

УДК 543.4

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЙ И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЛЕЙКИХ ЛЕНТ

А.М. Цикин, Ю.Б. Монахова, С.П. Курчаткин, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
Институт Химии
Российская Федерация, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
tsikinalexey@mail.ru

Поступила в редакцию 31 мая 2013 г.,
после исправлений – 16 июля 2013 г.

Показана возможность применения алгоритмов хемометрики для анализа клейких лент – весьма сложных объектов с точки зрения возможности их идентификации и классификации. С помощью метода главных компонент (МГК) решены экспертные классификационные и идентификационные задачи в отношении фрагментов пленок двухосно-ориентированного изотактического полипропилена в клейких лентах, позволяя проводить определение марки объектов по их ИК спектрам.

Методы многомерной регрессии (проекции на латентные структуры (ПЛС), регрессия на главные компоненты (РГК), множественная линейная регрессия (МЛР) и ридж-регрессия) использованы при построении моделей для определения значений углов между проекцией осей эллипсоида показателей преломления на плоскость и геометрическим краем ленты полипропилена. Наилучшая модель, полученная с помощью метода ПЛС ($RMSE = 1.1$, $R^2 = 0.93$ в случае полной кросс-валидации) свидетельствует о перспективности применения хемометрических методов в анализе ИК спектров клейких лент, в частности, в экспертных приложениях.

Ключевые слова: хемометрика, метод главных компонент (МГК), проекции на латентные структуры (ПЛС), ИК спектроскопия, полипропиленовые пленки, экспертиза.

Цикин Алексей Максимович – аспирант кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Монахова Юлия Борисовна – к.х.н., н.с. Института химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Курчаткин Сергей Петрович – д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Муштакова Светлана Петровна – д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Введение

В криминалистических экспертизах таких объектов как полимерные пленочные материалы типичной идентификационной задачей является установление общего технологического источника происхождения отдельных фрагментов пленок. Вопрос может ставиться и относительно происхождения фрагментов пленки от конкретного объема материала, например от данного рулона липкой ленты (скотча).

Особенностью данных объектов является то, что они изготавливаются на автоматизированном оборудовании в длительно непрерывных технологических циклах. Индивидуализирующие признаки в химическом составе материалов практически отсутствуют, например, товарные образцы скотча повсеместно представляют собой пленку изотактического полипропилена с клеевым

слоем на основе полибутилакрилата. Вариации химического состава полипропилена в образцах зависят только от технологических добавок (свето- и термостабилизаторов), вводимых в полимер в малых количествах. Определение этих добавок стандартными методами не всегда возможно из-за ограниченного количества материала в объектах, поступающих на экспертизу.

В работах [1, 2] было показано, что значимые идентифицирующие признаки в произвольной выборке образцов скотча несут в себе надмолекулярная структура полипропилена, а также отображение в физико-химических свойствах пленки технологических факторов, связанных с процессом ее двухосной вытяжки.

Цель данной работы состояла в решении классификационной и идентификационной задач при анализе состава полипропилена клейких лент и в построении адекватной модели определения

значений углов между проекцией осей эллипсоида показателей преломления полипропилена на плоскость пленки и геометрическим краем ленты.

В качестве физико-химического метода исследования была использована ИК спектроскопия, а полученные данные обработаны различными хемометрическими методами, использование которых, как показано в работе, существенно повышает эффективность идентификации клейких лент.

В научной литературе можно найти немало работ, посвященных использованию методов многомерного анализа к данным ИК спектроскопического эксперимента. Наиболее используемым хемометрическим методом является метод главных компонент (МГК). Он (в том числе и в сочетании с методами классификации) применен для обработки ИК спектров с целью выявления фальсифицированных таблеток [3], изучения полисахаридного состава стенок различных плодов [4], выявления влияния температуры и времени обработки зерен кофе на их качество [5], исследования раковых опухолей [6], а также исследования загрязнения экосистем на основании анализа перьев птиц [7]. Методы многомерной регрессии использованы, например, для определения пироксикама в фармацевтических препаратах [8] или показателей качества растительных масел [9].

