

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.023

车用保险杠的中红外光谱定性与定量快速检测

何欣龙¹, 马云², 王继芬¹, 李卓容¹, 刘林³, 庞松颖³, 何亚¹

(1. 中国人民公安大学刑事科学技术学院, 北京 100038; 2. 宁夏固原市彭阳县公安局, 宁夏固原 756500;

3. 深圳海关缉私局, 广东深圳 518026)

摘要: 车用保险杠的检测与认定是法庭科学检验研究中一项重要的工作, 基于快速、无损和准确检验的目的, 借助中红外光谱分析技术结合模式识别来构建鉴别模型, 实现对车用保险杠样本车型品牌之间的鉴别。实验收集并获取了奥迪等车型品牌的共计 53 个车用保险杠样本的红外光谱图, 同时预处理采用自动基线校正、峰面积归一化和 Savitzky-Golay 平滑, 建立判别分析模型, 从而实现其品牌间的准确区分和认定。结果表明, 实验样本主要为聚丙烯 (PP)、PP/滑石粉、PP/滑石粉/碳酸根三种类型, 峰位置判别预测模型对三类样本均实现了准确分类, 准确率达 100%, 其中 PP 型样本均为东风车型品牌, PP/滑石粉/碳酸钙型样本均为别克车型品牌, PP/滑石粉型样本有奥迪、长安和福特等共计 10 个车型品牌。针对 PP/滑石粉型样本, 以品牌为单位, 构建判别预测模型, 模型对各样本总体分类准确率为 83.78%, 其中误判的 5 类车型品牌保险杠样本进一步采用峰高和峰面积判别预测模型实现了 100% 的准确区分。利用中红外光谱定性与定量分析结合模式识别可实现对不同车型保险杠样本准确的识别与分类, 该方法快速、无损、准确, 具有一定的普适性和借鉴意义。

关键词: 车用保险杠; 中红外光谱; 定性分析; 定量分析; 鉴别

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0122-05

Rapid Qualitative and Quantitative Identification of Vehicle Bumpers based on Mid-infrared Spectroscopy

He Xinlong¹, Ma Yun², Wang Jifen¹, Li Zhuorong¹, Liu Lin³, Pang Songying³, He Ya¹

(1. Institute of Forensic Science and Technology, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Pengyang County Public Security Bureau, Guyuan City, Ningxia, Guyuan 756500, China; 3. Shenzhen Customs District, Shenzhen 518026, China)

Abstract: The identification of bumpers for vehicles is an important task in forensic scientific research. In order to completed the fast, non-destructive and accurate identification, the mid-infrared spectroscopy combined with pattern recognition was used to construct the discriminant model to identify the brands of vehicle bumper samples. The infrared spectra of 53 vehicle bumpers from different brands was collected and analyzed, pre-processing used automatic baseline correction, peak area normalization and Savitzky-Golay smoothing. A discriminant analysis identification model was established to achieve accurate identification them. The results show that samples mainly include polypropylene (PP), PP/talcum powder, PP/talcum powder/carbonate, and discriminant prediction model achieves 100% identification. The PP samples are all East Windmill brands, the PP/talc/calcium carbonate samples are Buick models, and the PP/talc samples are available in 10 brands, including Audi, Chang-an and Ford. For the PP/talc powder samples, the total accuracy of prediction model reaches 83.78%, and the misjudged samples quantitative prediction model accuracy attains 100% by using the peak height and peak area discriminant prediction model. Qualitative and quantitative identification vehicle bumpers based on mid-infrared spectroscopy can effectively accomplish identification between different brands, which is fast, non-destructive, accurate and have certain universality and reference significance.

Keywords: vehicle bumper; mid-infrared spectroscopy; qualitative analysis; quantitative analysis; identification

基金项目: 中国人民公安大学 2019 年度基本科研业务费重点项目 (2019JKF223)、基本科研业务费项目 (2019JKF332)、拔尖人才培养专项资助硕士研究生科研创新项目 (2019ssky003)

通讯作者: 王继芬, 教授, 主要研究方向为微量物证与毒物毒品分析 E-mail: wangjifen58@126.com

收稿日期: 2019-03-05

引用格式: 何欣龙, 马云, 王继芬, 等. 车用保险杠的中红外光谱定性与定量快速检测 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):122-126.

