

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

Многомерный анализ ИК спектроскопических данных в определении состава лакокрасочных материалов автомобилей

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Мусиной Кристины Талапкалиевны

Научный руководитель:
профессор, д.х.н.

дата, подпись

Р.П. Курчаткин

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

дата, подпись

И. Ю. Горячева

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Наиболее распространенным методом исследования молекулярного состава лакокрасочных материалов и покрытий (ЛКМ и ЛКП) является ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [1–5]. ИК Фурье–спектроскопия НПВО позволяет анализировать жидкие, твердые, пастообразные образцы, сочетает в себе высокую чувствительность и низкий предел обнаружения, позволяет за короткий промежуток времени получить спектр вещества при этом свойства и состав исследуемого объекта не изменяются, т.е. является неразрушающим методом, кроме того, минимизируется препарирование образца, поскольку достаточен лишь контакт поверхности образца с кристаллом НПВО [6–7]. Однако, несмотря на преимущества ИК НПВО спектроскопии, в ряде случаев субъективный анализ результатов применения инструментальных методов недостаточен. В этих случаях полезным и перспективным является применение хемометрических инструментов, которые основаны на математических и статистических процедурах для анализа многомерного данных без потери важной информации [8].

Целью данной работы является изучение возможности использования хемометрических алгоритмов к данным ИК–спектроскопии НПВО при решении классификационных и идентификационных задач при производстве химической экспертизы лакокрасочных материалов и покрытий автомобилей. Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**: 1. Сбор образцов ЛКП автомобилей, пробоподготовка исследуемых объектов для последующего анализа; 2. Микроскопическое изучение системы исследуемых образцов, включающее определение количества, структуры, последовательности, размерных характеристик слоёв; 3. Запись ИК–спектров верхних слоёв системы (лаковый слой) ЛКП автомобилей, с последующим определением молекулярного состава связующего; 4. Предварительное исследование структуры выборки спектральных данных методом главных компонент, изучение возможности классификации образцов лака автомобилей по различным показателям методом многоклас-

сового моделирования; 5. Оценка влияния предварительной обработки ИК спектральных данных на качество хемометрической модели для классификации и идентификации образцов ЛКП.

Краткая характеристика методов исследования. Для решения задач, поставленных в данной работе, применяли комплекс методов исследования: микроскопическое и спектроскопическое исследование образцов ЛКП, а также хемометрическую обработку спектральных данных.

Описание структуры работы. Работа состоит из введения, трёх глав (литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов), заключения, списка использованных источников, инструктажа по охране труда и технике безопасности. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы, графики. Общий объем работы составляет 51 страницу, включающих 3 таблицы и 32 рисунка. Проанализировано 35 литературных источника.

Научная значимость работы:

— Изучены морфологические, спектральные характеристики образцов лаков;

— Проведено построение хемометрических моделей на основе спектральных данных образцов защитно–декоративных лаков автомобилей, использование которых перспективно в решении экспертных задач классификации и идентификации образцов;

— Проведена валидация классификационной модели, показывающая высокие результаты отнесения образцов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определены основные цели и задачи.

В **первой главе** рассмотрены работы, посвященные использованию хемометрических методов в производстве химических экспертиз, к числу которых относится профилирование наркотических средств, исследование остатков после пожара, стекла, лакокрасочных материалов и покрытий, спиртосодержа-

щих жидкостей и т.д. Рассмотрена литература по компонентному составу лакокрасочных материалов автомобилей, описаны основные структуры связующего вещества в лаках, некоторых наполнителей, добавок. По результатам анализа литературы показана и обоснована необходимость построения хемометрических моделей на основе спектральных данных образцов лаков.

Во **второй главе** проведена информация об исследуемых объектах, методах исследования, используемых материалах, оборудовании, программного обеспечения.

Набор исследуемых объектов представляет собой образцы ЛКП автомобилей, отличающихся между собой маркой, производителем, годом выпуска. Многослойные частицы ЛКП были отобраны с металлических кузовов, а также с пластмассовых деталей (бамперы) автомобиля. В выборке представлены образцы ЛКП, формируемые как по заводским технологиям, так и кустарно выполненные покрытия. В общей сложности выборка состояла из 125 образцов.