Другим направлением применения хемометрических методов является качественный и количественный анализ смесей соединений, ИК сигналы которых перекрываются между собой. К данной категории алгоритмов относится автономное разделение кривых и метод независимых компонент. Современное состояние развития этих методов таково, что их практическое применение в основном ограничивается анализом модельных смесей [9-12]. Среди немногочисленных примеров анализа реальных объектов можно отметить

исследование системы аэрозолей «азотная кислота-вода» динамическим Монте-Карло методом [13] или изучение термического разложения полиэтилуретана методом MCR-ALS [14].

Экспериментальная часть

Образцы для анализа лент двухосноориентированного полипропилена из выборки товарных образцов скотча получали удалением с них адгезионного слоя с помощью гептана.

Спектры исследуемых образцов полипропилена регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Infracum FT-801 в диапазоне длин волн $4000-500 \text{ см}^{-1}$ (шаг сканирования 2 см^{-1}).

Значения углов α и β (рис. 1) в ориентации оптических осей полипропилена для различных образцов скотча, используемых для моделирования, измеряли методом коноскопии [15] на поляризационном микроскопе Полам Л-213.

Угол γ между проекцией оптических осей на плоскость ленты и геометрическим краем ленты определяли на микроскопе без приспособления для коноскопических измерений и находили как разность отсчетов по лимбу столика микроскопа между двумя положениями: положения совмещения края ленты с визирной линией окуляра и положения максимального гашения интенсивности света, проходящего через пленку.

Хемометрический анализ (метод главных компонент, проекции на латентные структуры) ИК спектров был выполнен с использованием программного комплекса Unscrambler X 10.0.1 (Camo Software AS, Осло, Норвегия). Методы ридж-регрессии и множественной линейной регрессии имплементированы в программный комплекс Saisir [16], имеющий MATLAB интерфейс (The MathWorks, Natick, MA, USA). Метод полной кросс-валидации использован для определения числа главных компонент, необходимых для построения оптимальных моделей. Методы полной кросс-валидации и валидации с помощью тестового набора использованы для проверки адекватности хемометрических моделей.

Результаты и их обсуждение

Для идентификации разновидностей полипропилена, являющегося основой липких лент, использован метод ИК спектроскопии в сочетании с хемометрическим методом главных компонент, одним из основных способов, позволяющим уменьшить размерность данных, потеряв наименьшее количество информации [3]. Спектры всех исследуемых образцов имели несущественные различия (на рис. 2 в качестве примера приведен спектр липкой ленты торговой марки Aviora).

Проанализированы ИК спектры 24 образцов клейких лент различных торговых марок: Klebebänder ($n = 3$), Proff (2), Erich Krause (2), Tape Centrum (2), Noki (1), Airotape (3), Aviora (4), Nova Roll (1), Scotch Teryer (3), Crystal Tape (3). На графике счетов (рис. 3) в ко-

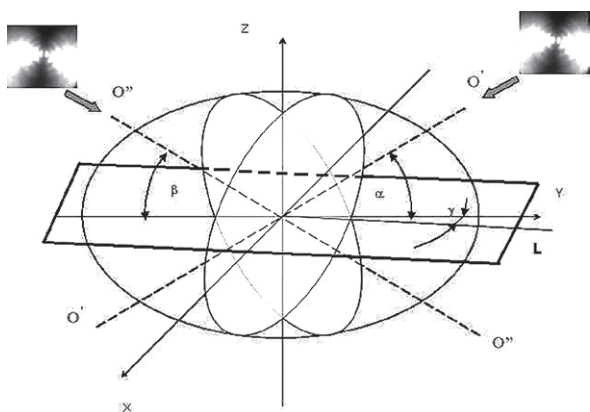


Рис. 1. Ориентация эллипсоида показателей преломления полипропилена относительно ленты и фотографии коноскопических картин, наблюдаемых в направлении оптических осей: $O''-O''$ и $O'-O'$ – оптические оси (заштрихованы главные оптические плоскости); γ – угол между геометрическим краем ленты L и проекцией оптических осей на плоскость ленты

ординатах ГК1-ГК2 (эти главные компоненты вместе определяют 73 % вариации спектроскопических данных) получены кластеры, принадлежащие клейким лентам определенных производителей. При совместном изучении графиков счетов и нагрузок определены характеристические значения волновых чисел для каждой из марок клейких лент. Они составили для марки Aviora – 536÷548, Tape Centrum – 999÷1011, Erich Krause – 698÷730, Crystal Tape – 1686÷1652, Nova Roll – 2925, Klebebander – 528÷530, Noki – 1590, Scotch Teryer – 2349÷2362, Proff – 2326÷2331, Airotape – 3171÷3188 см⁻¹.

