,29	1,89	1,66	1,49	1,62	1,30	1,26	1,39	1,27	1,07	2,68
19	2,49	2,38	1,99	1,75	1,60	1,67	1,45	1,37	1,55	1,45	1,04	2,83

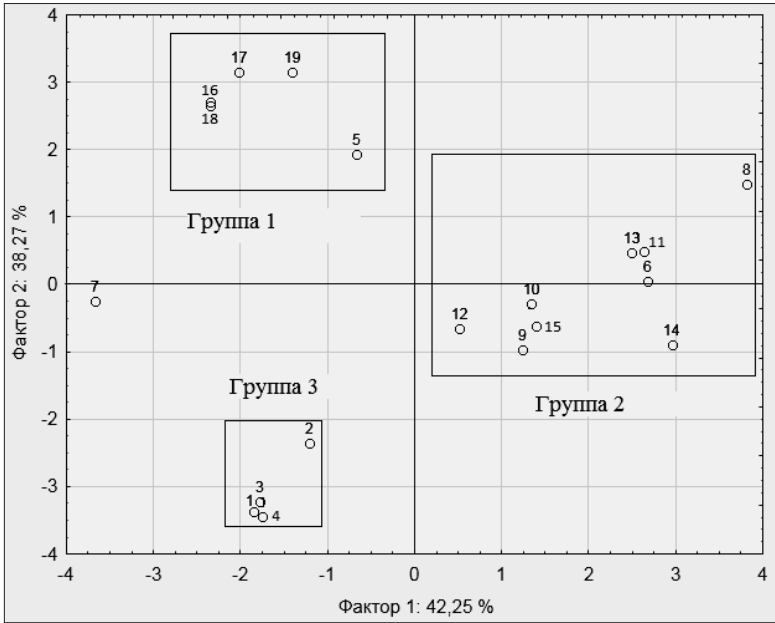


Рис. 1. Визуализация проекции представленных объектов на плоскость первых двух главных компонент (выделение групп в прямоугольные области – ручное)

По результатам исследования методом главных компонент можно выделить проекцию на плоскость, образованную первыми двумя факторами, объясняющими в сумме более 80 % вариаций исходных переменных. Визуально оценивая полученные результаты, на рисунке можно выделить три основные области группирующихся объектов:

- область 1 – объекты № 5, 16–19 (всего 5 объектов);
- область 2 – объекты № 6, 8–15 (всего 9 объектов);
- область 3 – объекты № 1–4 (всего 4 объекта);
- объект № 7 визуально расположен отдельно от других выделенных областей.

В дальнейшем сравнительное исследование проводилось следующим образом:

— данные газохроматографического исследования из таблицы группировались в соответствии с рис. 1 (здесь результаты исследований в таблице уже представлены в сгруппированном виде);

— проводилось сравнение в группах, после чего отбрасывались объекты, явно отличающиеся по параметрам компонентного состава. Так, объект № 5 считался не относящимся к группе объектов № 16–19, поскольку содержание в нем бензола и толуола существенно выше (примерно в 2 раза), чем в этих объектах. После отсеивания были выявлены следующие группы:

а) об'єкти № 1–4 (всього 4 об'єкта); б) об'єкти № 10–15 (всього 6 об'єктів); в) об'єкти № 16–19 (всього 4 об'єкта). Об'єкти № 5–9 не належать ні до одної з перерахованих груп і також відрізняються між собою;

— розраховувалися відносительный количественный состав в виде отношения концентраций разных компонентов (для каждого объекта в группе), после чего объекты снова сравнивались попарно. Это позволило следовать общим рекомендациям по установлению общей групповой принадлежности, рекомендованным действующей методикой¹, и частично нивелировать отклонения, вносимые при автоматической разметке пиков;

— проводилось попарное сличение объектов между собой внутри каждой группы с применением метода «отпечатков пальцев» – наложения спектров друг на друга. При этом особое внимание уделялось хроматографическим пикам наиболее стабильных к испарению углеводородов, поскольку незначительные отличия в содержании газообразных и наиболее легких жидких углеводородов (*n*- и изопентан) могли быть связаны с изменениями состава, возникшими при проведении экспертного исследования.

По результатам сравнения было установлено, что объекты внутри групп а), б) и в) совпадают при наложении каналов хроматограмм. Также были выявлены причины некоторых отличий в составе объекта № 2 от объектов № 1, 3, 4 – изменения, вызванные автоматической разметкой канала хроматограммы (изменения техники хроматографирования, случайные отклонения в работе автоматики прибора и др.).

