

激光与光电子学进展

基于二维相关红外光谱鉴别鞋底材料

张景顺¹, 吕小宝², 蔡能斌³, 于奎栋^{2*}¹上海公安学院侦查系, 上海 200137;²上海市公安局物证鉴定中心, 上海 200083;³上海市现场物证重点实验室, 上海 200083

摘要 鞋底是犯罪现场容易提取到的微量物证,使用傅里叶变换红外光谱法结合统计分析对检验鉴别鞋底物证具有重要意义。选择5个主要材料为顺丁橡胶的鞋底样品进行鉴别研究,主要橡胶材料相同的鞋底,其原始光谱相似,难以有效区分,因此选取1800~650 cm⁻¹范围的指纹谱图进行二阶导数分析和二维相关光谱分析。实验结果表明:样品间二阶导数谱图差异不显著,而二维相关光谱中交叉峰的个数、位置和响应顺序存在差异,可以用来区分不同的鞋底样品。基于二维相关红外光谱可对鞋底物证进行完全鉴别,且二维相关光谱分析技术在法庭科学领域应用潜力巨大。

关键词 二维相关光谱分析; 傅里叶变换红外光谱; 橡胶鞋底; 检验鉴别

中图分类号 D918.93

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230501

Identification of Shoe-Sole Materials Based on Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy

Zhang Jingshun¹, Lü Xiaobao², Cai Nengbin³, Yu Kuidong^{2*}¹Investigation Department, Shanghai Police College, Shanghai 200137, China;²Material Evidence Identification Center of Shanghai Municipal Public Security Bureau, Shanghai 200083, China;³Shanghai Key Laboratory of Field Evidence, Shanghai 200083, China

Abstract Shoe soles leave trace evidence that can easily be extracted at crime scenes. The Fourier transform infrared spectroscopy, combined with statistical analysis, is highly significant for testing and identifying physical evidence from the sole. In this study, five sole samples that are primarily made of cis-butadiene rubber are selected for identification. The original spectra of the soles that the main materials are the same are identical and difficult to effectively distinguish; therefore, the fingerprint region spectra in the approximate range of 1800–650 cm⁻¹ are selected for the second-derivative analysis and two-dimensional correlation spectral analysis. The results show that the differences in the spectra of the second derivatives are not significant between samples, whereas the number, position, and response order of the cross peaks in the two-dimensional correlation spectra differ; this can be used to distinguish different sole samples. Therefore, using two-dimensional correlation infrared spectroscopy, shoe soles are useful for identifying physical evidence. Thus, two-dimensional correlation spectroscopy has great potential for application in the field of forensic science.

Key words two-dimensional correlation spectroscopy; Fourier transform infrared spectroscopy; rubber sole; test and identification

1 引言

因穿着需要,鞋底是犯罪现场中常见的一种微量物证。鞋底使用的材料主要是橡胶,但也包括聚氯乙烯、聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等。传统检验橡胶类微量物证的方法较多使用红外光谱法,特别是傅里

叶变换红外光谱仪,其具有光通量大、信噪比高等优点^[1]。但一般仅限于种属认定,即检验出鞋底主要使用的橡胶材料种类^[2]。制作鞋底的过程中,使用同一种橡胶制作的鞋底,由于制作工艺和流程不同,如增加滑石粉、白炭黑或碳酸钙等填料来改良性能,不同鞋底的红外光谱图都具有差异。

收稿日期: 2023-01-12; 修回日期: 2023-02-20; 录用日期: 2023-03-07; 网络首发日期: 2023-03-17

通信作者: *313161344@qq.com

二维相关光谱的基本概念由 Noda 于 1986 年提出,在 1993 年扩展为广义二维相关光谱,并推广应用至各领域^[3]。其原理是将外部的微小扰动因素(温度、浓度、pH 值、反应时间、辐射剂量)作用在样品上,使之在光谱数据上产生动态变化,然后对这种变化进行数学上的相关分析,进而得到二维相关光谱。二维相关光谱在环境、医疗、食品等与日常生活密切相关的领域的应用不断拓展,在各个科学领域也取得了新的发展和应用,使用二维相关光谱技术进行的各种研究,为深入开发各种材料和系统的应用开辟出一条新的路径^[4]。Xu 等^[5]利用二维相关红外光谱在自动峰位表现出的显著差异,来鉴别松花粉和香蒲花粉中掺杂的蜂花粉。Ma 等^[6]使用二维相关红外光谱快速区分 3 种鸡翅木。在国内法庭科学领域,一维红外光谱及其化学计量学方法的使用与研究较多,还未见二维相关红外光谱用于鞋底材料的检验鉴定。