He Xinlong, Ma Yun, Wang Jifen, et al. Rapid qualitative and quantitative identification of vehicle bumpers based on mid-infrared spectroscopy[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):122-126.

在法庭科学研究领域,车用保险杠的检测与认定是检验研究中一项重要的工作。在交通事故和相关案件现场中,常会发现并提取到车用保险杠碎片,通过对其检测,可以确定其车型品牌、产地等相关信息,从而认定(排除)嫌疑车辆,为案件侦查与串并提供线索和有力证据。

车用保险杠材料主要有有机成分为聚丙烯(PP)^[1],无机成分有滑石粉^[2]和碳酸钙^[3],其中PP不受湿度影响,力学性能较好,耐热耐高温,是汽车行业最为青睐的材料之一;滑石粉可有效提高保险杠成品的冲击强度和表面硬度,从而改善保险杠成品的表面性能和稳定性;碳酸钙能提高保险杠成品的光泽和平整性,减少收缩率等。

目前,针对车用保险杠的检验研究集中于其材料性能和加工工艺方面^[4-6],杨江林等^[7]结合非线性拓扑优化方法和连续变厚度轧制技术对汽车保险杠横梁进行了耐撞性设计,结果表明,等质量情况下,对比均匀厚度的保险杠,具有连续变厚度结构的保险杠具有更优越的吸能能力,吸能值平均提升了约30%。J. M. Nursherida等^[8]分析并研究了复合材料对汽车前保险杠梁能量吸收的影响,结果表明,环氧树脂/碳纤维复合材料保险杠可以减少保险杠质量,且具有最高的比吸能。在物证检验领域,针对保险杠鉴别研究相关的报道少之又少,加之新的生产设备和技术的涌现对车用保险杠成品的要求愈发完美,其成分愈发复杂多样。因此,综合考查车用保险杠材料所包含的信息,对其开展快速、无损和准确的鉴别,成为法庭工作者关注的重点之一。

红外光谱作为一种常用的无损检验技术,其具有分析速度快、样品用量少,操作简单等优点,一直以来在定性和定量检测领域有着十分广泛的应用^[9-11]。判别分析是一种十分有效的模式识别方法,近年来在分析、测试领域均有应用^[12-14]。

基于快速、无损和准确检验的目的,笔者借助中红外光谱分析技术结合模式识别来构建判别模型,实现对53个车用保险杠样本车型品牌之间的鉴别,以期以案发现场车用保险杠的检验研究提供一定的参考和借鉴。

1 实验部分

1.1 原材料

从市场上收集的12个不同品牌(奥迪、长安、福特等)生产厂家的53个乘用车保险杠样本。选择保险杠的前段、左右两侧共计三处位置切取样本,

每处选择3个位置,避免任意抽取一部分做分析所带来的误差。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱仪: Nicolet 5700型,赛默飞世尔科技公司;

衰减全反射附件: ATR样品槽为金刚石,探测器为氟化三甘氨酸硫酸酯,分束器为KBr,赛默飞世尔科技公司;

光谱数据处理软件: OPUS,德国Bruker公司。

1.3 试样测试

采用扫描次数为32次,分辨率为 4 cm^{-1} ,光谱采集范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,每个样本采集3次光谱曲线,取均值作为样本光谱数据。实验温度为 $(24\pm 2)^{\circ}\text{C}$,相对湿度为28%,实验中需注意避免 CO_2 和水分对结果的干扰。

实际获得的光谱数据含有大量的冗余信息,会影响模型的计算时间和复杂度,降低精确度、削弱噪声区间和干扰区间的权重尤为重要。实验选择自动基线校正、峰面积归一化、Savitzky-Golay算法平滑三种方法预处理谱图。

