

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Хеометрический анализ ИК спектроскопических данных в определении
состава лакокрасочных материалов

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Мусиной Кристины Талапкалиевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
профессор, д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

23.06.22 БГ
дата, подпись

Н.А. Бурмистрова
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

23.06.22 ГР
дата, подпись

И.Ю. Горячева
инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Судебная экспертиза (СЭ) – это процессуальное действие, включающее проведение исследования и дачу заключения экспертом по вопросам, разрешение которых требует специальных знаний в области науки, техники, искусства или ремесла и которые поставлены перед экспертом органом или лицом, имеющим право назначать судебную экспертизу, в целях установления обстоятельств, подлежащих доказыванию по конкретному делу, а также при проверке сообщения о преступлении. Одной из распространённых улик в СЭ являются лакокрасочные покрытия (ЛКП) и материалы (ЛКМ).

Объект исследования— ЛКП, является одним из самых сложных видов материалов и их анализ представляет серьезную проблему для судебного аналитика, отвечающего за классификацию материалов и оценку их доказательной значимости. Микроскопические размеры ЛКП, присутствие как органических, так и неорганических компонентов, отсутствие стандартов и калибровочных кривых осложняет их анализ и обуславливает применение методов, которые требуют привлечения высококвалифицированных специалистов.

Для анализа таких сложных объектов, как ЛКП наиболее актуальным методом исследования является ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), которая сводит к минимуму необходимость пробоподготовки образца. В литературе также упоминалось применение таких методов, как ИК спектроскопия, рамановская спектроскопия, пиролизная газовая хроматография / масс–спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) и рентгено – флуоресцентный анализ (РФА).

Из-за многообразия ЛКП и образования притертых наслоений ЛКМ в ДТП возникают трудности с расшифровкой спектра, в этом случае хеометрические подходы позволяют выявить тонкие вариации в составе ЛКП и тем самым повысить эффективность анализа.

Целью работы является исследование возможностей НПВО ИК спектроскопии в сочетании с хеометрической обработкой данных для решения задач идентификации в судебной экспертизе при анализе лакокрасочных покрытий и материалов

Достижение поставленной цели включало решение следующих задач:

1. Сбор образцов ЛКП и их пробоподготовка для последующего анализа.
2. Изучение морфологических и структурных характеристик системы слоев частиц ЛКП с использованием микроскопических методов.
3. Изучение спектральных характеристик образцов ЛКП методом НПВО ИК спектроскопии, а также изучение возможности применения хеометрических методов для решения классификационных и идентификационных задач в СЭ в отношении ЛКП и М.
4. Оценка влияния предварительной обработки ИК спектральных данных на качество хеометрической модели для классификации и идентификации образцов ЛКП.

Научная новизна работы.

- Изучены возможности ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при классификации и идентификации ЛКП хеометрическими методами по различным параметрам.
- Определен алгоритм применения методов ПО ИК спектральных данных, позволяющий минимизировать влияние мешающего сигнала на результат хеометрического моделирования.

Практическая значимость работы. Показана возможность применения НПВО ИК спектроскопии в сочетании с хемометрической обработкой МГК для решения задач классификации и идентификации образцов защитно – декоративных лаков, входящих в состав лакокрасочных покрытий кузовов автомобилей, в судебной экспертизе.

Материалы и методы исследования. В работе изучено 25 образцов частиц многослойных лакокрасочных покрытий (ЛКП) металлических и пластмассовых элементов кузовов легковых автомобилей российского и зарубежного производства, отличающихся по виду связующего (табл.1). Изученные образцы получены в виде фрагментов деталей автомобиля и соскобов ЛКП. При анализе исследовался только состав полимерных материалов прозрачных защитно–декоративных лаков, т.е. верхних слоев ЛКП.

Часть образцов была предоставлена из рабочих коллекций (образцов) экспертов ФБУ Саратовской лаборатории судебной экспертизы Минюста России. Образцы ЛКП исследовали микроскопическим методом и ИК НПВО спектроскопией.

Пробоподготовку проводили с использованием микроскопа стереоскопического МБС–10 (диапазон увеличений 7...96 крат) и микроскопа стереоскопического Leica M165 (диапазон увеличений 7...200 крат.). Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на ИК–Фурье спектрометре Nicolet iS5 с модулем iD5 для записи спектров НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с алмазной призмой (шаг сканирования – 4 см⁻¹, число сканов – 16). Для приготовления термопрессованной плёнки использовали сушильный шкаф (t=195° С, 20 мин.) и 2 полированных металлических бруска.