Исследование образцов включало в себя несколько стадий: 1. Микроскопическое исследование и препарирование образцов проводилось с помощью микроскопов МБС–10 и Leica M165 в диапазоне увеличений 7...150 крат; 2. Исследование молекулярного состава материалов проводилось методом ИК–спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на поверенном Фурье спектрометре Nicolet iS5 с приставкой НПВО iD5. Запись спектров в диапазоне $4000...400\text{ см}^{-1}$; 3. Хемометрическое моделирование проводилось с помощью надстройки ChemometricsAdd–in для MicrosoftExcel MS. Для построения многомерных моделей использовали методы главных компонент (МГК) и проекции на латентные структуры–дискриминантный анализ (ПЛС–ДА), для предварительной обработки спектральных данных использовали метод мультипликативной коррекции сигнала (multiplicative scatter correction, MSC) и метод стандартного нормального изменения (standard normal variate, SNV)).

В третьей главе обсуждаются полученные результаты и приводятся морфологические и спектральные характеристики образцов.

ЛКП, сформированные на заводах–изготовителях, как правило, включают в себя 3–4 слоя: 1–2 грунтовочных слоя, слой базисной эмали и прозрачный лак. На рисунке 1 представлена микрофотография частицы заводского ЛКП автомобиля, включающего светло–серый грунтовочный слой, слой металлизированной базисной эмали серого цвета и прозрачный лак.

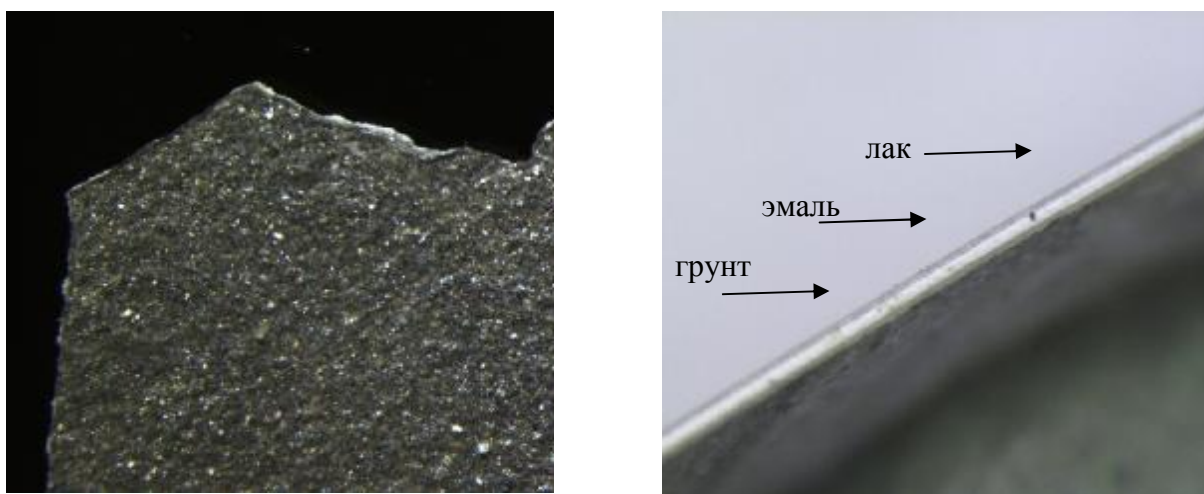


Рисунок 1 - Микрофотография лицевой стороны и среза с указанием слоев частицы ЛКП

При нанесении ремонтных, а также кустарно выполненных ЛКП, с учетом того, что в мастерских есть сложность соблюдения норм технических условий и технологических инструкций, толщина, чередование, количество, свойства отдельных слоёв не контролируются. Ремонтные ЛКП отличаются относительно большим количеством слоёв (как правило, больше 4–х), неравномерностью нанесения покрытия, слабой межслойной адгезией. На рисунке 2 представлена частица ремонтного ЛКП, включающего в себя 5 слоёв: грунтовочный слой серого цвета, 2 слоя базисной эмали красного цвета и 2 слоя прозрачного лака.