2 结果及分析

2.1 红外谱图分析

53个样本的红外谱图见图1。由图1可知,53个样本的峰形、峰的走向和出峰位置基本一致,在波数为 2900 cm^{-1} 左右均有中间高两侧低的三个尖峰,在波数为 1400 cm^{-1} 左右均有两个尖峰,且左峰相对较宽,在波数为 1000 cm^{-1} 左右均有一个高强度尖峰,在波数为 670 cm^{-1} 左右均有一个尖峰。其中部分样本的峰数量及相对峰高有所区别,在波数为 3676 cm^{-1} 处有一弱峰,在波数为 876 cm^{-1} 处有一峰等,在波数为 2900 cm^{-1} 处样本相对峰高差异较明显。不难发现,不同样本间的谱图存在交叉重

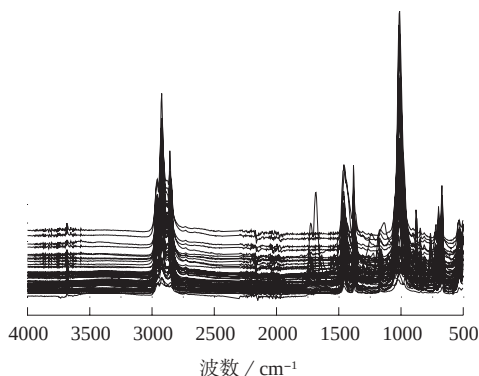


图1 53个样本的红外光谱图

叠,样品间原本重叠的谱峰未能有效地分离,通过红外谱图直接实现对样本的准确区分难度较大。

结合图1进行分析,发现实验样本主要有PP, PP/滑石粉, PP/滑石粉/碳酸根三种类型,表1列举了三种物质的出峰位置和相关基团振动归属等情况。

表1 样本的主要成分信息

成分	峰位置/cm ⁻¹	振动归因
PP	2950	—CH ₃ 不对称伸缩振动
	2917	—CH ₂ — 不对称伸缩振动
	2867	—CH ₃ 对称伸缩振动
	2850	—CH ₂ — 对称伸缩振动
	1456	—CH ₂ — 弯曲振动
	1376	—CH ₃ 对称变形振动
滑石粉	3676	结晶水的—OH 伸缩振动
	1016	Si—O 伸缩振动
	670	—OH 弯曲振动
碳酸钙	1457	较宽峰(C—O 的反对称伸缩振动与—CH ₂ — 弯曲振动产生的吸收谱带的邻近重叠)
	876	碳酸根离子面外变形振动

不同车型的车用保险杠在组分和配比上会存在一定差异,当样本数量较多时,借助红外谱图直接分析不仅主观误差较大而且耗时耗力,此外成分的混杂使得谱图之间交叉混淆现象较多,无法客观实现对样品准确有效的区分检验,基于此,实验提取样本特征峰光谱数据,在此基础上借助判别分析,开展对样本的分类工作。

2.2 峰位置预测模型

实验以样本的三种类型为分类依据,由峰位置构建判别预测模型,实现对53个样本的分类。模型构建了2个判别函数,函数 Z_1 和函数 Z_2 的判别式分别见式(1)、式(2)。

$$Z_1 = 8.256X_1 - 7.711X_2 + 5.074X_3 + 5.794X_4 - 8.756X_5 - 2.825X_6 - 2.596X_7 + 1.88X_8 + 2.087X_9 + 2.983X_{10} - 3.667X_{11} \quad (1)$$

$$Z_2 = -10.233X_1 + 8.466X_2 - 8.962X_3 + 1.222X_4 + 0.298X_5 + 4.44X_6 + 7.765X_7 + 6.338X_8 - 5.385X_9 - 3.738X_{10} + 0.334X_{11} \quad (2)$$

式中: X_i 代表描述样本峰位置的特征变量。

选择各类别先验概率按照和各类样本量呈正比进行计算,使用合并组内协方差矩阵进行分析,得到了各样本的判别函数摘要,见表2。

表2 样本峰位置预测模型判别函数摘要

函数	累积方差贡献率/%	正则相关性	函数检验	Wilks' Lambda 值	Sig 值
Z_1	71.155	0.906	1~2	0.062	0.000
Z_2	28.845	0.807	2	0.348	0.000