ПО спектральных данных для улучшения хемометрической модели состояла из центрирования и множественной коррекции рассеяния (MSC). ПО

выполняли в Python 2.0. Надстройки Chemometrics для Microsoft Excel использовали для хеометрических расчетов [35]. Блоки спектральных данных анализировали методом главных компонент (МГК).

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из введения, двух глав, заключения и списка использованных источников. В тексте работы содержатся таблицы, уравнения и графические иллюстрации. Общий объем ВКР составляет 41 страница, включая 19 рисунков и 3 таблицы.

Основное содержание работы.

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором обсуждаются современные методы в судебной экспертизе для анализа ЛКП, проблемы и подходы к разработке методов экспресс-определения, позволяющих оценивать несколько параметров ЛКП. Показаны перспективы применения хеометрической обработки спектральных данных.

В главе 2 описаны материалы и методы, используемые в работе, обсуждаются спектральные характеристики защитно-декоративных лаков, а также представлен хеометрический анализ экспериментальных данных и его результаты.

Спектральные характеристики ЛКП. Каждый образец ЛКП автомобиля исследовали с помощью НПВО ИК спектроскопии. ИК спектры поглощения лаков различных производителей имеют отличия, обусловленные видом модифицирующих компонентов (таких как стирол, амиды, меламины). На рисунке 1 и 2 приведены ИК спектры НПВО защитно–декоративных лаков и ИК спектры НПВО после предварительной обработки.