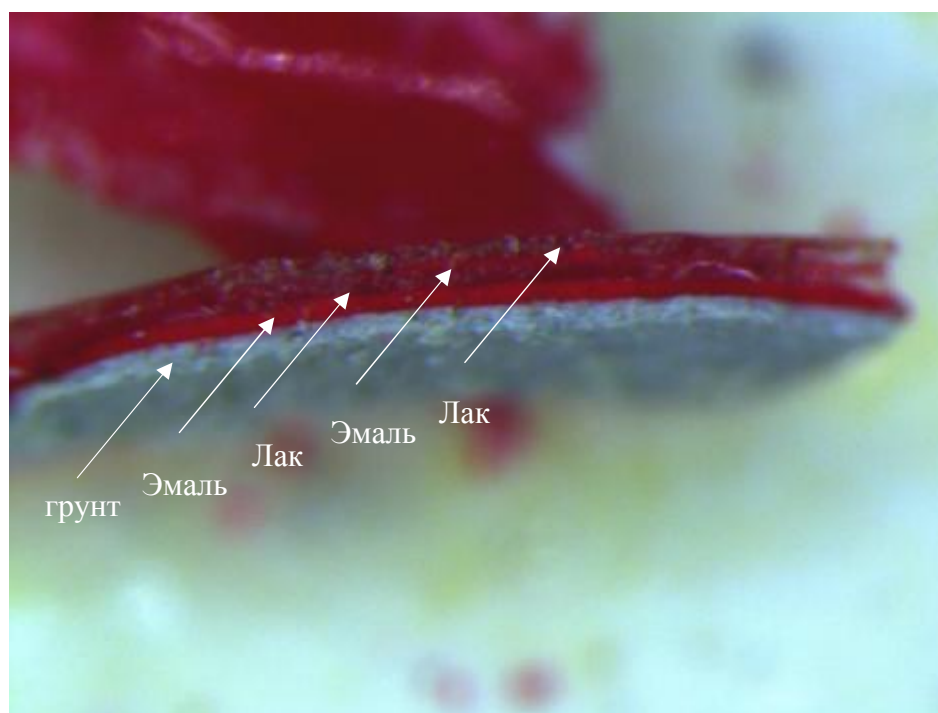


Рисунок 2 - Система слоев в ремонтном ЛКП автомобиля

В работе оценены основные отличия в ИК–спектрах НПВО заводских и ремонтных ЛКП автомобилей (Рис. 3, 4) и проведено отнесение основных полос поглощения модифицирующих добавок в составе лаков.