Полученная МГК модель, по нашему мнению, может быть актуальна в криминалистике, например, для сопоставления образцов изъятых на месте происшествия и иных образцов, в том числе изъятых у подозреваемых лиц. Следует отметить, что подобная возможность появляется благодаря применению хемометрических методов обработки данных, так как прямое сравнение ИК спектров образцов клейких лент различных производителей не позволяет выполнить сравнительный анализ.

ИК спектроскопия была также применена нами для определения значений углов между проекцией оси эллипсоида показателей преломления полипропилена на плоскость пленки и геометрическим краем пленки различных образцов скотча ($n = 34$): Rosy Star, Universal, Unibob, Brauberg, Klebebander, Proff, Erich Krause, Tape Centrum, Noki, Airotape, Aviora, Nova Roll, Scotch Teryer, Crystal Tape. Необходимо отметить, что определение этого параметра также требует применения многомерных методов анализа данных, так как невозможно найти единственное волновое число (или их комбинацию), по которой можно было бы напрямую оценить значение данного угла.

В процессе исследования клейких лент мы использовали следующие регрессионные методы: проекции на латентные структуры (ПЛС) [17, 18] и регрессию на главные компоненты (РГК) [19, 20],

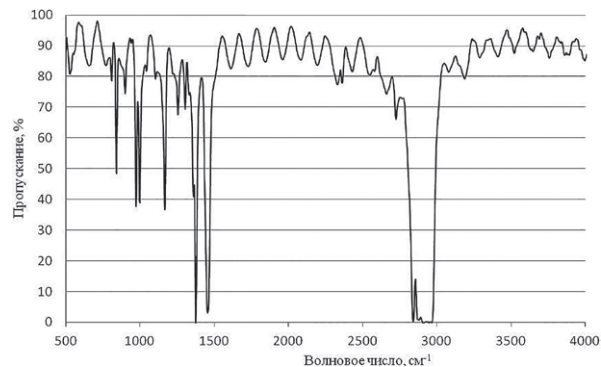


Рис. 2. ИК спектр пленки полипропилена в образце клейкой ленты торговой марки Aviora

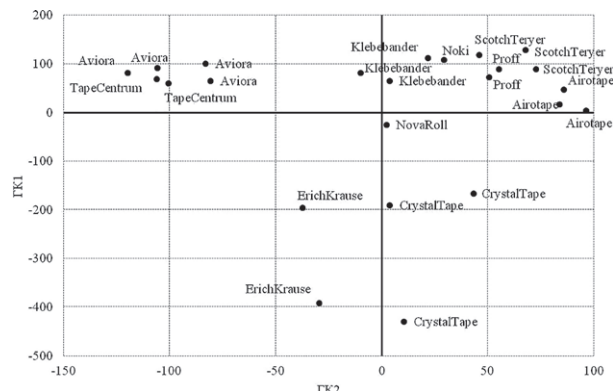


Рис. 3. График счетов в МГК модели

ридж-регрессию [21] и множественную линейную регрессию [22]. Все рассматриваемые методы широко использовались в спектроскопической практике для решения различных задач – см., например [3, 23-28], в том числе и с использованием ИК спектроскопии [7, 8, 29]. Метод ПЛС является наиболее распространенным из всех вышеперечисленных, так как он позволяет решать проблему коллинеарности данных [30, 31].