其中累积方差贡献率是指构建的判别函数对各样本判别结果的影响力大小。正则相关性表明了不同分组与各个函数之间的相关性,相关性越强,则组别在此维度上的差异越大。Wilks' Lambda 是组内平方和与总平方和之比,值范围在0~1。Wilks' Lambda 值大,表示各个组的均值基本相等,反之表示各个组的均值不等,组间有差异,判别分析才有意义。Sig 值是显著性,代表函数对变量的可解释度,如果 $0.01 < \text{Sig} < 0.05$,则为差异显著,如果 $\text{Sig} < 0.01$,则差异极显著。

由表2可知,函数 Z_1 和函数 Z_2 的累计方差贡献率之和达100%,表明能很好地解释样本的基本特征信息。正则相关性均大于0.8,表明不同分组与函数 Z_1 和函数 Z_2 的相关性较强。函数检验中,函数 Z_1 和函数 Z_2 的Wilks' Lambda 值表明函数 Z_1 对分类模型影响的显著性高于函数 Z_2 。Sig 均为0.000,表明函数 Z_1 和函数 Z_2 具有统计学意义,对变量的可解释度十分高,能很好解释各样本的分类情况。综上,选择函数 Z_1 和函数 Z_2 作为判别函数,构建判别预测模型,得到了53个样本的判别分布图和判别结果,见图2和表3。

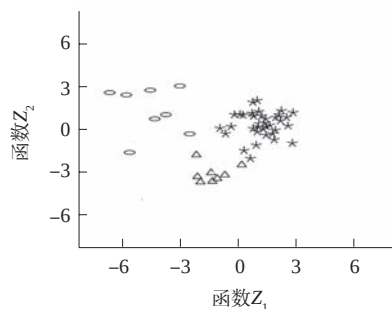


图2 样本在函数 Z_1 和函数 Z_2 上建立的分布图

表3 样本峰位置预测模型的分类结果

类型	PP 型	PP/滑石粉型	PP/滑石粉/碳酸钙型	分类准确率/%
PP 型	8	0	0	100
PP/滑石粉型	0	37	0	100
PP/滑石粉/碳酸钙型	0	0	8	100

由图2可知,PP型与PP/滑石粉型车用保险杠样本在函数 Z_1 上区分明显,PP型与PP/滑石粉/碳酸钙型车用保险杠样本在函数 Z_2 上区分明显,综合函数 Z_1 与函数 Z_2 ,三种类型的车用保险杠样本实现了明显的区分。其中,PP型样本均为东风车型品牌,PP/滑石粉/碳酸钙型样本均为别克车型品

牌, PP/滑石粉型样本有奥迪、长安和福特等共计 10 个车型品牌。结合表 3 可知, 53 个样本均实现了准确分类, 准确率达 100%。分类结果理想, 借助判别分析可实现对三种类型车用保险杠样本 100% 的准确区分。

针对 PP/滑石粉型样本, 以品牌为单位, 构建判别分类模型, 对其开展判别分类工作, 得到了该类样本品牌间判别结果, 见表 4。由表 4 可知, 10 个品牌样本的总体分类准确率为 83.78%, 其中福特、奇瑞、日产、雪佛兰和现代品牌车的保险杠样本实现了 100% 的准确区分, 奥迪等 5 类车型品牌的保险杠样本分类有误, 模型对该 5 类样本的区分能力较弱, 区分效果一般。

表 4 样本品牌分类结果

品牌判别分类模型	样本数量	实际品牌数量	分类准确率/%
奥迪	5	奥迪 3, 东风 1, 日产 1	60
长安	2	长安 1, 日产 1	50
东风	2	东风 1, 日产 1	50
福特	8	福特 8	100
奇瑞	1	奇瑞 1	100
日产	7	日产 7	100
雪佛兰	2	雪佛兰 2	100
别克	3	别克 2, 现代 1	66.7
本田	4	本田 3, 福特 1	75
现代	3	现代 3	100