Таким образом, в результате исследования были выявлены три группы объектов, в каждой из которых представленные образцы жидкости имели общую групповую принадлежность.

Дополнительно, в качестве примера приведем возможности метода кластерного анализа для выявления возможных общих групп по данным из таблицы. В случае кластерного анализа проводится автоматическое деление объектов на группы, что снижает субъективизм при проведении сравнительного анализа, как в методе главных компонент. Из существующих подходов к кластеризации был выбран метод полной связи, позволяющий выделять сразу несколько групп объектов, и расчет Эвклидовых расстояний по формуле²

$$d(x; y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2},$$

где $d(x; y)$ – рассчитанное расстояние между объектами x и y ; $(x_i - y_i)$ – разница между соответствующими координатами объектов x и y в n -мерном пространстве.

Результат кластеризации показан на рис. 2.

¹ См.: Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горючесмазочных материалов.

² См.: Портал Знаний. Глобальный интеллектуальный ресурс. Statsoft [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://statistica.ru/glossary/general/evklidovorasstoyanie/>.

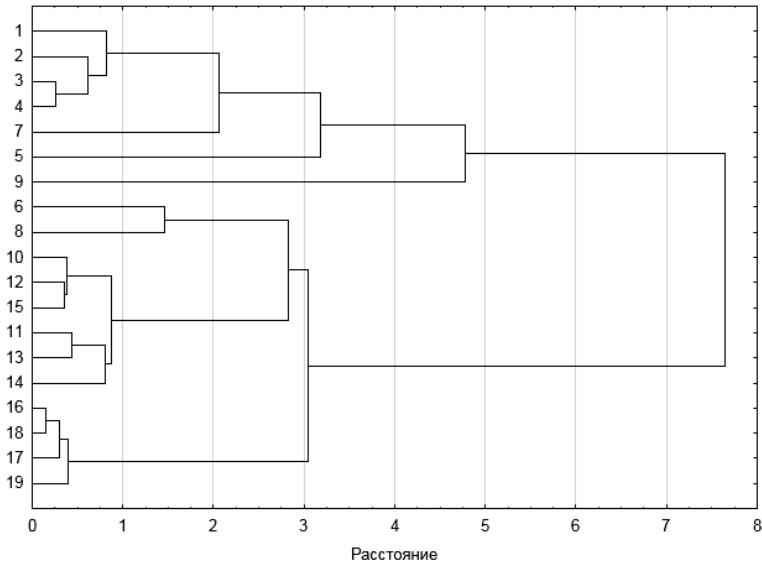


Рис. 2. Применение метода кластерного анализа к массиву газохроматографических данных

По результатам проведенного исследования методом кластерного анализа были выявлены в автоматическом режиме такие группы объектов:

- а) № 1–4 (всего 4 объекта);
- б) № 10–15 (всего 6 объектов);
- в) № 16–19 (всего 4 объекта);

Объекты № 5–9 (всего 5 объектов) объединялись в кластер между собой и с другими группами на значительно большем расстоянии, чем внутри групп а), б) и в). Кластерный анализ позволил выделить три группы объектов, которые могли иметь между собой общую групповую принадлежность (внутри групп), а также разобщенную группу объектов, отличающихся между собой и описанными тремя группами – а), б), в).

Результаты применения кластерного анализа соответствуют результатам, полученным с применением метода главных компонент, и подтверждаются более детальным исследованием при попарном или групповом сличении путем наложения каналов хроматограмм друг на друга.

В заключение можно сделать такие выводы:

- применение хемометрических методов при идентификационном исследовании существенно упрощает и ускоряет проведение экспертизы;
- методы главных компонент и кластерного анализа обладают достаточной простотой реализации, могут использоваться без специального изучения теории хемометрики и хорошо визуализируют полученные результаты;

— комплексное применение автоматического подхода к анализу данных, подлежащих идентификации, и индивидуальной экспертной оценке его результатов позволяет избежать субъективизма при сравнении и сгруппировать объекты, обладающие общими количественными признаками;

— методы хемометрики, на данном уровне развития экспертной техники, не могут использоваться для автоматического сравнения объектов нефтехимической природы без последующей проверки и оценки результатов экспертом;

— при помощи хемометрических методов легко выявляются выбросы – объекты, которые существенно отличаются по своему составу (характеристикам) от других объектов, представленных на исследование, и могут быть исключены из дальнейшей процедуры идентификации, упрощая и ускоряя проведение экспертизы.

