



# **WORKING OUT CONDITIONS OF IDENTIFICATION AND COMPARATIVE ANALYSIS OF CAR PAINTS BY PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH MASS SPECTROMETRY (PY-GC-MS)\***

Janina ZIĘBA-PALUS<sup>1</sup>, Jakub M. MILCZAREK<sup>2</sup>, Paweł KOŚCIELNIAK<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Forensic Sciences, Krakow, Poland*

<sup>2</sup> *Departement of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow, Poland*

## **Abstract**

A procedure for the analysis of paints by pyrolytic gas chromatography with the use of CDS Pyroprobe 2000 (Analytix, UK) apparatus coupled with GC-MS TurboMass (Perkin Elmer) was developed. The efficacy of the analytical procedure was checked by analysis of several chosen polymer materials. It was found that the procedure allows reliable and reproducible results to be obtained and, furthermore, the time of analysis is short and the amount of analysed material very small. The Py-GC-MS method, by providing information about many components of analysed paints, gives the possibility of distinguishing between samples of very similar chemical composition.

## **Key words**

Pyrolysis; Gas chromatography; Car paints; Chemical analysis.

*Received 30 November 2006; accepted 18 December 2006*

## **1. Introduction**

In the criminalistic laboratory, samples of paint originating from sites of traffic accidents or burglaries, as well as ones found on the clothes of persons hit by a car or on a tool used in an act are very often analysed. Routine analysis performed in such cases is directed towards determining, besides colour and structure, the chemical composition of the paint sample. In particular, the kind of resin forming the polymer binder, inorganic and organic pigments and fillers, and also other additional materials such as plasticisers and modifiers

are identified [1]. This information is very valuable and aids the investigative process.

Chemical analysis of paints is relatively difficult, mainly because of the very small dimensions of investigated samples and their multi-layer structure. Identification can be difficult due to the large variety of both organic and inorganic chemical compounds present in a paint layer. Thus, most often in analytical practice, several complementary analytical methods are applied, such as X-ray microanalysis (SEM-EDX and XRF) to identify inorganic pigments and fillers, FTIR and Raman spectrometry to identify resins forming the binder of the paints and to define its pigment composition, or the method of pyrolytic gas chromatography (Py-GC-MS) that allows more accurate identification of resins and additives [5, 6, 10].

\* The research was financially supported by State Committee for Scientific Research, Poland, within the project number 0T00C01326.

In the Py-GC-MS method, the sample is transformed from the solid state into a gas by heating in a pyrolyser (Py), then its components are separated on a chromatography column (GC) and detected in a mass spectrometer (MS). During pyrolysis, the analysed polymer material is broken down to simpler compounds of smaller molecular mass. Such breakdown is characteristic for the given type of material due to its composition and structure (e.g. crystal structure). Molecules formed as a result of pyrolysis are introduced onto the chromatographic column. Peaks visible on the obtained chromatogram are identified on the basis of their mass spectra, allowing exact identification of the polymer composition of the examined paint sample [4]. Additional use of chemical derivatisation allows identification of chemical compounds such as multihydroxide alcohols, carboxylic acids, unsaturated fatty acids and other additives reacting with the derivatising agent [2, 3].

Recently, there has been increased interest in the Py-GC-MS method by forensic chemists, which has resulted in the appearance of papers concerning its utilisation in the analysis of paint traces. Thus, Wampler [9] surveyed current uses of the Py-GC-MS method in criminalistic laboratories. He discussed its utilisation e.g. in the analysis of traces of rubber originating from car tyres, adhesive tapes, paints and varnishes (mostly car paints), glues and different kinds of coverings. He also presented the application of the pyrolysis method to quality control of products, detection of impurities arising as a result of production as well as the verification of illegal practices of competitive firms. Thorburn Burns and Doolan [7, 8] studied fragments of car paint coats that belonged to one class (due to similar composition of the binder) and could not be differentiated by the FTIR method. They showed that only the use of Py-GC-MS makes it possible to divide the group of investigated samples into additional subclasses and to differentiate them.

