

Streszczenie pracy doktorskiej pt. „Zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniu niebieskich lakierów samochodowych – ocena wartości dowodowej widm w podejściu klasycznym oraz z zastosowaniem metod chemometrycznych i statystycznych”

Aleksandra Michalska, Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

W naukach sądowych weryfikacja hipotezy o wspólnym pochodzeniu próbek (dowodowej i porównawczej) prowadzona w ramach rozwiązywania tzw. problemu porównawczego, jest niezwykle istotnym zagadnieniem. W przypadku próbek lakierowych, opisanych przez widma Ramana, prowadzono ją dotychczas na podstawie wysoce subiektywnego wizualnego porównania widm. Metoda jakkolwiek skuteczna w przypadku widm znacznie się od siebie różniących, jest nieefektywna w ocenie podobieństwa widm bardzo do siebie podobnych. Ponadto, wizualne porównanie nie pozwala w sposób ilościowy na wyrażenie wartości dowodowej, jaką niosą ze sobą widma, ich różnice i podobieństwa. Dlatego też w naukach sądowych zaleca się obiektywizację procesu podejmowania decyzji w kontekście problemu porównawczego poprzez wykorzystanie podejścia ilorazu wiarygodności. Dotychczas, podejście to nie było jednak stosowane w interpretacji widm Ramana, ze względu na problem wymiarowości danych.

W pracy omówiono trzy metody ograniczenia liczby zmiennych przy jednoczesnym zachowaniu istotnych informacji pozwalających opisać próbki. W pierwszym podejściu nowe zmienne stanowiły pola powierzchni pod wybranymi pasmami uznanymi za dystynktywne. W drugim zastosowano dyskretną transformację falkową, a w trzecim widma zastąpiono reprezentacją wzajemnych podobieństw próbek wyrażoną miarami odległości (Manchattan, Euklidesa, kwadrat Euklidesa, Czebyszewa, korelacji Pearsona), którą następnie poddano liniowej analizie dyskryminacyjnej. Nowe zmienne posłużyły do konstrukcji jedno i wielowymiarowych modeli LR, których poprawność oceniano analizując poziom odpowiedzi błędnych oraz wyniki Empirycznej Entropii Krzyżowej. Poza zobiektywizowaniem procesu podejmowania decyzji w ramach problemu porównawczego, ustalono, iż bez względu na rodzaj wykorzystanych zmiennych wielowymiarowe modele LR pozwoliły na lepsze, bądź przynajmniej porównywalne, rozróżnienie badanych lakierów, w stosunku do wciąż praktykowanego wizualnego porównania widm. Ponadto, modele te uwzględniły również istotne informacje dotyczące niejednorodności badanych próbek (zmiennosc wewnątrzobiektoowa zmiennych opisujących próbki), co nie było możliwe podczas klasycznej interpretacji widm.

W pracy, na uwagę zasługuje również wnikliwa analiza procesu wstępnego naświetlania oraz wykazanie jego przydatności w uzyskiwaniu informatywnych widm Ramana, dla lakierów samochodowych, które w standardowych pomiarach ramanowskich charakteryzują się jedynie fluorescencją.

Ponadto pionierski element pracy stanowi ocena parametrów analitycznych mogących mieć wpływ na wnioskowanie w obrębie problemu porównawczego widm Ramana rozwiązywanego w oparciu o zaproponowane testy ilorazu wiarygodności. Badania wykazały, iż podczas ogniskowania się na powierzchni próbki dowodowej, jak i porównawczej, należy wykorzystać 50× powiększający obiektyw. W przypadku analizy próbek fluorescencyjnych, przed wykonaniem pomiarów ramanowskich można z powodzeniem wykorzystać metodę wstępnego naświetlania w taki sposób, że przy jednym stałym parametrze procesu, np. mocy lasera ustalonym dla próbki dowodowej i porównawczej, drugi tj. czas naświetlania nie musi być kontrolowany.