РОЛЬ ХЕМОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ У КРИМІНАЛІСТИЧНІЙ ЕКСПЕРТИЗИ НАФТОПРОДУКТІВ І ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Руднев В. А., Клімчук А. Ф., Нардід Л. В., Даньшина К. М., Карножицький П. В.

Показано доцільність та ефективність застосування хемометричних методів для вирішення завдань криміналістичної ідентифікації на рівні встановлення спільної групової належності. Проілюстровано використання методів головних компонент і кластерного аналізу при проведенні порівняльного дослідження 19 зразків газового конденсату за даними газорідинної хроматографії. Метод головних компонент є більш наочним при візуальному оцінюванні та групуванні об'єктів, що мають найбільш близькі показники компонентного складу. Кластерний аналіз дозволив первісно розподілити досліджувані об'єкти за групами, що далі підтвердилося при парному їх звірнанні за методом «відбитків пальців».

Ключові слова: газова хроматографія, хемометрика, метод головних компонент, кластерний аналіз, криміналістична ідентифікація, газовий конденсат.

THE ROLE OF CHEMOMETRIC METHODS IN CRIMINALISTIC EXAMINATION OF PETROLEUM PRODUCTS, FUEL AND LUBRICANT MATERIALS

Rudnev V. A., Klymchuk A. F., Nardyd L. V., Danshyna K. M., Karnozhytskii P. V.

The paper shows the appropriateness and effectiveness of applying chemometric methods for solving problems of criminalistic identification at the level of establishing common group belongingness. The use of the principal components method and the cluster analysis in conducting comparative research of 19 samples of gas condensate according to the data of gas and liquid chromatography is illustrated. The principal components method is characterized by greater obviousness and allows to carry out a visual assessment of the results of gas chromatographic research and to group of the objects which have the closest indicators of the component composition. Some extraneous objects were also mistakenly attributed to the objects which make up a single group by this method. It became possible to determine them by means of pairwise comparison of chromatograms channels separately in each group. Cluster analysis allowed initially to group the studied objects into groups that were further confirmed in their pairwise verification during the method

of «fingerprinting». According to the provided gas chromatographic data, three groups of objects which chromatogram channels coincide when applied one by one, and the number of objects that differ among themselves and from the other objects, are identified. Euclidean distance and the complete links method are respectively chosen among the number of methods for calculating distances between the samples under investigation and the ways of combining them into one cluster. The obtained information on the possible grouping of the objects significantly simplifies carrying out identification research, because it allows to determine immediately the samples which are likely to belong to a single group. Using chemometric approach in the initial processing of gas chromatographic data can significantly reduce the time of detailed study of the experimental results.

Keywords: gas chromatography, chemometrics, principal components method, cluster analysis, criminalistics identification, gas condensate.

УДК 343.98+663.63/.64+543.3/.555

О. Є. Васюков, провідний науковий співробітник Харківського НДІСЕ, доктор хімічних наук, професор,

В. М. Лобойченко, доцент кафедри охорони праці та техногенно-екологічної безпеки Національного університету цивільного захисту України, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,

В. В. Сабадаш, провідний судовий експерт Харківського НДІСЕ, кандидат технічних наук, доцент

МЕТОДИЧНІ ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ БУТИЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД

Запропоновано новий показник якості природних вод для встановлення факту невідповідності бутильованих питних і мінеральних вод нормативним вимогам – коефіцієнт ідентифікації як тангенс кута нахилу залежності оберненої електропровідності від ступеня розведення дослідженої води водою дистильованою. Показано приклад ідентифікації водогінної води серед 10 брендів бутильованих питних вод.

Ключові слова: ідентифікаційна експертиза питної води, кондуктометричний метод, коефіцієнт ідентифікації, критерії ідентифікації.

Широке розповсюдження на українському ринку неякісної, фальсифікованої харчової продукції, зокрема бутильованих мінеральних вод, питної води й мінеральної фасованої (вода питна – харчовий продукт, придатний для споживання людиною¹), стало причиною виділення в особливий вид

¹ Див.: Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів : Закон України від 23 груд. 1997 р. № 771/97-ВР (зі змінами та допов.) [Електронний ресурс] — Режим доступу : <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/771/97-вр>.