Результаты моделирования представлены в табл. 1. Как видно из полученных данных, метод

Таблица 1

Хемометрические модели определения углов между проекцией осей эллипсоида показателей преломления полипропилена на плоскость пленки и геометрическим краем ленты по данным ИК спектроскопии (4000-500 см⁻¹, диапазон значений углов 0-16°)

Метод	Способ валидации модели	Число МГК факторов	Размер выборки	Среднеквадратичная погрешность	R ²
ПЛС	Кросс-валидация	5	34	1.1	0.93
	Независимый тестовый набор	5	7	1.5	0.91
РГК	Кросс-валидация	6	34	2.3	0.65
	Независимый тестовый набор	7	7	4.5	0.45
Ридж-регрессия	Кросс-валидация	-	34	1.5	0.91
	Независимый тестовый набор	-	7	2.2	0.88
МЛР	Кросс-валидация	-	34	2.7	0.55
	Независимый тестовый набор	-	7	4.0	0.41

Примечание: «-» – не применимо.

Таблица 2

Определение углов между проекцией осей эллипсоида показателей преломления полипропилена на плоскость пленки и геометрическим краем ленты по данным ПЛС регрессии и измерение методом коноскопии

Торговая марка клейкой ленты	Измерено	ПЛС
Rosy Star	11	9
Unibob	3	3
Proff	5	4
Erich Krause	8	7
Klebebander	4	4
Noki	5	6

ПЛС лучше подходит для определения анализируемых углов. Средняя погрешность предсказания для данного метода оказалась равной 1.1° , что приблизительно в два раза меньше, чем в РГК модели. Кроме того, метод ПЛС требует меньшее число факторов для построения оптимальной модели. Следует отметить, что метод ридж-регрессии также дает неплохие результаты для предсказания значения углов, а наихудшие результаты получены методом МЛР (табл. 1).

Дополнительная валидация ПЛС модели была проведена при помощи независимого набора образцов ($n = 7$), тогда как остальные образцы скотчей ($n = 27$) были использованы для построения модели (табл. 1). При этом все 7 образцов принадлежат разным производителям и референтные значения анализируемых углов лежат внутри калибровочного интервала (табл. 2). Коэффициент корреляции в этом случае составил 0.91, а среднеквадратичная погрешность оказалась равной 1.5° . Эти значения ожидаемо ниже, чем полученные в ходе полной кросс-валидации, однако определенно достаточны для количественного определения искомого параметра. Предсказанные значения углов для образцов из тестового набора представлены в табл. 2.

Нахождение угла γ из ИК спектров представляет интерес уже по тем обстоятельствам, что применение ИК спектроскопии априори является необходимой процедурой при сравнительном исследовании образцов пленок полипропилена. По ИК спектрам определяется комплекс параметров сравнения: собственно отнесение образцов к изотактическому полипропилену; определение оптической толщины пленки ($n \cdot d$) по интерференционной составляющей в спектрах; оценка степени кристалличности полипропилена по соотношению интенсивности полос 997 и 972 см^{-1} [2]. Кроме того, не исключена ситуация, когда у фрагмента может быть поврежден или отсутствовать (быть утрачен) геометрический край исходной ленты. Построенная ПЛС модель позволяет определять углы с более

высокой скоростью, чем при использовании микроскопа. Разница, не столь ощутимая при одиночных анализах, становится критичной при массовых анализах. Дополнительно появляется возможность не использовать специальную аппаратуру (поляризационный микроскоп), которая не всегда доступна исследователю. Кроме того, использование совокупности хемометрических методов (в данном случае, МГК и ПЛС) позволяют решать одновременно задачу идентификации клейких лет с позиции принадлежности к определенной марке и значений углов. Также, на основании анализа графика нагрузок ПЛС, было установлено, что колебания в интервалах 1370 - 1380 (симметричное деформационное колебание (δ_s) групп $-\text{CH}_3$ [32]), 1450 - 1460 (антисимметричное деформационное колебание (δ_a) групп $-\text{CH}_3$ [32]) и 1720 - 1780 (наблюдаются за счет введения термостабилизаторов ириганокс [33]) наиболее важны для ПЛС моделирования.