2.3 峰高、峰面积预测模型

针对上述分类有误的 5 类样本, 选择各样本峰高和峰面积, 借助判别分析, 构建判别预测模型峰高判别函数 a_1 , b_1 及峰面积判别函数 a_2 , b_2 。得到了 5 类样本的判别分布图, 见图 3 和图 4。由图 3、图 4 可知, 5 类样本明显地彼此区别开。图 3 中, 奥迪、长安、东风、别克和本田车型品牌的保险杠样本在函数 a_1 判别轴上区分效果更为明显, 别克车型品牌的保险杠样本在函数 b_1 上区分效果也明显。图 4 中

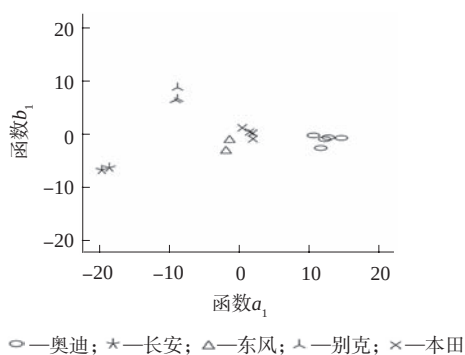


图 3 5 类样本 (峰高) 判别分布图

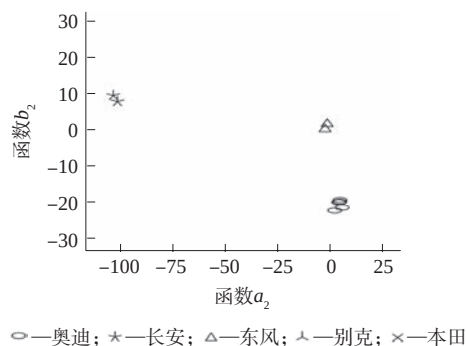


图 4 5 类样本 (峰面积) 判别分布图

奥迪车型品牌的保险杠样本在函数 b_2 判别轴上区分明显, 长安车型品牌的保险杠样本在函数 a_2 判别轴上区分明显, 别克和本田保险杠样本分布相对比较集中, 结合表 5, 峰高和峰面积判别预测模型成功实现了对 5 类车型品牌样本的区分, 分类准确率为 100%, 分类结果理想, 借助峰高和峰面积特征可实现对样本品牌间的准确区分。

表 5 峰高和峰面积模型 5 类样本分类准确率 %

判别预测模型	奥迪	长安	东风	别克	本田
峰高模型	100	100	100	100	100
峰面积模型	100	100	100	100	100

3 结论

利用中红外光谱定性检测与定量分析结合判别分析对 53 个车用保险杠样本进行了 100% 准确的识别与分类, 实验结果理想。不仅实现了量少、快速和无损检验的目的, 而且借助数学模型展开模式识别, 实现了对保险杠样本更为合理和有效的鉴别, 同时避免了传统鉴定方法中主观判断的干扰和低效率的情况, 也为其他物证的分类识别提供了一种新的思路 and 参考。后期将针对性收集相关样本, 同时考虑各个类别样本的内部差异, 借助其他分析技术如表面增强拉曼光谱^[15]和多波长激光技术^[16]等, 深究各车型品牌的保险杠具有的化学信息, 同时实现对各品牌之下样本的进一步细分和归属, 力求达到模式识别目的, 为案发现场中不同车型品牌保险杠物证的高效准确鉴别提供一定的参考和借鉴。

参考文献

- [1] Malafaia M K R, Cestari S P, Mendes L C, et al. Sustainable hybrid composites of recycled polypropylene and construction debris[J]. Journal of Composite Material, 2018, 52(21):2 949–2 959.
- [2] Tan Hongsheng, Yu Yuanzhang, Xing Lixue, et al. Density and shrinkage of injection molded impact polypropylene copolymer / coir fiber composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(3):257–260.