本文基于二维相关红外光谱的分析方法,将温度作为外部扰动因素,研究各组分基团分子振动行为的差异。所提方法优势在于放大样品中各官能团之间的相互作用,简化复杂光谱的重叠峰,提高光谱的分辨率^[7]。通过对比主要使用材料都为顺丁橡胶的不同鞋底的二维相关光谱,探究二维相关红外光谱在检验鉴定鞋底材料的可行性,为进一步区别鞋底材料提供一种新思路。

2 实验部分

2.1 实验设备与测试条件

红外光谱仪为美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet iZ10 型傅里叶变换红外光谱仪,配有金刚石材料的衰减全反射(ATR)附件,为单次反射晶体。光谱采集范围为 4000~650 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。采用德国 IKA 公司生产的 C-MAG 加热仪,样品温度范围为 50~100 $^{\circ}\text{C}$,每隔 10 $^{\circ}\text{C}$ 采集一次红外光谱。

2.2 实验样品

主要制作材料为顺丁橡胶的运动鞋底,取边长为 3 mm 的小块。a 样品为作训鞋、b 样品为 Adidas Response Boost、c 样品为 New Balance ML878、d 样品为 New Balance MRL247、e 样品为 New Balance 520。

2.3 光谱预处理

使用 Origin 软件进行基线校正、多项式最小二乘拟合求导法(Savitsky-Golay 法)平滑(2 次多项式,5 点窗口平滑)、纵坐标归一化光谱预处理,并计算二阶导数。使用 R 软件中 corr2D 包^[8]对原始的动态光谱进行二维相关光谱计算。

3 分析与讨论

3.1 红外光谱特征分析

在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下所有样品的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知,5 个鞋底样品原始光谱的红外吸收峰位置非常相似。表 1 分析了鞋底样品的吸收峰振动频率归

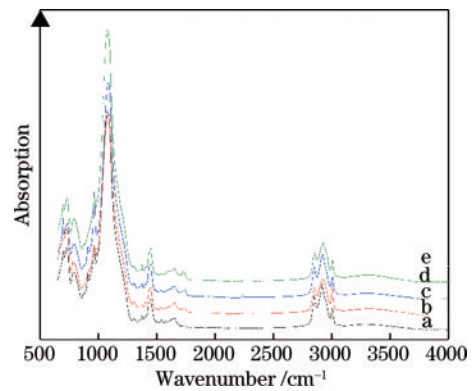


图 1 鞋底样品红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of sole samples

表 1 鞋底样品红外吸收峰分析

Table 1 Analysis of infrared absorption peaks of sole samples

Wavenumber / cm^{-1}	Functional group	Vibration mode
3005	C=C—H	Stretching vibration
2920, 2850	C—H(—CH, CH ₂ —)	Stretching vibration
1655	C=C	Stretching vibration
1450	=C—CH ₂	Bending vibration
1083	Si—O	
964, 730	C=C—H(1, 4-addition)	Bending vibration
700	Si—O	

属, 1655 cm^{-1} 为 C=C 双键的伸缩振动, 964 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 是 =CH 面外变角振动和 CH₂ 面内摇摆振动的叠加, 这都是顺丁橡胶的特征谱带^[9]。1083 cm^{-1} 处 Si—O 的振动是最强峰, 由橡胶中的硅酸盐补强剂产生。因此, 鞋底样品的红外光谱图符合顺丁橡胶的红外光谱特征。

3.2 二阶导数红外光谱分析

主要制作材料相同的鞋底, 其原始光谱差异不大, 而二阶导数光谱可以放大某些不显著的差异, 以此来提高分辨率。为了保留光谱信息的最大差异性, 尽可能剔除干扰波段, 选取 1800~650 cm^{-1} 范围的红外光谱, 采用 Savitsky-Golay 法, 以 2 次多项式, 20 点窗口平滑为参数, 拟合二阶导数, 图 2 为样品的二阶导数谱

