

X 射线荧光光谱法检验橡胶鞋底的研究

姜 红¹, 范 焯², 王嘉庚³, 陈煜太¹, 郭 鹏⁴, 满 吉⁵, 杨敏男¹, 钟 宇¹

(1. 中国人民公安大学 刑事科学技术学院, 北京 100038; 2. 广州市公安局白云区分局, 广东 广州 510420; 3. 北京市公安局丰台分局刑侦支队, 北京 100071; 4. 天津市公安刑事侦查局, 天津 300193; 5. 北京华仪宏盛技术有限公司, 北京 100123)

摘要: 建立一种简便快速、灵敏准确、无损的检验橡胶鞋底物证的分析方法, 为侦查破案提供线索、指明方向, 为证实犯罪提供科学的依据。利用能量色散型 X 射线荧光光谱仪, 电压为 45 kV, 电流为 40 μ A, 功率为 1.8 kW, 样品量为 1.5 cm \times 1.5 cm, 测试时间 60 s。对不同品牌、不同种类的 40 个橡胶鞋底样品中的无机元素进行定性和半定量分析, 并考查了该方法的重现性。依据样品中所含元素的种类及含量的不同, 可以对不同品牌、同一品牌不同种类的橡胶鞋底样品进行区分。同时, 利用 SPSS 聚类分析-重心法作为类间定义距离, 对橡胶鞋底样品进行分类, 样品的聚类效果很好。试验结果表明: 利用该方法检验橡胶鞋底样品简便快速、结果准确可靠、重现性好、无需制样且无损检材, 可用于公安机关实际办案。

关键词: X 射线荧光光谱法; 橡胶鞋底; 元素种类; 元素含量; 聚类分析; 区分
中图分类号: O657.34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.1023002

Study on the test of rubber soles by X-Ray fluorescent spectrum

Jiang Hong¹, Fan Ye², Wang Jiageng³, Chen Yutai¹, Guo Peng⁴, Man Ji⁵, Yang Minnan¹, Zhong Yu¹

(1. School of Forensic Science, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Baiyun District Branch of Guangzhou Municipal Public Security Bureau, Guangzhou 510420, China; 3. Criminal Investigation Detachment, Fengtai District Branch of Beijing Municipal Public Security Bureau, Beijing 100071, China; 4. Criminal Investigation Bureau of Public Security of Tianjin, Tianjin 300193, China; 5. Beijing Huayi Hongsheng Technology Limited Company, Beijing 100123, China)

Abstract: A convenient and rapid, sensitive and accurate, and non-destructive method was established to analyze rubber sole. It provides clues, indicates investigation direction for the detection, and provides the scientific basis for proving the crime. Rubber sole samples was tested by using X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) to provide scientific basis for verifying crime. The test parameters were set as the following: voltage was 45 kV, test current was 40 μ A, power was 1.8 kW, the size of sample was 1.5 cm \times 1.5 cm, and testing time was set as 60 s. The qualitative and semi-quantitative analysis of inorganic elements in 40 different rubber sole samples of different brands and different types was carried out, and the reproducibility of the method was examined. At the same time, the rubber sole samples were classified using SPSS clustering analysis-center of gravity method as definition of distance between the classes. Consequently, the method has the characteristics of accurate and reliable result, good reproducibility, no need for sample preparation and non-destructive testing. It can be used for public security organs to resolve the cases.

收稿日期: 2017-02-10; 修订日期: 2017-03-20

作者简介: 姜红(1963-), 女, 教授, 硕士, 主要从事微量物证分析方面的研究。Email: jiangh2001@163.com

Key words: X-Ray fluorescent spectrum; rubber sole; element composition; element content; clustering analysis; discrimination

0 引言

橡胶是法庭科学实验室研究的重要课题之一,通过对橡胶物证的检验,可以为侦查破案提供线索、指明方向,为证实犯罪和提起诉讼提供科学的依据^[1]。目前,检验橡胶物证的方法主要有:拉曼光谱法^[2]、红外光谱法^[3]、气相色谱/质谱法、扫描电镜-X 射线能谱法等^[4-5]。X 射线荧光光谱法(XRF)因其灵敏度高、分析元素范围宽、分析精密度高、分析速度快,目前,已在许多领域以及法庭科学中得到广泛的应用^[6-14]。橡胶鞋底是在各类案件现场中经常能提取到的物证之一,试验中利用能量色散型 X 射线荧光光谱仪,对收集到的不同品牌、不同种类的 40 个橡胶鞋底样品中的无机元素进行了定性和半定量分析,取得了较为满意的实验结果。