Выводы

С помощью хемометрического метода главных компонент решена классификационная задача анализа клейких лент. На графике счетов в координатах ГК1-ГК2 отчетливо различимы кластеры различных производителей клейких лент. При анализе нового образца попадание его спектра в отдельный кластер свидетельствует о принадлежности образца производителю, аналогичному другим образцам этого кластера. Благодаря этому появляется возможность быстрого определения, например, идентичности остатков клейкой ленты на месте преступления и у предполагаемых преступников. Обобщая вышенаписанное, такой вид анализа позволяет идентифицировать **производителя** клейкой ленты.

Методом проекции на латентные структуры построена модель определения углов между проекцией оси эллипсоида показателей преломления на плоскость пленки и геометрическим краем ленты полипропилена у различных образцов скотча. Этот параметр является уникальным, варьируется в диапазоне 0 - 16° и не зависит от производителя клейкой ленты. Совпадение у двух образцов производителя, выявленного при помощи метода главных компонент и угла γ между проекцией оптических осей на плоскость ленты и геометрическим краем ленты, позволяет с высокой вероятностью говорить об идентичности этих образцов, о принадлежности их к одной партии и даже одному рулону.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курчаткин С.П. Оптические методы в экспертном исследовании липких лент на основе полипропилена // Теория и практика судебной экспертизы в криминалистике: сборник материалов международ-

- ной научно-практической конференции. Харьков: Право, 2002. Вып. 2. С. 377.
2. Курчаткин С.П. Инструментальные методы исследования полипропиленовых пленок // Судебная экспертиза. 2010. № 4. С. 94-100.
 3. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. № 75. С.302-321.
 4. Szymanska-Chargot M., Zdunek A. Use of FT-IR Spectra and PCA to the Bulk Characterization of Cell Wall Residues of Fruits and Vegetables Along a Fraction Process // Food Biophys. 2013. V. 8. P. 29-42.
 5. Wang N., Lim L.T. Fourier transform infrared and physicochemical analyses of roasted coffee // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 5446-5453.
 6. Identification of colitis and cancer in colon biopsies by Fourier Transform Infrared spectroscopy and chemometrics / X. Li et [al.] // Scientific World J. 2012. V. 2012. P. 936149.
 7. Alterations in the infrared spectral signature of avian feathers reflect potential chemical exposure: a pilot study comparing two sites in Pakistan / V. Llabjani et [al.] // Environ Int. 2012. V. 1. P. 39-46.
 8. Bunaciu A.A., Fleschin S., Aboul-Enein H.Y. A new method for a quantitative determination of piroxicam in pharmaceutical formulations using FT-IR spectrometry // Antiinflamm Antiallergy Agents Med Chem. 2012. V. 11. P. 262-266.
 9. Quality and statistical classification of Brazilian vegetable oils using mid-infrared and Raman spectroscopy / P. Samyn et [al.] // Appl. Spectrosc. 2012. V. 66. P. 552-565.
 10. Astakhov S.A., Stogbauer H., Kraskov A., Grassberger P. Spectral Mixture Decomposition by Least Dependent Component Analysis [Электронный ресурс]: <http://www.arxiv.org/abs/physics/0412029> (дата обращения 27.06.2013).
 11. Winding W., Stephenson D.A. Self-Modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using simplisma approach // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 2735-2742.
 12. Методы декомпозиции спектров различной природы в анализе смесей сложного состава / Ю.Б. Монахова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, №4. С. 361-372.
 13. Leger M. N., Wentzell P. D. Dynamic Monte Carlo self-modelling curve resolution method for multicomponent mixtures // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2002. V. 62. P. 171-188.
 14. Schoonover J. R., Marx R., Zhang S. Multivariate Curve Resolution in the Analysis of Vibrational Spectroscopy Data Files // Appl. Spectrosc. 2003. V. 57. P. 154A-170A.
 15. Калитеевский Н.М. Волновая оптика. М.: Наука, 1971. 376 с.
 16. [Электронный ресурс]: http://www.chimiometrie.fr/saisir_webpage.html / Сайт программного комплекса «SAISIR» (дата обращения: 19.02.2013).
 17. Wold S., Sjöström M., Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2001. V. 58. P. 109-130.
 18. Trygg J., Wold S. Orthogonal Projections to Latent Structures // J. of Chemometrics. 2002. V. 16. P. 119-128.
 19. Jolliffe I.T. A note on the Use of Principal Components in Regression // J. of the Royal Statistical Society. 1982. V. 31. P. 300-303.
 20. Hawkins D. M. On the Investigation of Alternative Regressions by Principal Component Analysis // J. of the Royal Statistical Society. V. 22. P. 275-286.
 21. Тikhonov A.N. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации [Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method] // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1963. V. 151. P. 501-504. Translated in Soviet Mathematics. V. 4. P. 1035-1038.
 22. Tofallis C. Least Squares Percentage Regression // J. of Modern Applied Statistical Methods. 2009. V. 7. P. 526-534.
 23. Monakhova Y.B., Kuballa T., Lachenmeier D.W. Nontargeted NMR analysis to rapidly detect hazardous substances in alcoholic beverages // Applied magnetic resonance. 2012. V. 42, № 3. P. 343-352.
 24. NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains / Y.B. Monakhova et [al.] // Dairy Science and Technology. 2012. V. 92. P. 109-120.
 25. Monakhova Y.B., Kuballa T., Lachenmeier D.W. Rapid quantification of ethyl carbamate in spirits using NMR spectroscopy and chemometrics // ISRN Analytical Chemistry. 2012. V. 2012. P. 989174.
 26. Hoerl A.E. Application of ridge analysis to regression problems // Chemical Engineering Progress. 1962. V. 1958. P. 54-59.
 27. Власова И.В., Вершинин В.И., Цюпко Т.Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения // Ж. аналитической химии. 2011. № 1. С. 25-33.
 28. Application of partial least squares (PLS) regression to predict the ripening time of Manchego cheese / J.M. Poveda et [al.] // Food Chemistry. 2004. V.84. P. 29-33.
 29. Infrared spectroscopy as alternative to wet chemical analysis to characterize Eucalyptus globulus pulps and predict their ethanol yield for a simultaneous saccharification and fermentation process / R.P. Castillo et [al.] // Appl. Biochem. Biotechnol. 2012. V. 168. P. 2028-2042.
 30. The collinearity problem in linear regression. The partial least squares (PLS) approach to generalized inverses / S. Wold et [al.] // SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing. 1984. V. 5. P.735-743.
 31. Mecozzi M., Monakhova Y.B. Application of multivariate methods in the monitoring of marine environment: simultaneous determination of bromide, bicarbonate,