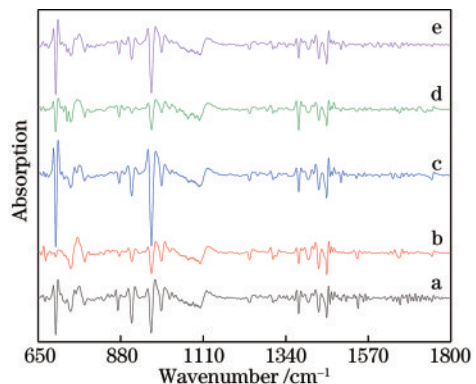


图 2 鞋底样品二阶导数光谱

Fig. 2 Second derivatives spectra of sole samples

图。对比 5 个样品的二阶导数谱图,较为显著的差异只有 b 样品在 700 cm^{-1} 处缺少吸收峰,因此使用二阶导数的方法难以准确鉴别主要制作材料相同的鞋底。

3.3 二维相关红外光谱分析

红外光谱受温度扰动后光谱强度会发生变化,从

而获得更多的动态结构信息^[10]。选取 $1800\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的指纹谱图进行二维相关光谱计算,结果如图 3~图 7 所示,一维红外光谱中没有明显区别,但在二维相关红外光谱上却呈现显著差异。

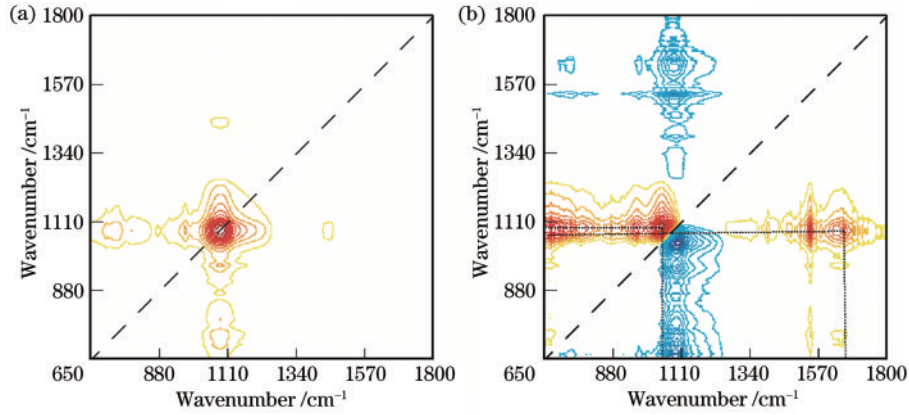


图 3 样品 a 二维相关红外光谱。(a) 同步谱;(b) 异步谱

Fig. 3 2D correlation infrared spectra of sample a. (a) Synchronous spectrum; (b) asynchronous spectrum

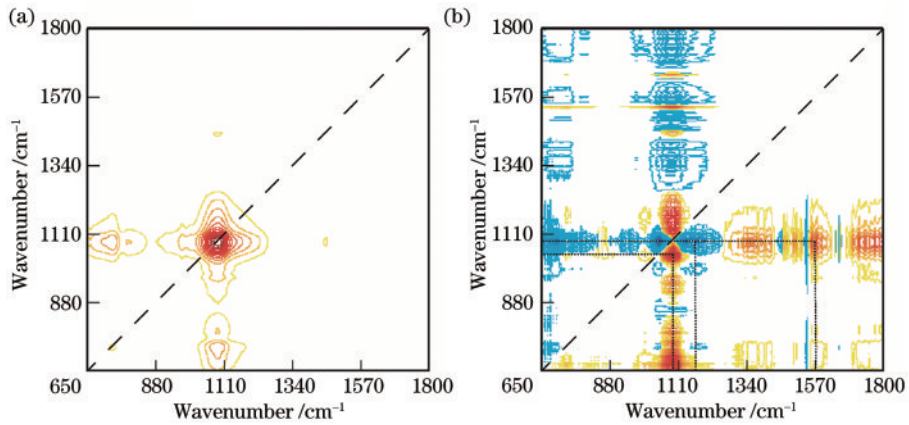


图 4 样品 b 二维相关红外光谱。(a) 同步谱;(b) 异步谱

Fig. 4 2D correlation infrared spectra of sample b. (a) Synchronous spectrum; (b) asynchronous spectrum