橡胶主要分为天然橡胶和合成橡胶两大类,天然

橡胶是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,分子式是(C₅H₈)_n。合成橡胶是由不同单体,在引发剂作用下,经聚合而成的品种多样的高分子化合物。橡胶制品在生产加工过程中,为了提高其使用性能,降低成本,会根据需要添加一些助剂。比如硫化剂、促进剂、防老剂、补强填充剂、软化增塑剂、着色剂和发泡剂等。这些组分在产品中会起到不同的作用,它们所处的状态及含量不同,检验它们的方法也不相同。由于它们各具特性,因此为检测提供了依据。

1 试验部分

1.1 试验仪器

X-Met 7500 XRF 能量色散型分析仪(英国牛津公司),电压电流:45 kV~40 μA,功率 1.8 kW。

1.2 试验样品

不同品牌、不同种类的橡胶鞋底 40 个(见表 1)。

表 1 橡胶鞋底样品表

Tab.1 Rubber soling samples

Number	Name and variety of sample	Number	Name and variety of sample
1	Ao okang lady's leather shoes	21	361° man's basketball shoes
2	Yong liang man's leather shoes	22	Nike man's basketball shoes
3	Nike lady's casual shoes	23	Unknown man's leather shoes
4	Uknown man's running shoes	24	Ao kang lady's leather shoes
5	Cartelo man's leather shoes	25	Yang da man's casual shoes
6	Louis man's leather shoes	26	Nike man's casual shoes
7	Yong liang man's special shoes	27	361° man's casual shoes
8	Plover man's leather shoes	28	Nike man's slippers
9	Ga man's military shoes	29	Ying yue gu man's leather shoes
10	Camel man's leather shoes	30	Mistral man's casual shoes
11	Shen ta lady's casual shoes	31	Puma man's casual shoes
12	Jrv nali man's leather shoes	32	Senda man's casual shoes
13	Daphen lady's leather shoes	33	Nike man's football shoes
14	Police shoes delivered by PPSUC a	34	Niu ai ke man's leather shoes
15	Daphne lady's leather shoes	35	Ao kang man's leather shoes a
16	Z·Suo man's casual shoes	36	Ao kang man's leather shoes b
17	Hui li man's basketball shoes	37	Adidas man's casual shoes
18	Li ning man's basketball shoes	38	Police shoes delivered by PPSUC b
19	An ta man's basketball shoes	39	Police shoes delivered by PPSUC c
20	Olunpo man's leather shoes	40	Police shoes delivered by PPSUC d

注:a、b、c、d 分别为不同批次的鞋底样品。

1.3 试验方法

用手术刀将 40 个橡胶鞋底样品,分别裁成面积约为 1.5 cm×1.5 cm 的方块,放在采样口下,采集样品数据。应用 IBM SPSS statistics 19.0 软件对试验数据进行分析。

2 试验结果

2.1 重现性试验

为考察该方法的可靠性以及样本的均匀性。随机选取 2# 样品“Yong liang”男士皮鞋样品,在上述试验条件下,重复测定 5 次,每次测定时间为 60 s,计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。

2.2 利用 XRF 检验橡胶鞋底样品

在上述试验条件下,分别对 40 个橡胶鞋底样品进行测试,每个样本平行测定 3 次,取其平均值,每次测定时间为 60 s。

2.3 同一品牌的不同种类橡胶鞋底的研究

选取同一品牌“Nike”不同种类的 5 个橡胶鞋底样品进行研究。样品分别为 3# 女式休闲鞋、22# 男式篮球鞋、26# 男式跑鞋、28# 男式拖鞋、33# 男式足球鞋,进行分析测定。

3 结果与讨论

3.1 试验方法的可行性分析

为了验证橡胶鞋底样品的均匀性以及实验过程中的重复性,对 2# 样品“Yong liang”男士皮鞋鞋底样品,进行了 5 次重复性试验。通过计算发现,对不同元素检验结果的相对标准偏差均小于 5%(试验结果见表 2)。试验结果表明:利用 X 射线荧光光谱法检验橡胶鞋底样品的重现性很好、结果准确可靠,可以利用该方法对橡胶鞋底样品进行分析检验。