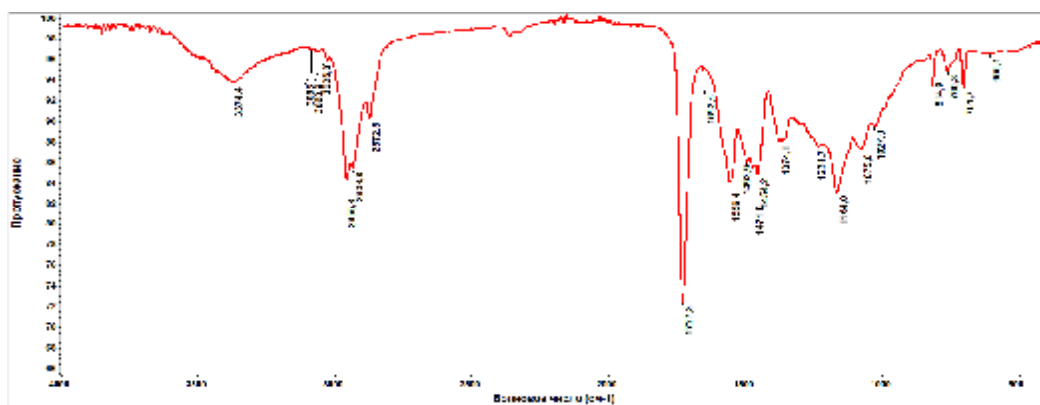


Рисунок 3 - ИК–спектр НПВО лакового слоя заводского ЛКП

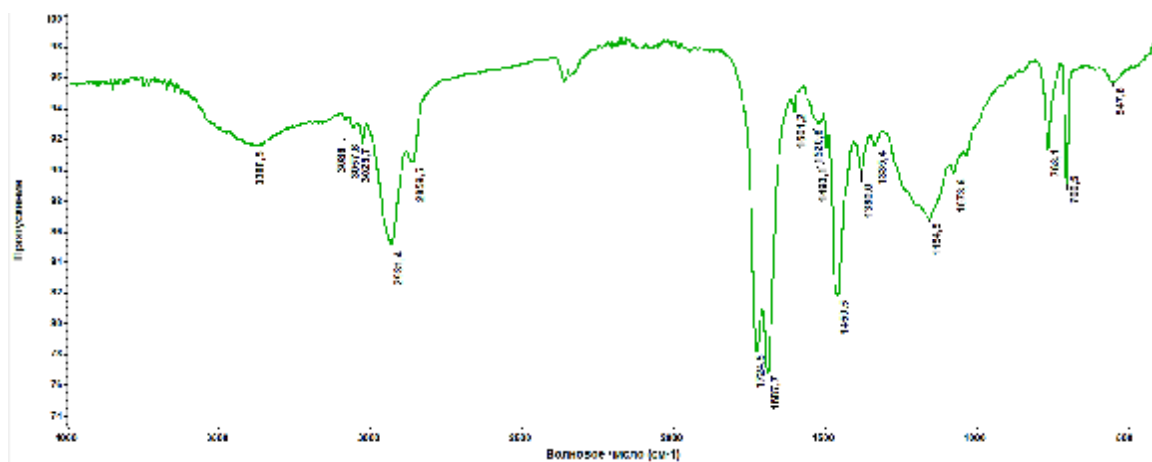


Рисунок 4 - ИК-спектр НПВО лакового слоя ремонтного ЛКП

В работе проведен МГК-анализ данных, результатом которого показали разделение выборки на два кластера, образцы с модифицирующей добавкой в виде меламин выделились в отдельную группу (Рис.5).

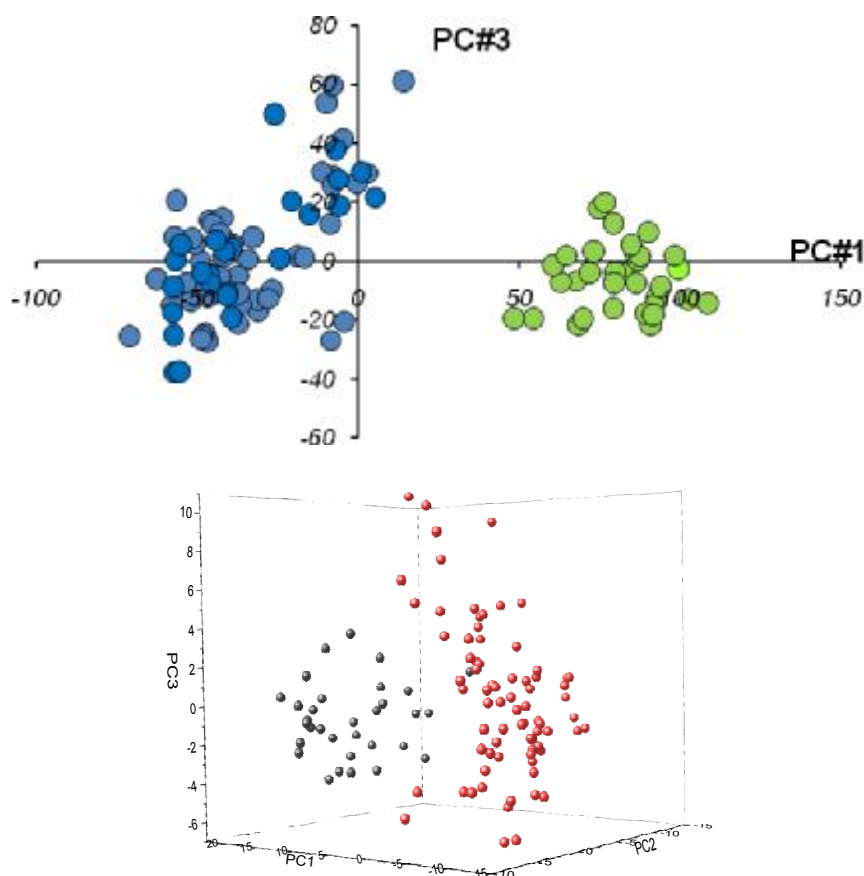


Рисунок 5 - График счетов, полученных при МГК-анализе ИК спектральных данных образцов лаков

При проведении МГК–анализа образцов первого кластера, образцы разделились в соответствии со структурой связующего вещества лака (Рис. 6).