In Poland, a continuous rise in the number of car accidents and other road incidents is noted. As a result, not only are the numbers of cases of this type reaching the Institute of Forensic Science increasing, but also difficulties in working on them are growing. The advantages and analytic possibilities of the Py-GC-MS method allow us to suppose that it can be helpful in the identification and differentiation of fragments of paint coats in such cases, where other analytic tools, routinely used so far, do not provide sufficient information about the examined sample. Therefore, efforts were undertaken to introduce this method to the investigative practice of the Institute of Forensic Research. The research described below is the first step towards

this and is devoted to development of a procedure of analysis of paint samples by means of Py-GC-MS. An additional aim was to achieve so-called measuring consistency, i.e. establishing measuring conditions under which results of paint analysis obtained with the Py-GC-MS method at the Institute of Forensic Research can be immediately compared with results obtained for the same samples with the same method in other forensic laboratories belonging to the European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI).

## 2. Materials and methods

In the study, a set of apparatus consisting of the Pyroprobe 2000 pyrolyser with interface Pyroprobe 1500 (CDS Analytix) and gas chromatograph Auto System XL Gas Chromatograph (Perkin Elmer) coupled with mass spectrometer Turbo Mass GOLD Mass Spectrometer (Perkin Elmer) was used. Pyrolyser Pyroprobe 2000 allows pulse heating of samples to 20000°C/s, linear heating of 0.01°C/min and its temperature range reached 1400°C in steps of 1°C. As the heating element, a platinum spiral was applied, in which a quartz-vial was placed together with a quartz-chip, onto which the examined sample was introduced. The chromatograph was equipped with a capillary column Rtx-35MS (RESTEK) of length 30 m and diameter 0.25 mm. The composition of the stationary phase of thickness 0.25  $\mu$ m was 35% diphenylopolysiloxane and 65% dimethylopolysiloxane. Helium was used as the carrier gas. Parameters of the GC-MS set are: ionisation with electrons (EI), temperature of the transfer line, 240°C, the temperature of the ions source in the spectrometer, 180°C.

Analyses were performed using the following samples: polystyrene (IFR collection); acrylic-styrene resin AC4 (standard sample AkzoNobel); polyethylene (CDS Analytix); epidian (IFR collection); polyurethane (IFR collection); test paint LKA 1 (LKA collection, Berlin). 10% aqueous solution of tetramethylammonia hydroxide TMAH (Merck) was used for derivatisation of paint samples.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optimisation of measurement conditions

A several-step optimisation of different factors influencing analytical measurement in the Py-GC-MS method was performed. The aim was to obtain as much measurement information as possible for each individ-

ual sample, and at the same time the information should relate to basic components of the sample and be easy to interpret.

In the first step, conditions of the chromatography analysis were optimised by changes in the column temperature programme and inert gas pressure. The pressure was regulated in the range from 50 to 80 kPa, the primary temperature of 40°C was held constant for 2 to 3 min and temperature gradient was changed between 10 and 12°C/min in the range from 40°C to 320°C (i.e. to the highest temperature which it was possible to achieve in the used apparatus). Analyses were performed using a polystyrene standard, observing peaks originating from products of its pyrolysis (monomer, dimer and trimer) on the obtained pyrograms. It was aimed to obtain values of retention times of these components that were as close as possible to values obtained in the Laboratory of the Berlin Police (LKA), belonging to the ENFSI Paint and Glass Working Group (European Paint and Glass Group) and having many years' experience in the application of this technique with the use of a CDS pyrolyser. Conditions ascertained as optimal and the analytical results obtained under these conditions are presented in Table I.

It was ascertained that in the case of observing changes in values of retention time of the main sample components during analyses or after changing the chromatographic column, working conditions of the chromatograph should be modified through slight changes in the value of the carrier gas pressure.

Next, a suitable range of ions scanning was established in the mass spectrometer. Unlike conditions used in LKA (range of 29–500 *m/z*), it was decided to perform analyses in the narrower range of 35–500 *m/z*. Such a setting allowed us to diminish the measuring noise (visible in Figure 1), which can make it impossible to observe compounds present in trace quantities.

In the case of very small samples, exact determination of the mass of the paint fragment placed in the pyrolyser is very difficult. The influence of the amount of the sample on the result of the measurement was studied, using relative quantities. The smallest portion of a sample that an analyst can collect with the use of a preparation needle under a stereoscopic microscope and transfer onto a quartz-chip and into a quartz-vial placed in the filament of the pyrolyser was chosen as the fundamental unit. Results of measurements obtained for a sample of acrylic-styrene resin of size equal to the fundamental unit and of samples 2, 10 and 20 times larger, are presented in Table II.