表 2 2# 橡胶鞋底样品重现性试验结果(单位:mg·kg⁻¹)

Tab.2 Reproducibility test results of 2# rubber soling samples(Unit:mg·kg⁻¹)

Time	Ca	Zn	Fe	Sb	Cu	Pb
1	2 288	18 355	641	286	40	90
2	2 289	18 356	643	287	43	89
3	2 290	18 355	642	283	41	92
4	2 291	18 352	639	284	39	91
5	2 287	18 357	640	285	42	93
Mean	2 289	18 355	641	285	41	91
SD	1.581 1	1.870 8	1.581 1	1.581 1	1.581 1	1.581 1
RSD	0.069 1%	0.010 2%	0.246 7%	0.554 8%	3.856 4%	1.737 5%

3.2 不同品牌同一种类橡胶鞋底的分析

对不同品牌、不同种类的 40 个橡胶鞋底样品进行分析检测发现,每个样品含有的元素种类及含量是有区别的,最多的含有 7 种元素,最少的含有 3 种元素。

根据含有元素个数的不同,可以将 40 个样品分为 5 组:第 1 组,含 3 个元素,样品编号为 7;第 2 组,含 4 个元素,样品编号为 6、12、17、29、32、33;第 3 组,含 5 个元素,样品编号为 1、3、4、14、16、18、19、20、21、22、25、27、31、35、36、37、39、40;第 4 组,含 6 个元素,样品编号为 2、8、11、26、28;第 5 组,含 7 个元

素,样品编号为 5、9、10、13、15、23、24、30、34、38。

第 5 组 10 个橡胶鞋底样品检测结果(其他几组样品检测数据略),见表 3。

对于同一组的样品可以根据元素的相对含量比值进一步加以区分。如对于第 5 组的 10 个样品,可以根据 Ca/Zn 的比值进行区分,见表 4。

这 10 个样品的 Ca/Zn 的比值是有区别的,但是 5# 和 34# 样品,9# 和 23# 样品,10# 和 38# 样品,他们的比值差别也不大。因此可以计算 Ca/Fe 的比值,继续进行区分。其他组的样品也可以按照这个思路进行区分,进而到区分的目的。

表 3 第 5 组 10 个样品的 XRF 分析结果(单位:mg·kg⁻¹)

Tab.3 Results of 10 in 5th rubber soling samples analyzed by XRF(Unit:mg·kg⁻¹)

No.	Ca	Zn	Fe	Sb	Cu	Ti	Pb
5	15 843	19 726	801	55	71	23	34
9	35 250	26 219	1 150	56	162	126	40
10	20 623	7 526	760	52	61	369	39
13	37 431	514	578	45	45	3 179	267
15	40 775	276	2 074	276	104	8 813	2 025
23	21 984	14 219	1 040	59	50	481	26
24	53 356	12 036	4 959	37	37	1 431	3 026
30	69 379	696	522	32	87	1 292	97
34	20 697	20 436	3 473	40	129	299	54
38	33 478	11 775	1 113	74	52	40	39

表 4 第 5 组样品 Ca/Zn 与 Ca/Fe 比值

Tab.4 Ratio of Ca to Zn and Ca to Fe of the 5th samples

No.	5	9	10	13	15	23	24	30	34	38
Ca/Zn	0.80	1.34	2.74	72.82	147.74	1.55	4.43	99.68	1.01	2.84
Ca/Fe	19.78	30.65	27.14	64.76	19.66	21.14	10.76	132.91	5.96	30.08

3.3 同一品牌的不同种类橡胶鞋底分析

Nike 品牌 5 个鞋底样品测定结果,见表 5。

表 5 Nike 男鞋的试验结果(单位:mg·kg⁻¹)

Tab.5 Results of tesing Nike shoes for male (Unit:mg·kg⁻¹)

No.	Ca	Zn	Fe	Sb	Cu	Ti
3	515	12 376	-	53	60	22 014
22	2 285	13 320	-	67	72	2 074
26	16 205	18 118	545	39	201	8 462
28	15 973	9 989	662	81	196	35 073
33	2 934	12 201	-	68	-	1 365

从表 5 可以分析发现:5 个样品中均不含铅(Pb)元素,其分别属于不同的组别。33# 样品只含 4 种元素,属于第 2 组;3# 和 22# 样品均含有 5 种元素,属于第 3 组;而且 3# 和 22# 样品相比,3# 样品钛(Ti)元素的含量高,钙(Ca)元素的含量低,而 22# 样品中钛(Ti)元素的含量低,钙(Ca)元素的含量高,据此可以将二者区分开。26# 和 28# 样品均含 6 种元素,属于第 4 组;其中 26# 样品的锌(Zn)元素含量比较高,钛(Ti)元