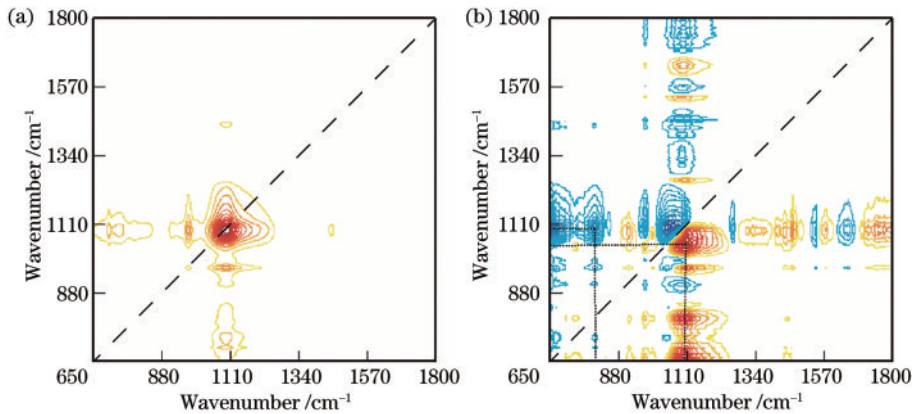


图 5 样品 c 二维相关红外光谱。(a) 同步谱;(b) 异步谱

Fig. 5 2D correlation infrared spectra of sample c. (a) Synchronous spectrum; (b) asynchronous spectrum

二维相关光谱同步谱图呈现了 (ν_1, ν_2) 处光谱强度的同步变化,其关于对角线方向对称,对角线上的相

关峰称为自动峰,在同步谱中,自动峰的强度始终为正,表示对应波数下光谱强度动态波动的程度。自动

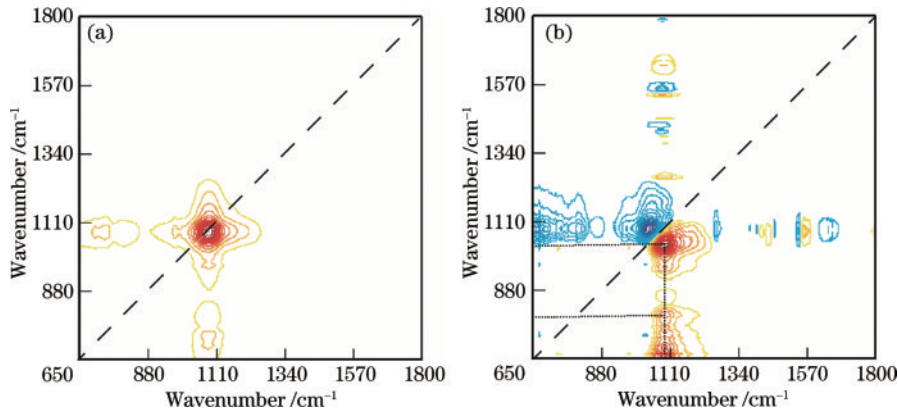


图 6 样品 d 二维相关红外光谱。(a)同步谱;(b)异步谱

Fig. 6 2D correlation infrared spectra of sample d. (a) Synchronous spectrum; (b) asynchronous spectrum

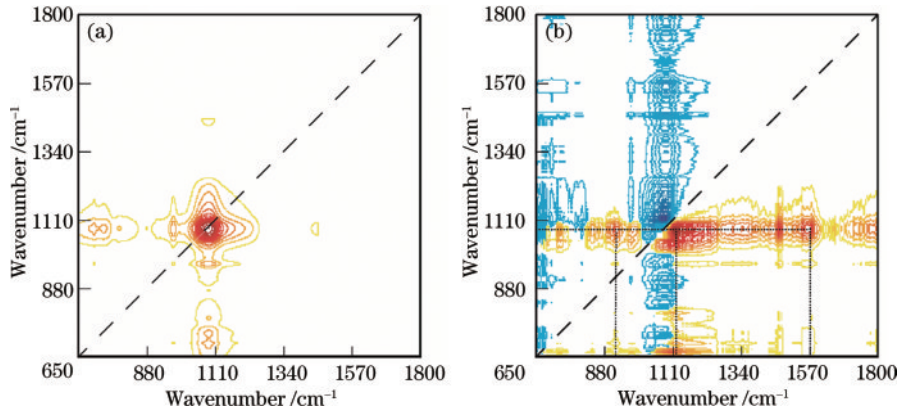


图 7 样品 e 二维相关红外光谱。(a)同步谱;(b)异步谱

Fig. 7 2D correlation infrared spectra of sample e. (a) Synchronous spectrum; (b) asynchronous spectrum