An increase in intensity of peaks was observed alongside an increase in the quantity of the examined sample – peaks originating from the main components and products of their degradation increased more than other. Thus, there exists a risk that peaks originating from components occurring in smaller concentrations (e.g. metacrylic acid) may be undetected during the analysis of small samples.

At the same time, in the case of greater sizes of sample, the appearance of non-symmetrical and extended peaks originating from some components (eg. caprolactone, styrene) and products of their degradation (eg. methylstyrene) were observed that could probably be ascribed to incomplete pyrolysis of the examined material. Therefore, it was accepted that in further research, samples of size 10 times greater than the fundamental unit would be used (such a sample occupies approximately the whole area of the quartz-chip, i.e. about 1 mm<sup>2</sup>).

The influence of the temperature of pyrolysis on its course and obtained products was examined, subjecting the sample of acrylic-styrene resin to analysis at different temperatures in the range from 250°C to 1200°C, for duration of pyrolysis of 20 s. This range was limited by the lowest and the highest possible ob-

TABLE I. A COMPARISON OF RESULTS OF POLYSTYRENE ANALYSIS OBTAINED IN THE LKA LABORATORY AND AT THE IFR

Programme	Temperature programme	Pressure [kPa]	Retention time [min]		
			Monomer	Dimer	Trimer
LKA	40°C for 3 min, 40 to 300°C gradient 10°C/min, 300°C for 2 min, 300 to 340°C gradient 30°C/min, 340°C for 3 min	70.8	6.70	19.20	26.20
IFR	40°C for 2.5 min, 40 to 320°C gradient 10.5°C/min, 320°C for 5 min	70.0	6.71	19.29	26.49

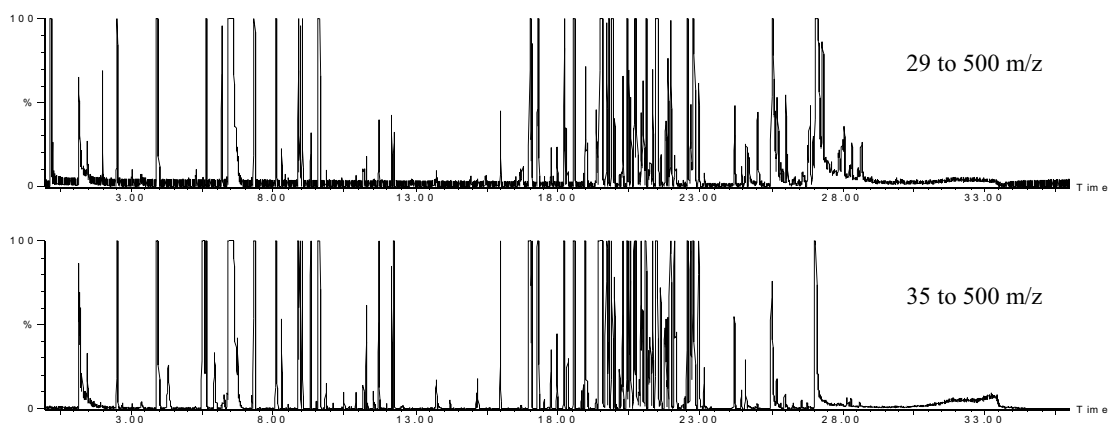


Fig. 1. Pyrograms of polystyrene obtained in different conditions of ion scanning.

TABLE II. LEVELS OF SIGNALS IN THE MS DETECTOR FOR SAMPLES OF ACRYLIC-STYRENE RESIN OF DIFFERENT SIZES

Sample size	Level of signal in the MS detector [ $10^8$ ]					
	Toluene	Methacrylic acid	Styrene	Caprolactone	2-hydroxyethyl acrylate	Lauryl methacrylate
1	0.3		17	0.4	0.7	1.3
2	2.9	0.3	63	2.0	3.6	3.4
10	36.1	1.8	140	8.6	14.5	9.3
20	53.0	8.0	160	28.0	37.7	66.0

tainable value of temperature of warming of the pyrolyser filament in the used set. The obtained pyrograms are presented in Figure 2.

It was found that at a temperature lower than  $750^{\circ}\text{C}$  for some components present in the sample in smaller quantities (S), no peaks can be observed or their intensity is low. When the temperature of pyrolysis increases above  $750^{\circ}\text{C}$ , stronger degradation of the main components (G) of the polymer takes place, which results in the appearance of a large number of additional peaks (D). As a result, too complex pyrograms are obtained, which can influence their correct interpretation, especially in the case of performing comparative analyses.  $750^{\circ}\text{C}$  was chosen as the optimal temperature to perform pyrolysis. In pyrograms obtained at this temperature, there are clearly visible peaks originating both from the main components and from those present in smaller quantities in the examined sample. At the same time, too strong degradation of the main components is not observed.