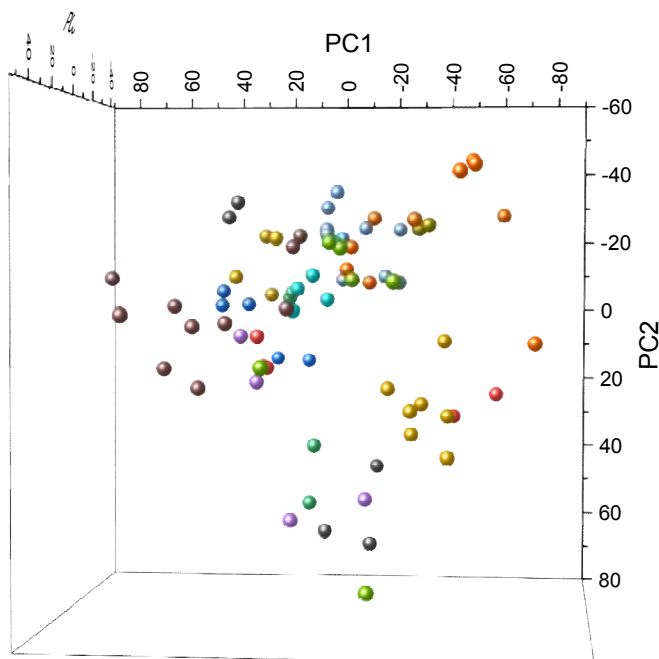


Рисунок 6 - Распределение образцов в 3D–пространстве ГК1–ГК2–ГК3

Анализ графиков счетов и нагрузок показал, что образцы полиэфир–меламиновых лаков в пространстве ГК1–ГК2–ГК3 кластеризуются по маркам автомобилей: Nissan, Volkswagen, Chevrolet, Lada и УАЗ (Рис. 7).

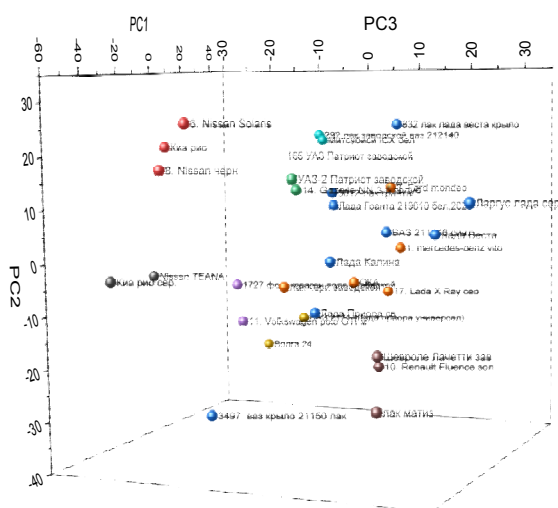


Рисунок 7 - Распределение образцов полиэфир–стирол–меламиновых лаков в 3D–пространстве ГК1–ГК2–ГК3

Классификация образцов лаков по виду модифицирующей добавки методом ПЛС–ДА показала высокий уровень корректной классификации (Табл. 1). Распределение образцов лаков в пространстве латентных компонент (ЛК) представлено на рисунке 8. Для валидации модели выборку образцов делили на обучающий и тестовый набор методом случайной выборки образца в соотношении 70 к 30%. Использование ПЛС–ДА считается перспективным для классификации образцов лаков автомобилей на основе спектральных данных, высокий уровень корректной классификации дает возможность использования данной модели при решении экспертных задач в отношении таких объектов, как ЛКМ и ЛКП.