nitrate and sulphide in seawater by ultraviolet spectroscopy // International J. of Environment and Health. 2013. V. 6. P. 235-251.

32. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.

33. ГОСТ 26996-86 Полипропилен и сополимеры пропилена. Технические условия. М., 2002. 34 с.

CHEMOMETRIC AND IR SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF ADHESIVE TAPES

A.M. Tsikin, Y.B. Monakhova, S.P. Kurchatkin, S.P. Mushtakova

*Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky
Institute of Chemistry
Astrakhanskaya Str., 83, Saratov, 410012, Russian Federation
tsikinalexey@mail.ru*

Chemometric methods for processing spectroscopic data are commonly used methods for a wide variety of chemical tasks that are gaining increasing popularity. In this work we showed the possibility of applying chemometric algorithms for the analysis of adhesive tapes - very complex objects in terms of their identification and classification.

Using principal component analysis (PCA) expert classification and identification tasks in relation to fragments of biaxially oriented films of isotactic polypropylene adhesive tapes were solved, allowing the definition of objects from their FT-IR spectra.

Regression methods (projection to latent structures (**PLS**), ridge regression, multiply linear regression (MLR) and principal component regression (PCR)) were used to construct models for determining the angles between the projection axes of the refractive index ellipsoid in the plane of the geometric boundary and polypropylene tape. The best prediction model was obtained using PLS ($RMSE = 1.1$, $R^2 = 0.93$ for cross validation) indicated that the application of chemometric methods is promising in the adhesive IR spectra tapes analysis, in particularly in expert applications.

Keywords: chemometrics, the principal component analysis (PCA), projection on latent structures (PLS), IR spectroscopy, polypropylene films, expertise.