峰越强,说明此处化学基团对温度的热微扰越敏感^[11]。异步谱图展示了在 (v_1, v_2) 处光谱强度的异步变化(加快或延迟),异步谱图沿对角线反对称,不在对角线上的峰称为交叉峰,异步谱图中只有交叉峰,无自动峰。异步谱图的交叉峰可正可负,利用同步谱图和异步谱图的交叉峰,能够判断波数在外扰过程中的变化顺序^[12]。若 (v_1, v_2) 在同步和异步谱图的交叉峰符号一致(都为正或负),则 $v_1 \rightarrow v_2$;若 (v_1, v_2) 在同步和异步谱图的交叉峰符号不一致(一个为正而另一个为负),则 $v_2 \rightarrow v_1$ 。样品二维相关同步谱图中都是正相关峰,因此异步谱图中交叉峰的正负即代表波数的变化顺序。

图 3 为 a 样品二维相关光谱图。在同步谱图中,1083 cm^{-1} 处自动峰最强;在异步谱图中,(1041 cm^{-1} , 1092 cm^{-1})处和(1656 cm^{-1} , 1078 cm^{-1})处的交叉峰最强,且都为正相关峰。表 2 为同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果,结合解谱规则,得出 1656 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1041 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1078 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1092 cm^{-1} 的变化次序。表 2 中,+代表对应的横轴波数先于纵轴波数变化,而-则是对应的横轴波数后于纵轴波数变化。

图 4 为样品 b 二维相关光谱图。在同步谱图中,也是 1083 cm^{-1} 处自动峰最强;在异步谱图中,(1088 cm^{-1} , 1037 cm^{-1})处交叉峰为正相关峰,(1166 cm^{-1} , 1081 cm^{-1})

表 2 样品 a 同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果

Vertical axis	Horizontal axis			
	1041	1078	1092	1656
1041				
1078	+			
1092	+	+		
1656	-	-	-	

处交叉峰为负相关峰,(1568 cm^{-1} , 1081 cm^{-1})处的交叉峰为正相关峰。表 3 为同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果,结合解谱规则,得出 1568 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1081 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1088 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1166 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1037 cm^{-1} 的变化次序。

图 5 为 c 样品二维相关光谱图。在同步谱图中,也是 1083 cm^{-1} 处自动峰最强;在异步谱图中,(795 cm^{-1} , 1092 cm^{-1})处交叉峰为负相关峰,(1102 cm^{-1} , 650 cm^{-1})和(1102 cm^{-1} , 1039 cm^{-1})处的交叉峰为正相关峰。表 4 为同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果,结合解谱规则,得出 1102 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1092 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 1039 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 795 $\text{cm}^{-1} \rightarrow$ 650 cm^{-1} 的变化次序。

图 6 为 d 样品二维相关光谱图。在同步谱图中,1083 cm^{-1} 处自动峰最强;在异步谱图中,(1088 cm^{-1} ,

表 3 样品 b 同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果

Table 3 Cross-peak analysis results of synchronous and asynchronous spectra of sample b unit: cm⁻¹

Vertical axis	Horizontal axis				
	1037	1081	1088	1166	1568
1037					
1081	—				
1088	—	+			
1166	—	+	+		
1568	—	—	—	—	

表 4 样品 c 同步谱和异步谱交叉峰分析结果

Table 4 Cross-peak analysis results of synchronous and asynchronous spectra of sample c unit: cm⁻¹

Vertical axis	Horizontal axis				
	650	795	1039	1092	1102
650					
795	—				
1039	—	—			
1092	—	—	—		
1102	—	—	—	—	

1033 cm⁻¹)处、(1088 cm⁻¹, 663 cm⁻¹)处和(1088 cm⁻¹, 793 cm⁻¹)的交叉峰都为正相关峰。表 5 为交叉峰的分析结果,结合解谱规则,得出 1088 cm⁻¹→1033 cm⁻¹→793 cm⁻¹→663 cm⁻¹的变化次序。

表 5 样品 d 同步谱和异步谱交叉峰分析结果

Table 5 Cross-peak analysis results of synchronous and asynchronous spectra of sample d unit: cm⁻¹

Vertical axis	Horizontal axis			
	663	793	1033	1088
663				
793	—			
1033	—	—		
1088	—	—	—	