素含量低,而 28# 样品的钛(Ti)元素含量高,锌(Zn)元素含量比较低,因此,也可以将二者区分开。上述分析说明,同一品牌、不同种类的鞋底样品,也是有区别的,利用 X 射线荧光光谱法是可以进行区分的。

3.4 SPSS 聚类分析

采用重心法作为类间定义距离(SPSS 软件中称为质心法)。

重心法的原理:定义类与类之间的距离时,以体现每类包含的样品个数。重心法定义两类之间的距离,设 G_p 和 G_q 的重心(该类样品的均值)分别是 \bar{X}_p 和 \bar{X}_q (注意一般它们是 p 维矢量),则 G_p 和 G_q 之间的距离是 $D_{pq}=d_{X_p, X_q}$ 。

设聚类到某一步, G_p 和 G_q 分别有样品 n_p, n_q 个,将 G_p 和 G_q 合并为 G_r ,则 G_r 内样品个数为 $n_r=n_p+n_q$,它的重心是 $\bar{X}_r=(1/n_r)(n_p\bar{X}_p+n_q\bar{X}_q)$,某一类 G_k 的重心是 \bar{X}_k ,它与新类 G_r 的距离(如果最初样品之间的距离采用欧几里得距离)为:

$$D_{kr}^2 = d_{X_k, X_r}^2 = (X_k - X_r)'(X_k - X_r) = [\bar{X}_k - (1/n_r)(n_p\bar{X}_p + n_q\bar{X}_q)][\bar{X}_k - (1/n_r)(n_p\bar{X}_p + n_q\bar{X}_q)] = \bar{X}_k'X_k - 2(n_p/n_r)\bar{X}_k'\bar{X}_p - 2(n_q/n_r)\bar{X}_k'\bar{X}_q +$$

$$(1/n_r^2)(n_p^2 \bar{X}_k' \bar{X}_k + 2n_p n_q \bar{X}_p' \bar{X}_q + n_q^2 \bar{X}_q' \bar{X}_q) \quad (1)$$

利用 $\bar{X}_k' \bar{X}_k = (1/n_r)(n_p \bar{X}_k \bar{X}_k + n_q \bar{X}_k' \bar{X}_k)$ 代入上式得:

$$\begin{aligned} D_{kr}^2 &= (n_p/n_r)(\bar{X}_k' \bar{X}_k - 2\bar{X}_p' \bar{X}_q + \bar{X}_p' \bar{X}_p + \bar{X}_q' \bar{X}_q) + \\ & (n_q/n_r)(\bar{X}_k' \bar{X}_k - 2\bar{X}_k' \bar{X}_q + \bar{X}_q' \bar{X}_q) - \\ & (n_p n_q/n_r^2)(\bar{X}_p' \bar{X}_p - 2\bar{X}_p' \bar{X}_q + \bar{X}_q' \bar{X}_q) = \\ & (n_p/n_r)D_{kp}^2 + (n_q/n_r)D_{kr}^2 - (n_p/n_r)(n_q/n_r)D_{pq}^2 \quad (2) \end{aligned}$$