In order to examine the influence of pyrolysis time on its course and the kind of obtained products, acrylic-styrene resin samples were subjected to analyses at a temperature of  $750^{\circ}\text{C}$  with duration of pyroly-

sis from 1 to 120 s. Selected pyrograms are shown in Figure 3.

As pyrolysis duration was extended to 10 s, the number of peaks originating from formed compounds increased, among which there were both the main components of the resin (G), components occurring in smaller quantities (S) as well as products of their degradation (D), such as toluene, 5-octadecane, methylstyrene or dimer of styrene. Results obtained after 10, 20 and 30 s practically did not differ from each other. Pyrolysis lasting longer than 30 s resulted in increase in size of peaks originating from main components of the analysed sample (eg. styrene, lauryl methacrylate) and products of degradation, while the intensity of other, often significant trace components (eg. methacrylic acid) were reduced. Thus, 20 s was chosen as the optimum pyrolysis time.

### 3.2. Repeatability of the measurements

In the next step of the research, the repeatability of the measurements was determined. To this end, analysis of chosen samples of four different polymers: epidian, polyurethane of acrylic-styrene resin and

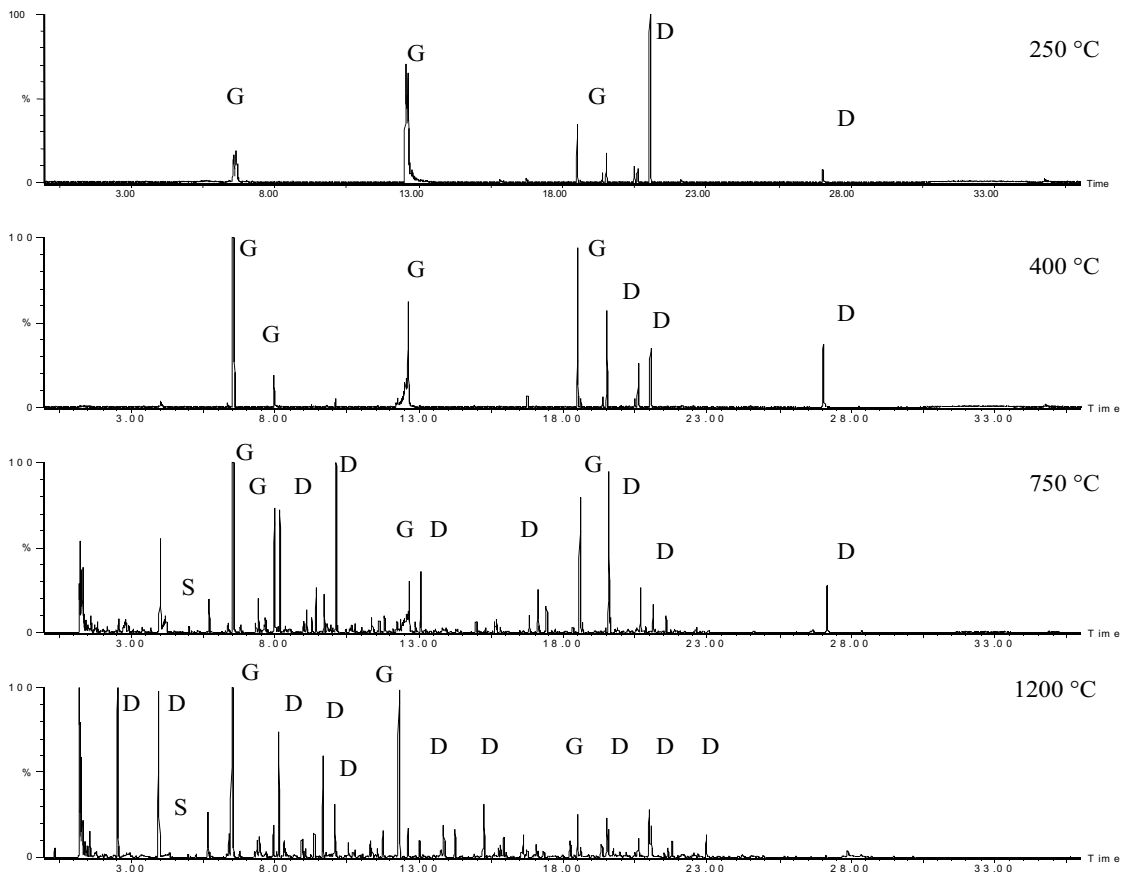


Fig. 2. Pyrograms of acrylic-styrene resin obtained at different temperatures of pyrolysis (G – the main components of the polymer, S – components occurring in small quantities, D – products of degradation).