图 7 为 e 样品二维相关光谱图。在同步谱图中, 1083 cm⁻¹处自动峰最强;在异步谱图中,(915 cm⁻¹, 1068 cm⁻¹)处、(1118 cm⁻¹, 1068 cm⁻¹)处和(1571 cm⁻¹, 1068 cm⁻¹)处的交叉峰都为正相关峰。表 6 为交叉峰的分析结果,结合解谱规则,得出 1571 cm⁻¹→

表 6 样品 e 同步谱图和异步谱图交叉峰分析结果

Table 6 Cross-peak analysis results of synchronous and asynchronous spectra of sample e unit: cm⁻¹

Vertical axis	Horizontal axis			
	915	1068	1118	1571
915				
1068	+			
1118	+	—		
1571	—	—	—	

915 cm⁻¹→1118 cm⁻¹→1068 cm⁻¹的变化次序。

4 结 论

运用傅里叶变换红外光谱结合二阶导数分析及二维相关光谱分析,对主要材料相同的鞋底进行鉴别研究。结果显示,原始光谱的几个吸收峰呈现顺丁橡胶的红外光谱特征。在 1800~650 cm⁻¹范围内的二阶导数红外光谱中,不同鞋底的吸收峰不存在明显差异。而在二维相关光谱分析中,分析同步谱图和异步谱图的交叉峰符号,能够判断样品在外扰过程中的波数变化顺序明显不同。研究结果表明,运用傅里叶变换红外光谱结合二维相关光谱分析可以有效鉴别主要材料相同的鞋底样品,二维相关光谱技术在分析法庭科学的光谱数据中具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 刘高平, 曲超, 张思琪. 傅里叶变换光谱仪非线性光程差分析与校正[J]. 光学学报, 2022, 42(8): 0830001. Liu G P, Qu C, Zhang S Q. Analysis and correction of nonlinear optical path difference of Fourier transform spectrometer[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(8): 0830001.
- [2] 张景顺, 姜红, 马泉, 等. 旅游鞋鞋底物证的衰减全反射傅里叶变换红外光谱和扫描电镜/能谱联合检验研究[J]. 分析科学学报, 2020, 36(4): 541-546. Zhang J S, Jiang H, Ma X, et al. Joint testing of the physical evidence of sneaker soles by ATR-FTIR and SEM/EDS[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(4): 541-546.
- [3] Noda I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1993, 47(9): 1329-1336.
- [4] Park Y, Jin S L, Noda I, et al. Emerging developments in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1217: 128405.
- [5] Xu X L, Zheng Y Z, Chen X C, et al. Identification of cattail pollen, pine pollen and bee pollen by Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation infrared spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1167: 78-81.
- [6] Ma F, Huang A M. Rapid identification and quantification three chicken-wing woods of *Millettia leucantha*, *Millettia laurentii* and *Cassia siamea* by FT-IR and 2DCOS-IR[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1166: 164-168.
- [7] 杨卫梅, 刘刚, 林浩坚, 等. 自然老化谷类种子的二维红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(10): 3041-3047. Yang W M, Liu G, Lin H J, et al. Discrimination of grain seeds of natural aging by two-dimensional infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(10): 3041-3047.
- [8] Geitner R, Fritsch R, Popp J, et al. corr2D: implementation of two-dimensional correlation analysis in

- R[J]. *Journal of Statistical Software*, 2019, 90(3): 1 - 33.
- [9] 冯计民. 红外光谱在微量物证分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 428-429.
Feng J M. Application of infrared spectrum in the analysis of trace material evidence[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 428-429.
- [10] 刘杰, 刘刚, 李姝洁, 等. 人工老化小麦种子的红外光谱鉴别[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(8): 0830002
Liu J, Liu G, Li S J, et al. Infrared spectroscopy identification of artificially aging wheat seeds[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(8): 0830002.
- [11] 于海超, 刘刚, 欧全宏, 等. 月季花叶片的二维相关红外光谱研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 053003.
Yu H C, Liu G, Ou Q H, et al. Study on Chinese rose leaves by two-dimensional correlation infrared spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 053003.
- [12] 侯磊, 武培怡. 二维相关红外光谱分析技术在高分子表征中的应用[J]. *高分子学报*, 2022, 53(5): 522-538.
Hou L, Wu P Y. Applications of two-dimensional correlation infrared spectroscopy in the characterization of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(5): 522-538.