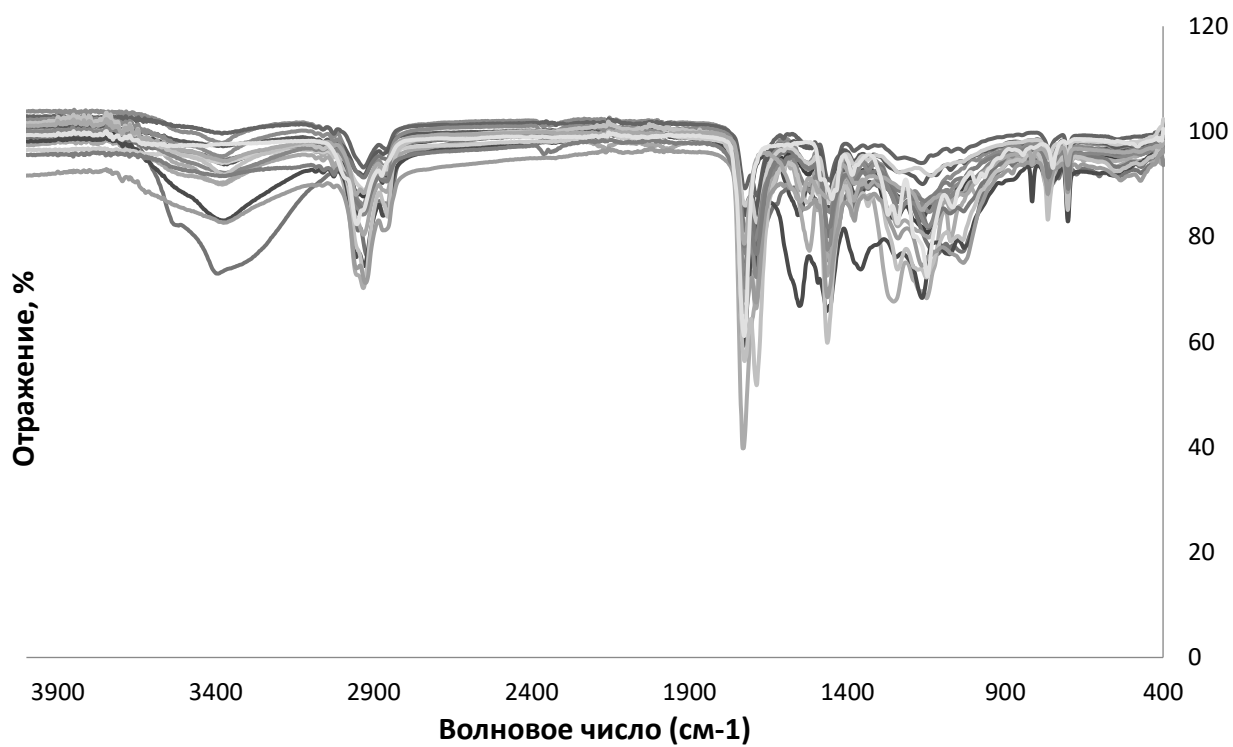


Рисунок 1 – Спектры поглощения лаков в ИК области

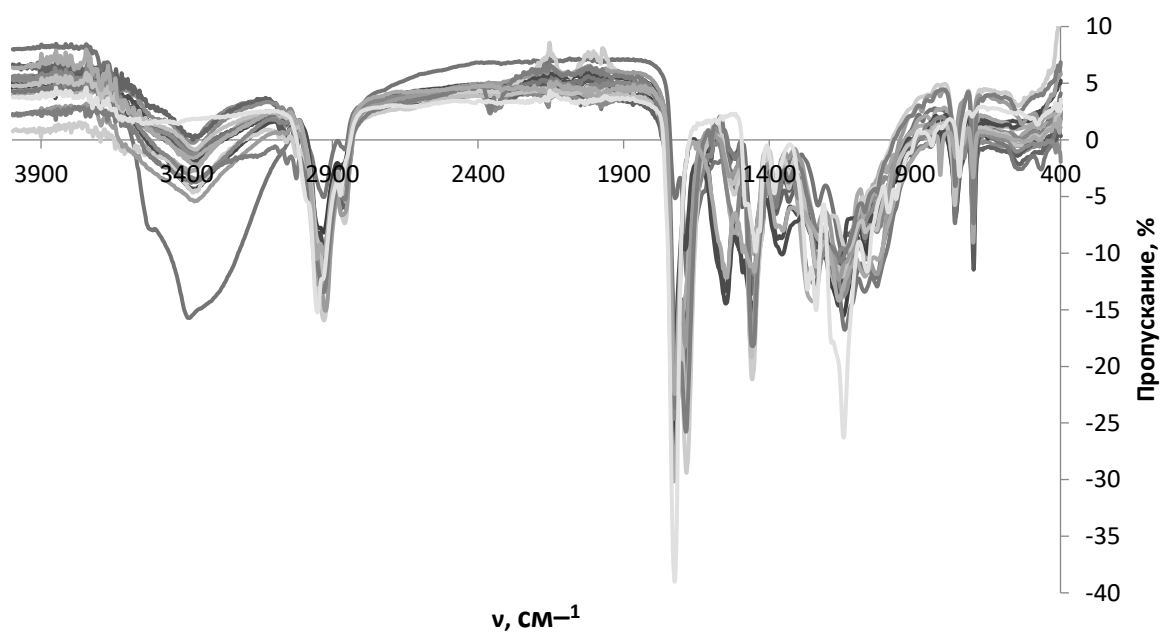


Рисунок 2 – Спектры поглощения образцов лаков после ПО методом MSC

Наиболее характеристичными спектрами оказались 3 образца лаков заводского ЛКП автомобилей Опель Астра, Шкода Октавия и Фольксваген Пассат разных лет выпуска (рис. 2.6).