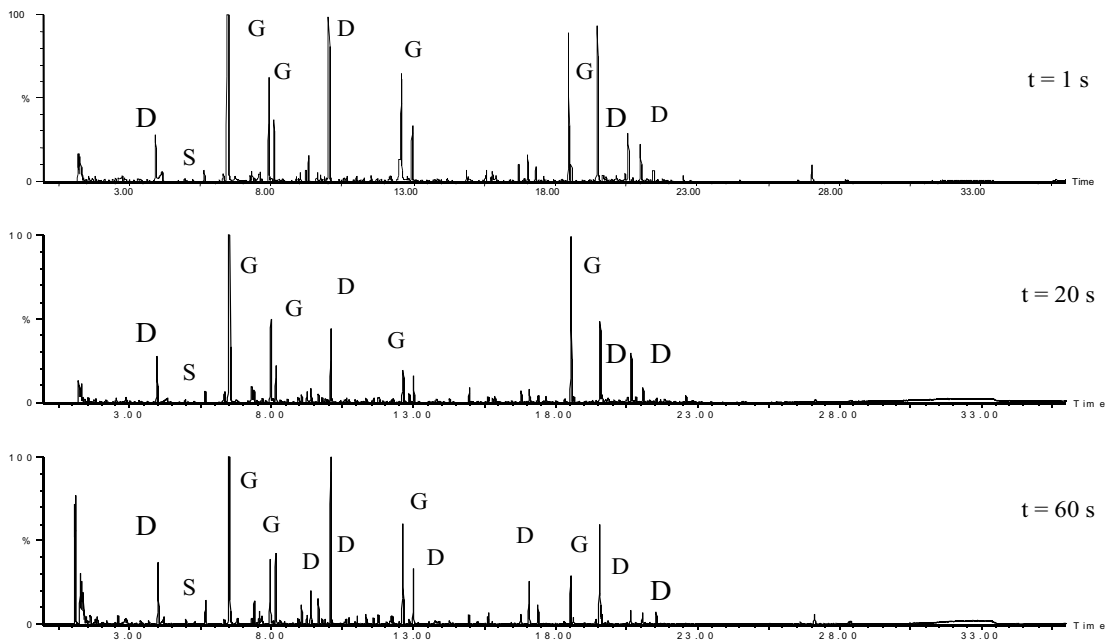


Fig. 3. Pyrograms of acrylic-styrene resin obtained after different times of pyrolysis (G – main polymer compounds, S – components occurring in small quantities, D – products of degradation).

polyethylene was performed. For each of these materials, five measurements were performed in the same conditions, each time taking care, that collected samples had similar sizes (masses). Average retention times of chosen components and relative intensities of their peaks were determined (for each peak relating its area to the area of the characteristic peak of a given polymer). The repeatability of both of these sizes was

evaluated by means of the relative standard deviation (*RSD*). Obtained results are presented in Table III.

For all of the examined polymers, very good repeatability of retention times of pyrolysis products (*RSD* did not exceed 0.5 %) was achieved. One can infer on this basis that the process of chromatographic separation has very good repeatability, and particular parts of the apparatus set do not disrupt this separation in an accidental manner.