如上述定义当 $n_p = n_q$ 时,即为中间距离法的公式。

重心法的归类步骤与以上方法基本一样,所不同的是每合并一次类,就要重新计算新类的重心及各类与新类的距离^[15]。

经系统聚类法对 40 个样品数据进行聚类分析,得到如图 1 的结果。

根据聚类结果树状图可知:当并类距离为 1 时,样品可分成 34 类;当并类距离为 2 时,样品可分成

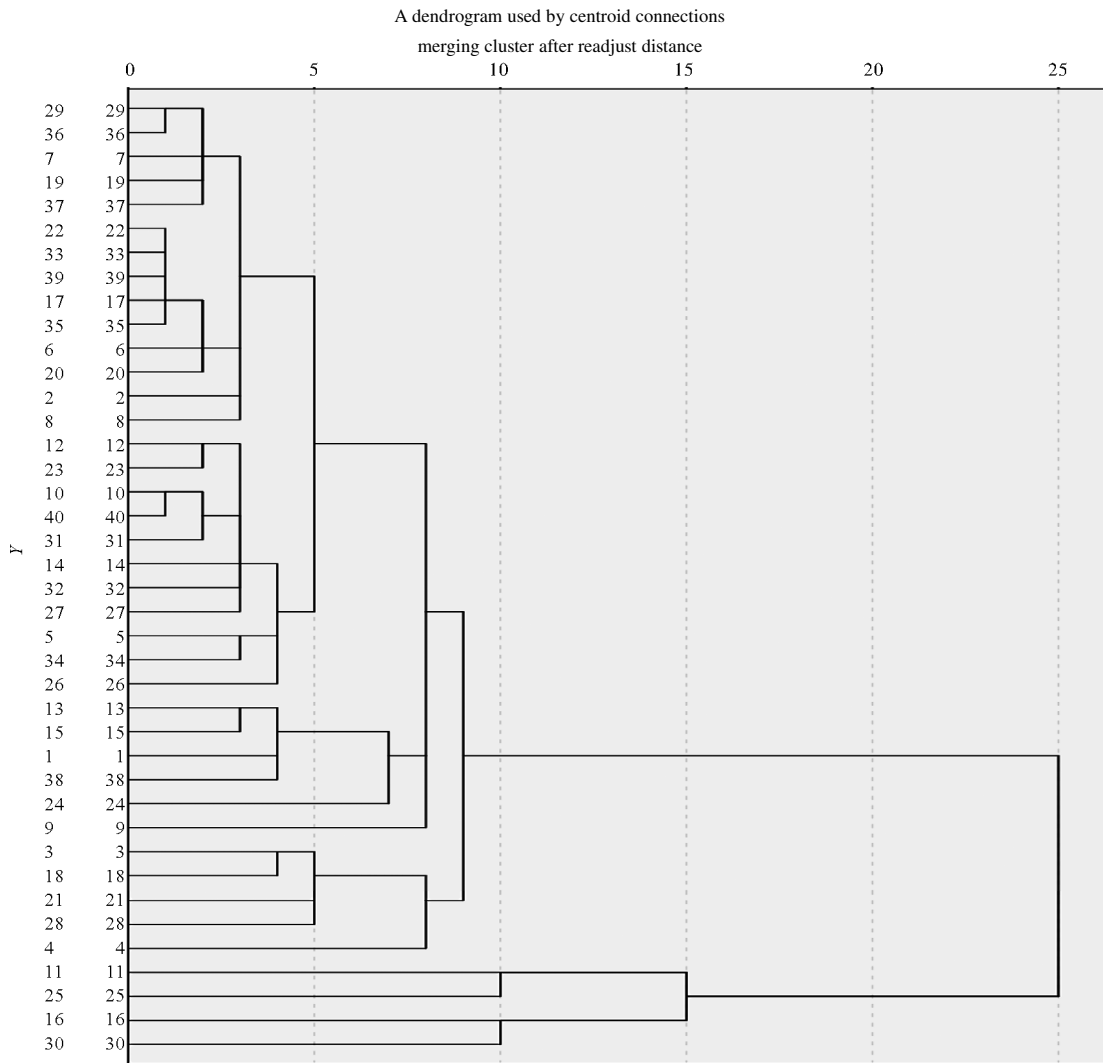


图 1 系统聚类法试验分析结果

Fig.1 Testing results of systematic clustering analysis

27 类;当并类距离为 3 时,样品分成 18 类;当并类距离为 4 时,样品分成 13 类;当并类距离为 5 时,样品分为 10 类;当并类距离为 7 时,样品分为 9 类;并类距离为 8 时,样品可分为 6 类;该方法对样品的聚类效果很好。

4 结论

利用 X 射线荧光光谱法对橡胶鞋底中的元素进行定性和半定量分析,可以根据样品所含元素的种类以及含量的不同进行区分。同时,可以结合 SPSS

软件进行系统聚类,且区分效果比较显著,区分后各类具有的特征也比较明显,可以达到对不同品牌、同一品牌不同种类的橡胶鞋底的区别目的。该方法可以用于对案件现场中提取到的与鞋类有关的橡胶物证进行分析与鉴别。

参考文献:

- [1] Jiang Hong. Examination of trace amount of rubber at criminal case crime scene and its application [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2003, 24(2): 45-47. (in Chinese)
姜红. 刑事案件现场微量橡胶的检验及应用[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(2): 45-47.
- [2] Wang Zhiguo, Wang Conghui, Sun Suqin, et al. On the examination of rubber with Fourier transform Raman spectroscopy [J]. *Journal of Chinese People's Public Security University(Nature Science Edition)*, 2002(3): 14-17. (in Chinese)
王志国, 汪聪慧, 孙素琴, 等. 橡胶的傅里叶变换拉曼光谱法检验[J]. 公安大学学报(自然科学版), 2002(3): 14-17.
- [3] Zhao Jiagen, Zhang Jinzhuang. Nondestructive testing on tyre rubber by FTIR-ATR [J]. *Journal of Liaoning Police Academy*, 2009, 57: 66-68. (in Chinese)
赵佳根, 张金庄. 傅里叶红外光谱(ATR)法无损检测轮胎橡胶[J]. 辽宁警专学报, 2009(5): 66-68.
- [4] Lin Fang, Wen Yuyun, Hong Xiaoyan, et al. Determination of sixteen phthalate acid esters in sole materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2009(2): 15-20. (in Chinese)
林芳, 温裕云, 洪小燕, 等. 鞋底材料中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱法测定 [J]. 分析仪器, 2009(2): 15-20.
- [5] Shi Qiuna, Liu Zhanfang, Qiao Ting. Analysis of rubber evidence in one case of traffic accident[J]. *Forensic Science and Technology*, 2016, 41(5): 420-423. (in Chinese)
时秋娜, 刘占芳, 乔婷. 交通肇事案件中橡胶物证的检验 [J]. 刑事技术, 2016, 41(5): 420-423.
- [6] Yuan Lifeng, Yu Xiongfei, Wang Qian. Identification of a kind of synthesized rubber by IR spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(4): 704-706. (in Chinese)
袁丽凤, 俞雄飞, 王谦. 红外光谱结合 X 射线荧光光谱分析鉴定合成橡胶粒子[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 704-706.
- [7] Tao Guangyi. X-Ray fluorescence spectrum analysis [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 1995, 28(3): 94-100. (in Chinese)
陶光仪. X 射线荧光光谱分析 [J]. 分析实验室, 1995, 28(3): 94-100.
- [8] Janssens K, Vittiglio G, Deraedt I. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2000, 29(1): 73-91.
- [9] Kalnickyn D J, Singhvi R. Field portable XRF analysis of environmental samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 83(1-2): 93-102.
- [10] Zhao Aihua, Hua Lan, Chi Lingsheng. Multi-element analysis of rubber material by X-RAF fluorescence spectroscopy [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2001, 10(5): 23-24. (in Chinese)
赵爱华, 华兰, 迟令生. 橡胶材料的 X 射线荧光多元素分析[J]. 化学分析计量, 2001, 10(5): 23-24.
- [11] Zhu Zhixiu, Feng Jian, Li Chen, et al. Application of XRFS without using standard samples to inspection of mineral products in exits and entrances at customs [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2009, 45(7): 832-835. (in Chinese)
朱志秀, 冯健, 李晨, 等. X 射线荧光光谱无标样分析技术在出入境矿产品检验中的应用 [J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(7): 832-835.
- [12] Han Ping, Wang Jihua, Lu Anxiang, et al. Analysis of heavy metal in soil with portable X-Ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 826-829. (in Chinese)
韩平, 王纪华, 陆安祥, 等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826-829.
- [13] Jiang Hong, Zhang Lu, Man Ji, et al. Analysis of black plastic bags by XRF [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Nature Science Edition)*, 2017(1): 69-73. (in Chinese)
姜红, 张璐, 满吉, 等. X 射线荧光光谱法检验黑色塑料袋的研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2017(1): 69-73.
- [14] Zhang Hongju, Zhang Dingfei, Yu Daliang. Application of XRFS without using standard samples to inspection of light alloy [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(2): 147-149. (in Chinese)
张红菊, 张丁非, 余大亮, 等. X 射线荧光光谱无标样分析在轻合金中的应用[J]. 分析实验室, 2017, 36(2): 147-149.
- [15] Xie Longhan, Shang Tao, Cai Mingjing. Statistical Analysis and Data Mining of SPSS [M]. 2nd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2014: 231-255. (in Chinese)
谢龙汉, 尚涛, 蔡明京. SPSS 统计分析与数据挖掘[M]. 第 2 版. 北京: 电子工业出版社, 2014: 231-255.