- [3] Jayabal S, Rajamuneeswaran S, Ramprasath R, et al. Artificial neural network modeling of mechanical properties of calcium carbonate impregnated coir-polyester composites[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2013, 66(3):247-255.
- [4] Ma Chuanguo, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, et al. Irradiation-induced surface graft polymerization onto calcium carbonate nanoparticles and its toughening effects on polypropylene composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(4):529-538.
- [5] Wardhani P K. Fabrication of thermoplastic elastomers (TPE) by using emulsion method as an alternative material for vehicle bumper protector[J]. Science & Technology Indonesia, 2018, 4(4):151-156.
- [6] Liu Zhao, Lu Jiahai, Zhu Ping. Lightweight design of automotive composite bumper system using modified particle swarm optimizer[J]. Composite Structures, 2016, 140(15):630-643.
- [7] 杨江林, 张诗阳. 基于非线性拓扑优化的汽车变厚度保险杠耐撞性设计[J]. 中国机械工程, 2017, 28(17):2109-2114.
- Yang Jianglin, Zhang Shiyang. Design of crashworthiness of automotive variable thickness bumper based on nonlinear topology optimization[J]. China Mechanical Engineering, 2017, 28(17):2109-2114.
- [8] Nursheri J M, Barkawi S B, Nuraini A A. Parametric study of automotive composite bumper beams subjected to frontal impacts[J]. Key Engineering Materials, 2011, 471-472:484-489.
- [9] 孙宗保, 辛新, 邹小波, 等. 傅里叶变换红外光谱结合化学计量学方法对白酒基酒的快速定性和定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9):2756-2762.
- Sun Zongbao, Xin Xin, Zou Xiaobo, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of liquor-based liquor by Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometrics[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9):2756-2762.
- [10] 吴喆, 张霁, 金航, 等. 红外光谱结合化学计量学对不同采收期滇重楼的定性定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6):1754-1758.
- Wu Zhe, Zhang Qi, Jin Hang, et al. Qualitative and Quantitative analysis of infrared spectroscopy combined with chemometrics for different harvest periods[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(6):1754-1758.
- [11] Argyri A A, Panagou E Z, Tarantilis P A, et al. Rapid qualitative and quantitative detection of beef fillets spoilage based on Fourier transform infrared spectroscopy data and artificial neural networks[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2010, 145(1):146-154.
- [12] 陈海秀, 胡祯林, 张江洲. 基于近红外光谱技术的易燃液体快速鉴别[J]. 激光杂志, 2017, 38(11):46-49.
- Chen Haixiu, Hu Zhenlin, Zhang Jiangzhou. Rapid identification of flammable liquids based on near infrared spectroscopy[J]. Laser Journal, 2017, 38(11):46-49.
- [13] 田晓静, 刘元林, 龙鸣, 等. 基于质地特性的羊肉产地鉴别[J]. 食品工业科技, 2018, 39(18):214-217.
- Tian Xiaojing, Liu Yuanlin, Long Ming, et al. Identification of lamb origin based on texture characteristics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(18):214-217.
- [14] 齐安安, 周小平, 雷春妮, 等. 化学计量学结合气质联用法对4种食用动物油判别模型的构建[J]. 分析测试学报, 2018, 37(8):955-961.
- Qi Anan, Zhou Xiaoping, Lei Chunni, et al. Construction of discriminant models of four edible animal oils by chemometrics combined with GC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(8):955-961.
- [15] 林露璐, 徐荟迪, 孙宁云, 等. 基于拉曼光谱全谱数据的无损快速胆维丁含量定量检测方法[J]. 光电子·激光, 2018, 29(9):982-986.
- Lin Lulu, Xu Yundi, Sun Ningyun, et al. Non-destructive rapid quantitative determination of bile-dimensional content based on Raman spectroscopy full spectrum data[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2018, 29(9):982-986.
- [16] 王晓斌, 康文运, 宋小全. 基于拉曼晶体的多波长激光技术研究进展[J]. 激光与红外, 2016, 46(8):922-928.
- Wang Xiaobin, Kang Wenyun, Song Xiaoquan. Research progress of multi-wavelength laser technology based on Raman crystals[J]. Laser & Infrared, 2016, 46(8):922-928.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一投稿邮箱网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿邮箱网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)