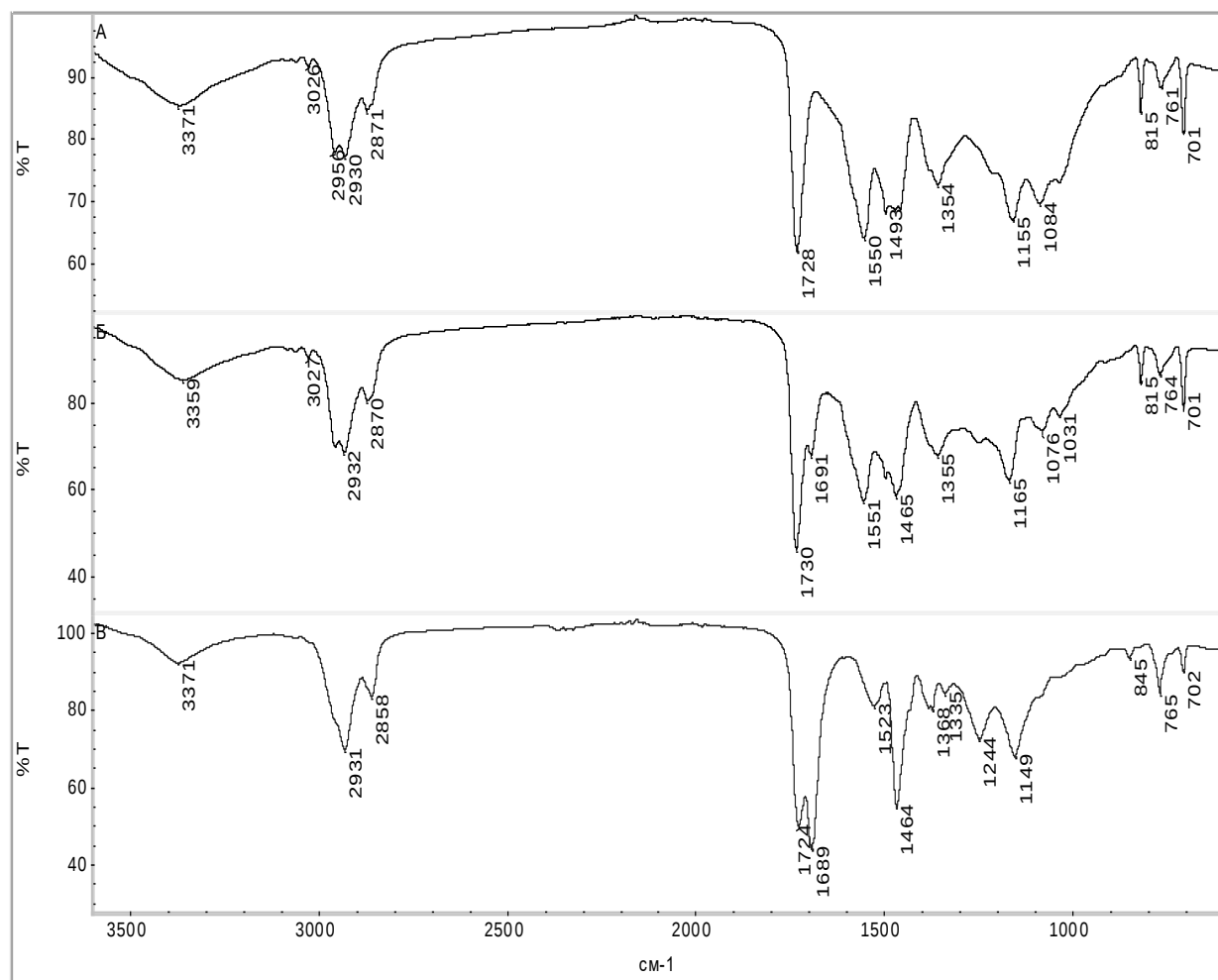


Рисунок 2.6– ИК–спектры НПВО пленок лаков в заводских ЛКП автомобилей: Опель Астра (А); Шкода Октавия (Б); Фольксваген Пассат (В)

В данных ИК–спектрах, кроме полос поглощения валентных и деформационных колебаний групп ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), валентных колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ в сложных эфирах, имеются полосы поглощения стирола и аминов. В спектрах А и Б сочетание полос поглощения 1550 и 815 cm^{-1} характерно для колебаний триазинового кольца. В ИК–спектрах для более широкой выборки образцов лака полоса поглощения 1690 cm^{-1} (Амид I) может регистрироваться как «плечо» на краю полосы

поглощения карбонильной группы 1730 см^{-1} и может превышать её по интенсивности, как в спектре В.

В ходе исследования определили необходимые методы ПО для получения оптимальных результатов хеометрического моделирования.

Хеометрический анализ спектральных данных. На основе полученных экспериментальных данных был проведен МГК анализ). Применение МГК позволило разделить образцы ЛКП в соответствии с видом окрашиваемой поверхности: лаки на металлической и пластмассовой основе (рис. 3); и видом полимерного связующего (рис. 3): связующие на основе полистирола, полиуретана, меламинформальдегида.

Изучение спектральных характеристик образцов частиц лаков показало, что данные могут быть описаны тремя первыми ГК, которые в сумме объясняют 90 % остаточной дисперсии данных.