Таблица 1 - Результаты моделирования классов лаков с различными модифицирующими добавками методом ПЛС–ДА на основе спектральных данных

Обучающий набор		Тестовый набор	
SEN, %	SPC, %	SEN, %	SPC, %
92	96	96	100

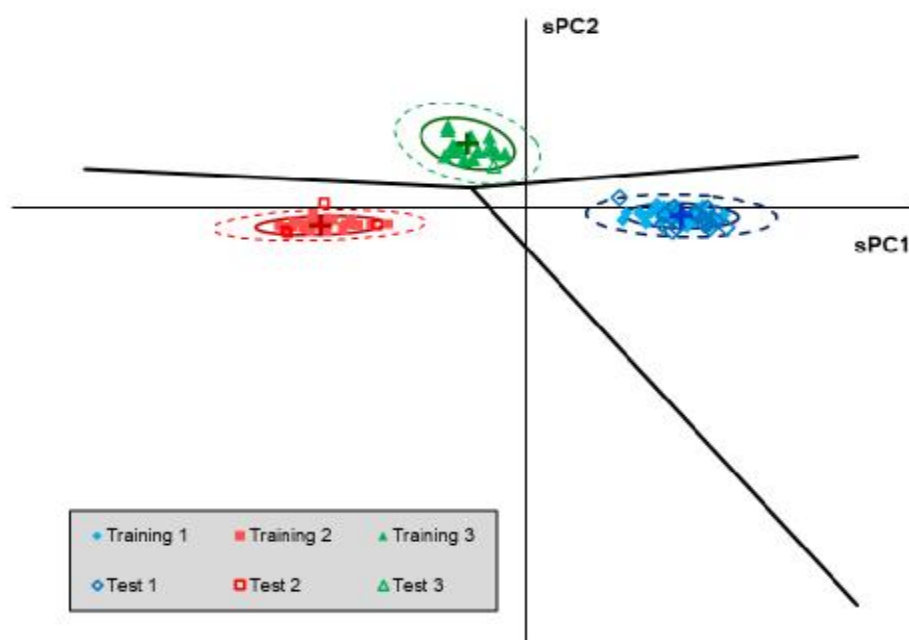


Рисунок 8 - Распределение образцов лаков в пространстве ЛК в соответствии с видом добавки

Заключение: Исследована возможность сочетания ИК–спектроскопии НПВО и хемометрической обработки данных (МГК и ПЛС–ДА) для решения экспертных задач классификации образцов защитно–декоративных лаков, входящих в состав лакокрасочных покрытий автомобилей; построены хемометрические модели на основе спектральных данных. Использование МГК позволяет выделить соответствующие классы лаков, МГК–модели позволили описать более 82% дисперсии свойств образцов; моделирование спектральных данных с помощью метода ПЛС–ДА показало высокий уровень корректной классификации образцов (чувствительность - более 92%, специфичность - более 96%). Высокий уровень классификации образцов позволяет в дальнейшем использовать построенные хемометрические модели в решении экспертных задач в отношении ЛКМ и ЛКП.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. de Oliveira A. G. G. et al. Infrared and Raman spectroscopy of automotive paints for forensic identification of natural weathering //Analytical methods. 2018. T. 10. №. 10. P. 1203–1212.
2. Liu G. L., Kazarian S. G. Recent advances and applications to cultural heritage using ATR–FTIR spectroscopy and ATR–FTIR spectroscopic imaging //Analyst. 2022. T. 147. №. 9. P. 1777–1797.
3. Grant B., Sauzier G., Lewis S. W. Discrimination of automotive window tint using ATR–FTIR spectroscopy and chemometrics //Forensic Science International. 2020. T. 313. P. 110338.
4. Duarte J. M. et al. Automotive paint analysis: How far has science advanced in the last ten years? // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2020. T. 132. P. 116061.
5. Ferreira K. B. et al. Evaluation of hyperspectral imaging visible/near infrared spectroscopy as a forensic tool for automotive paint distinction //Forensic Chemistry. 2017. T. 5. P. 46–52.
6. Liu G. L., Kazarian S. G. Recent advances and applications to cultural heritage using ATR–FTIR spectroscopy and ATR–FTIR spectroscopic imaging //Analyst. 2022. T. 147. №. 9. P. 1777–1797.
7. Blum M. M., John H. Historical perspective and modern applications of attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy (ATR–FTIR) //Drug testing and analysis. 2012. T. 4. №. 3–4. P.298–302.
8. Pomerantcev, A. Chemometrics in Excel / Pomerantcev, A. USA: John Wiley & Sons, Inc. 2014. 405 p.