TABLE III. RESULTS OF STUDY OF REPEATABILITY OF MEASUREMENT PARAMETERS OBTAINED FOR DIFFERENT POLYMERS

Polymer	Compound name	Retention time		Relative intensity	
		Mean [min]	<i>RSD</i> [%]	Mean [min]	<i>RSD</i> [%]
Epidiane	Phenol	8.55	0.05	0.81	3.5
	2-methylphenol	9.85	0.02	0.18	10.0
	3-methylphenol	10.17	0.02	0.17	6.7
	4-ethylphenol	11.71	0.01	0.14	12.8
	Methylbenzaldehyde	12.75	0.01	0.25	17.7
	1,2,3,5-tetramethylbenzene	14.04	0.02	1.00	0.0
	Dibutyl phthalate	21.98	0.45	0.17	18.4
Polyurethane	1,3-diaminopropane	1.22	0.32	0.62	10.0
	P-alpha-dimethylphenylethylamine	1.30	0.29	0.19	37.9
	2-methylpentanal	1.51	0.22	0.33	37.8
	2-penten-1-ol	3.74	0.06	0.13	20.1
	2,4-diisocyaniano-1-methylbenzene	14.19	0.07	1.00	0.0
	2,4-diisocyaniano-2-methylbenzene	14.31	0.06	0.64	6.5
Acrylic-styrene resin	Toluene	3.97	0.04	0.98	32.8
	Styrene	6.54	0.12	8.66	22.6
	2-hydroxyethyl acrylate	7.97	0.10	0.73	9.8
	Nonylcyclopropane	10.07	0.07	0.84	20.5
	Caprolactone	12.63	0.08	0.73	17.8
	Lauryl metarylate	18.54	0.08	1.00	0.0
	Dimer of styrene	19.53	0.08	0.83	11.1
Poliethylene	1-hexene	1.60	0.28	1.70	24.4
	1-heptene	2.18	0.25	0.69	23.9
	1-octene	3.35	0.10	0.45	22.5
	1-nonene	4.99	0.07	0.54	21.6
	1-decene	6.75	0.07	1.00	0.0
	1-dodecene	10.07	0.06	0.55	24.6
	1-tetradecene	13.02	0.07	0.70	28.9
1-heptadecene	16.84	0.06	0.52	31.9	

The research showed, however, the occurrence of considerable differences in the intensity of peaks originating from particular components of the examined polymers (the *RSD* value in the case of many compounds exceeds a level of 30%). The observed problems are linked mainly with the difficulty of collecting exactly the same quantity of analysed material every time. Most probably also, the pyrolytical process itself can not take place repeatedly, and also the response of the detector set in the mass spectrometer may not be sufficiently stable over time.

### 3.3. Derivatisation

In the last stage of the research, the influence of the derivatisation process on the analysis of resins containing (in their composition) compounds such as alcohols with many hydroxyl groups, carboxylic acids and unsaturated fatty acids was followed. In Figure 4, results of the analysis of a paint sample of unknown composition (test paint LKA 1) are presented, performed in the established optimum conditions. A sequence of peaks is visible linked with the original components of the paint and products of their degradation. The enlarged fragment shows the incomplete separation of components. In order to separate these components, derivatisation with the use of aqueous solution of tetramethyloammonium hydroxide (TMAH) at a concentration of 10% was performed. A significant improvement in the resolution of peaks, and also a shift toward lower values of retention times of the appropriate components were observed, which is related to a conversion of these compounds into methyl derivatives.

An additional modification of the analytical procedure, consisting in performing pyrolysis with derivatisation in two stages, was also introduced. In the first

stage, after initial mixing of the examined sample with the derivatising reagent, pyrolysis at a temperature of 400°C was performed and in the second stage, the same sample was subjected to pyrolysis at a temperature of 750°C. Results presented in Figure 5 show that after the initial derivatisation, those compounds requiring a lower temperature of pyrolysis underwent the process, and in the second stage, remaining components requiring a higher temperature of pyrolysis, became visible. The main advantage of such a two-stage procedure is the possibility of obtaining greater measurement information for a single sample. At the same time, it decreases the risk of interference of signals originating from one compound with signals originating from others.

The obtained results indicate that the derivatisation process is working correctly, both in the case of performing one- and two-stage analysis. It should be mentioned, however, that there are materials which can occur, in the case of which derivatisation will not cause any change in parameters of distribution. This is due to a lack of compounds in their composition undergoing a reaction with a defined derivatising reagent.