Для проверки полученной МГК модели была создана модель улики при дорожно-транспортном происшествии. Полученные образцы были включены в массив данных, используемый для моделирования. МГК модель позволила правильно классифицировать образцы, в соответствии с весовым содержанием ЛКП в образцах.

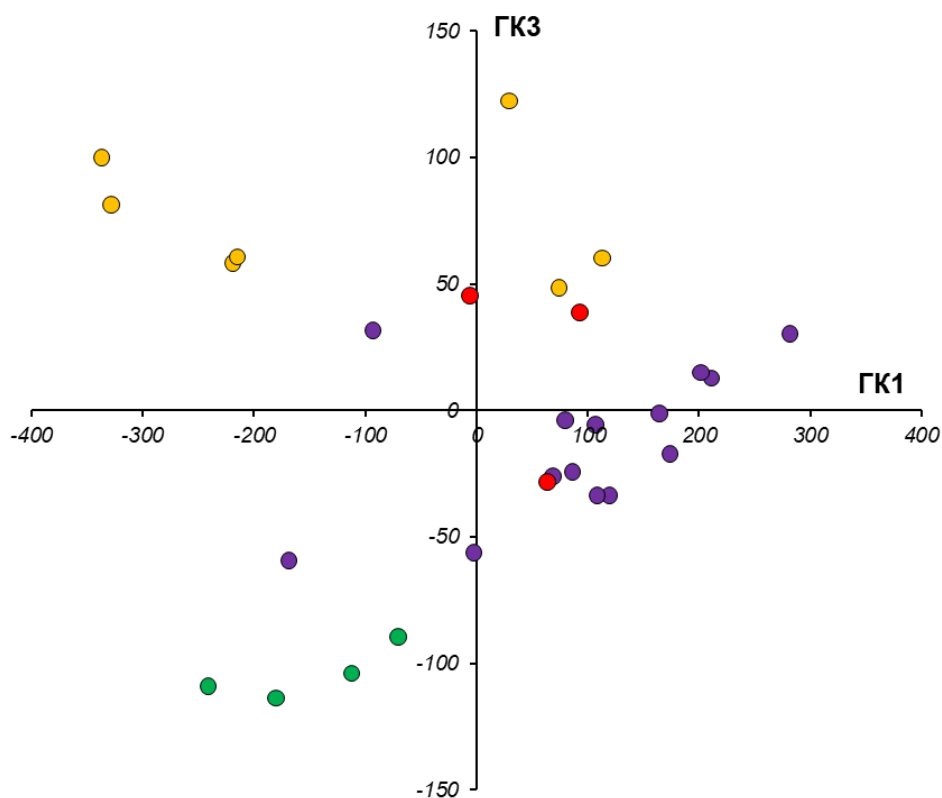


Рисунок 3 – График счетов, полученный МГК при анализе ИК НПВО спектральных данных образцов лаков автомобилей с тремя образцами пленки из 2-х образцов, отличающихся видом связующего вещества (зелёный – полистирол, фиолетовый – полиуретан, желтый – меламинформальдегид)