### 3.4. The analytical procedure

On the basis of the performed experiments, a procedure for analysis of paint samples originating from the site of a traffic accident was developed. Analysis of paint samples is as follows:

- collect (under a microscope) a fragment of paint coat of area about 1 mm<sup>2</sup> by means of a scalpel, place on a quartz-chip, then transfer the fragment to an (earlier) cleaned and dried quartz test tube;
- place the test-tube inside the spiral of the platinum wire (in the filament of the pyrolyser);

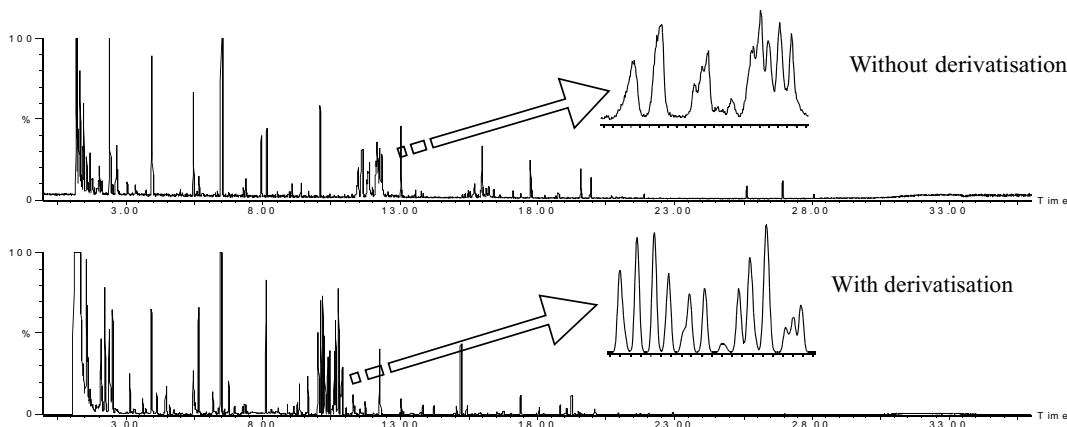


Fig. 4. Pyrograms of a paint sample of unknown composition obtained without derivatisation and after derivatisation.

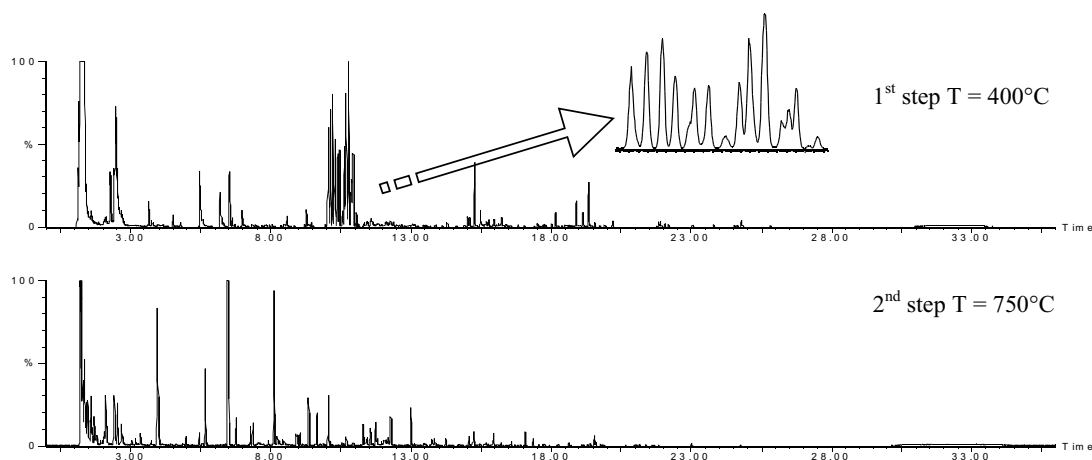


Fig. 5. Pyrograms of a paint sample of unknown composition obtained as a result of two-stage derivatisation.

- wash the test tube with a stream of helium for about 1 minute in the pyrolyser chamber, which causes the removal of remainders of the air from the system;
- fix the temperature of the heating element to 750°C for 20 s pyrolysis of the analysed sample takes place and its products are transferred onto the chromatographic column;
- compare the obtained mass spectra with spectra contained in the data base, and (compare) entire chromatograms (pyrograms) with chromatograms (pyrograms) of standard materials placed in the base of paints and polymer materials;
- if peaks present in the obtained pyrograms are not well separated, perform analysis of the sample using the initial derivatisation.

The procedure of derivatisation is presented below:

- introduce about 1  $\mu$ l of the derivatising solution onto the quartz-chip;
- place the collected fragment of examined material onto the quartz-chip;
- introduce again about 1  $\mu$ l of the derivatising solution onto the quartz-chip;
- wait about 20 min in order to evaporate the solvent, then place the sample in the pyrolyser and perform pyrolytic analysis.

In the case of analysis with derivatisation, one can perform two-stage analysis consisting in subjecting the same sample to pyrolysis twice: in the first stage at a temperature of 400°C, and in the second at 750°C.