Таким образом, показали перспективность применения хемометрических методов при изучении ЛКМ автомобилей в экспертных приложениях, возможность получения нескольких параметров при проведении одного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучили спектральный профиль образцов защитно-декоративных лаков методом ИК спектроскопии НПВО.
2. Исследовали возможность применения ИК спектроскопии НПВО в сочетании с хемометрическим алгоритмом МГК для решения задач классификации и идентификации образцов защитно – декоративных лаков, входящих в состав лакокрасочных покрытий кузовов автомобилей, в судебной экспертизе.
3. Построили хемометрические модели на основе спектральных данных образцов лаков. Использование метода МГК позволило разделить образцы ЛКП в соответствии с видом окрашиваемой поверхности и видом полимерного связующего (полиуретанового, полистирольного, меламинформальдегидного). Построенные МГК модели объясняют 90 % объясненной остаточной дисперсии.
4. Проведена проверка полученной МГК модели посредством включения в набор спектральных данных для моделирования дополнительных образцов, взятых из разных областей искусственно созданной модели улики при ДТП – пленки из 2-х исходных образцов ЛКП, которая показала правильность и устойчивость модели. Построенная МГК модель позволяет оценить весовое содержание защитно-декоративных лаков в смеси ЛКП, образующейся при столкновении автомобилей в дорожно-транспортном происшествии.
5. Результаты проведенного анализа свидетельствуют о перспективности применения хемометрических методов при изучении ЛКМ автомобилей в экспертных приложениях, хемометрические алгоритмы устраняют субъективность, связанную с визуальным сравнением сложных спектров исследуемых образцов, поскольку обеспечивает получение количественных, беспристрастных измерений данных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bentley, J. Composition, manufacture and use of paint / Bentley, J., Caddy B. - L: Taylor & Francis, Inc., 2001. – 304 p.
2. Bell, S. Forensic Chemistry / Bell, S. – NJ: Pearson, 2006. – 603 p.
3. Jackson, A.R.W. Forensic Science / Jackson, A.R.W., Jackson, J.M. - E: Pearson, 2004. – 464 p.
4. Challinor, J.M. Paint Examination / Challinor, J.M., Freckelton, I., Selby H. – NSW: Lawbook, 1993. – 867 p.
5. Bell, S. Forensic Chemistry / Bell, S. – NJ: Prentice Hall, Inc., 2006. – 866 p.
6. Massonnet, G. Paint: Interpretation / Massonnet, G., Monnard, F. // J: Forensic Sci., 2009. – P. 72–91.
7. Caddy, B. Forensic Examination of Glass and Paint: Analysis and Interpretation / Caddy, B. - L: Taylor & Francis, Inc., 2001. –305 p.
8. Ryland, S.G. Analysis of paint evidence / Ryland, S.G., Suzuki, E.M. // J: Forensic Chem., 2012 – P. 131–224.
9. Massonnet, G. Identification of organic pigments in coatings: Applications to red automotive topcoats / Massonnet, G., Stoecklein, W. // Sci. Justice, 1999. – Vol. 39. – P. 135–140.
10. Edmondstone, G. An Assessment of the Evidential Value of Automotive Paint Comparisons / Edmondstone, G., Hellman, J., Legate, K. [et.al.] // J: Forensic Sci., 2004. – Vol.37. – P. 147–153.
11. Duarte, J. M. Automotive paint analysis: How far has science advanced in the last ten years? / Duarte, J. M., Sales, N.G. S., Sousa, M. H. [et.al.] // Trends Anal. Chem., 2020. – Vol.132. – P. 116–125.
12. Perera, U.D.N. Development of infrared library search prefilters for automotive clear coats from simulated attenuated total reflection (ATR) spectra / Perera, U.D.N., Nishikida, K. , Lavine, B.K. // Appl. Spectrosc., 2018. –№ 72. – P.886–895.

13. Maric, M. Synchrotron FTIR characterisation of automotive primer surfacer paint coatings for forensic purposes / Maric, M., Bronswijk, W., Lewis, S.W. [et.al.] // *Talanta*, 2014. – № 118. – P. 156–161.
14. Maric, M. Rapid characterisation and classification of automotive clear coats by attenuated total reflectance infrared spectroscopy / Maric, M., Bronswijk, W., Lewis, S.W. [et.al.] // *Anal. Methods*, 2012. – № 2. – P. 2687–2693.
15. Pal, K.J. The effect of environmental degradation on the characterisation of automotive clear coats by infrared spectroscopy / Pal, K.J., Sauzier, G., Maric, M. [et.al.] // *Talanta*, 2016. – Vol. 148. – P. 715–720.
16. Zhang, J. W. Analysis of 52 automotive coating samples for forensic purposes with fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman microscopy / Zhang, J. W., Liu, S., Chen, R. [et.al.] // *Environ. Forensics*, 2016. – Vol. 17. – P. 59–67.
17. Suzuki, E.M. Infrared spectra of U.S. Automobile original finishes (1998–2000). IX: identification of bismuth oxychloride and silver/white mica pearlescent pigments using extended range FT–IR spectroscopy, XRF spectrometry, and SEM/EDS analysis / Suzuki, E.M. // *J: Forensic Sci.*, 2014. – Vol. 59. – P. 1205–1225.
18. Maric, M. Characterisation of chemical component migration in automotive paint by synchrotron infrared imaging / Maric, M., Bronswijk, W., Lewis, S.W. [et.al.] // *Forensic Sci. Int.* – Vol. 228. – P. 165–169.
19. Lavine, B.K. Simulation of attenuated total reflection infrared absorbance spectra: applications to automotive clear coat forensic analysis / Lavine, B.K., Fasasi, A., Mirjankar, N. [et.al.] // *Appl. Spectrosc.*, 2014. – Vol. 68. – P. 608–615.
20. Ferreira, K.B. Evaluation of hyperspectral imaging visible/near infrared spectroscopy as a forensic tool for automotive paint distinction / Ferreira, K.B., Oliveira, A.G.G., Goncalves, A.S. [et.al.] // *Forensic Chem.*, 2017. – № 5. – P. 46–52.

21. Martyna, A. Hybrid approach combining chemometrics and likelihood ratio framework for reporting the evidential value of spectra / Martyna, A., Zadora, G., Neocleous, T. [et.al.] // *Anal. Chim. Acta.*, 2016. – Vol. 931. – P. 34–46.
22. Maric, M. Characterisation and classification of automotive clear coats with Raman spectroscopy and chemometrics for forensic purposes / Maric, M., Bronswijk, W., Pitts, K. [et.al.] // *J. Raman Spectrosc.*, 2016. – Vol. 47. – P. 948–955.
23. Yang, S.H. Differentiation of vehicle top coating paints using pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry and multivariate chemometrics with statistical comparisons / Yang, S.H., Shen, J.Y., Chang, M.S. [et.al.] // *Anal. Methods.*, 2015. – № 7. – P. 1527–1534.
24. Kumar, R. Chemometrics in forensic science / Kumar, R., Sharma, V. // *Trends Anal. Chem.*, 2018. – № 105. – P. 191–201.
25. Maric, M. Dart–MS: a new analytical technique for forensic paint analysis / Maric, M., Marano, J., Cody, R.B. [et.al.] // *Anal. Chem.*, 2018. – Vol. 90. – P. 6877–6884.
26. Ryland, S.G. Current trends in forensic paint examination / Ryland, S.G., Jergovich, T.A., Kirkbride, K.P. // *Forensic Sci. Rev.*, 2006. – № 18. – P. 97–117.
27. Edmondstone, G. An assessment of the evidential value of automotive paint comparisons / Edmondstone, G., Hellman, J., Legate, K. [et.al.] // *J. Can. Soc. Forensic Sci.* – 2004. – № 37. – P. 147–153.
28. Zieba–Palus, J. Application of infrared and Raman spectroscopy in paint trace examination / Zieba–Palus, J., Trzcinska, B.M. // *J. Forensic Sci.*, 2013. – Vol. 58. – P. 1359–1363.
29. Lv, J. Effective identification of paints pigments in hit–and–run cases with confocal Raman microscope / Lv, J., Liu, S., Feng, J. [et.al.] // *Pigment Resin Technol.*, 2016. – № 45. – P. 294–300.

- 30.Oliveira, A.G.G. Infrared and Raman spectroscopy of automotive paints for forensic identification of natural weathering / Oliveira, A.G.G., Wiercigroch, E., Gomes, J.A. [et.al.] // Anal. Methods., 2018. – №10. – P. 1203–1212.
31. Rojas–Rojas, L. Raman spectroscopy analysis of automotive paint for forensic purposes / Rojas–Rojas, L., Murillo–Quiros, N., Gutierrez–Fallas, D. [et.al.] // Tecnol. En Marcha., 2017. – № 30. – P. 3–13.
- 32.Lv, J. Discriminating paints with different clay additives in forensic analysis of automotive coatings by FT–IR and Raman spectroscopy // Lv, J., Feng, J., Liu, Y. [et.al.] // J. Spectroscopy, 2012. – № 27. – P.25–36.
- 33.Doty, K.C. What can Raman spectroscopy do for criminalistics? / Doty, K.C., Muro, C.K., Bueno, J. [et.al.] // Raman Spectrosc., 2016. – № 47. – P. 39–50.
- 34.Bell, S.E.J. Raman spectroscopy for forensic analysis of household and automotive paints / Bell, S.E.J., Stewart, S.P., Armstrong, W.J. // J. Forensic Sci, 2012. – P. 121–135.
- 35.Pomerantcev, A. Chemometrics in Excel / Pomerantcev, A. – USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – P. 405.
- 36.Rinnan, Å. Data pre-processing / Rinnan, Å. – Infrared spectroscopy for food quality analysis and control, 2009. – P. 29-50.

23.06.22. *Myrman*