In the case of having at one's disposal a comparatively large amount of sample, the procedure can embrace analysis both without derivatisation and with one-and two-stage derivatisation.

The aim of broadening the analytical procedure is to obtain as great an amount of useful measurement information as possible, which, in consequence, increases the reliability of the identification and comparative analysis of the studied materials.

#### 4. Summary

A procedure of analysis of paints by the pyrolytic gas chromatography method with the use of a CDS Pyroprobe 2000 coupled with a GC-MS TurboMass by Perkin Elmer was developed. The efficacy of the analytical procedure was checked in the course of the analysis of several chosen polymer materials.

It was established that the repeatability of retention times of each component of the analysed materials is very good, and so the procedure can be applied to qualitative analyses performed for identification and comparative purposes. The repeatability of the intensity of measuring signals is, however, very poor. Thus, at the present stage of knowledge of the analytical possibilities of the Py-GC-MS method, performing quantitative and semi-quantitative analyses is impossible.

The optimum quantity of analysed polymer is about 1 mm<sup>2</sup> and covers the surface of the quartz-chip placed in the quartz-vial. An excess of sample can cause relative strengthening of signals originating from the main components, as well as overloading of the column, due to which irregular shapes of peaks can be observed. An effect of introducing too small a quantity of sample can be the absence of essential peaks originating from some of the components. The established optimum quantity of sample for analysis enables examination of paint samples collected as



evidence from crime scenes in the majority of cases encountered by forensic experts.

The program of the gas chromatograph enables performance of analysis within the space of about 34 minutes. The time of return to the ready state of the GC-MS system after every measurement is about 15 minutes. Thus, it is possible to perform analysis of several samples (with at least three repetitions) in the course of one day.

The performed research showed that the worked out procedure fulfils basic criteria concerning criminalistic analysis, such as: the possibility of obtaining reliable and repeatable results, short time of the analytical process and low requirements regarding the quantity of analysed material. Furthermore, the Py-GC-MS method, by providing information about many components of the analysed material, creates the possibility of differentiation of samples of very similar chemical composition.

Summing up, one can state that the method can be applied to the analysis of fragments of car paints both for identification and comparative purposes. It is currently being introduced to routine work in the Institute of Forensic Research, Krakow.

#### Aknowledgements

The authors are grateful to Dr Joachim Geyer-Lippmann, from the Laboratory of the Berlin Police (LKA) for valuable remarks and a helpful discussion.

#### References

1. Caddy B., Forensic examination of glass and paint, Tylor & Francis, London 2001.
2. Cappitelli F., Learner T., Chiantore O., An initial assessment of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of oils from dried paint films, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003, 63, 339–348.
3. Challinor J. M., Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis methylation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1991, 18, 233–244.
4. Milczarek J. M., Zięba-Palus J., Kościelniak P., Application of pyrolysis-gas chromatography to car paint analysis for forensic purposes, *Problems of Forensic Sciences* 2005, 41, 7–18.
5. Nieznańska J., Zięba-Palus J., Kościelniak P., Physico-chemical study of car paints coats, *Problems of Forensic Sciences* 1999, 39, 77–94.
6. Ryland S. G., Jergovich T. A., Kirkbride K. P., Current trends in forensic paint examination, *Forensic Science Review* 2006, 18, 98–117.
7. Thorburn Burns D., Doolan K. P., A comparison of pyrolysis – gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy for the characterisation of automotive paint samples, *Analytica Chimica Acta* 2005, 539, 145–155.
8. Thorburn Burns D., Doolan K. P., The discrimination of automotive clear coat paints indistinguishable by Fourier transform infrared spectroscopy via pyrolysis – gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 2005, 539, 157–164.
9. Wampler T. Practical applications of analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 71, 1–12.
10. Zięba-Palus J., Borusiewicz R., Examination of multi-layer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2006, 792/793, 286–292.

---

#### Corresponding author

Janina Zięba-Palus  
Instytut Ekspertyz Sądowych  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Kraków  
e-mail: jzieba@ies.krakow.pl

---

# OPRACOWANIE WARUNKÓW ANALIZY IDENTYFIKACYJNEJ I PORÓWNAWCZEJ LAKIERÓW SAMOCHODOWYCH METODĄ PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ SPRZĘŻONEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS (PY-GC-MS)\*

## 1. Wstęp

W laboratorium kryminalistycznym bardzo często analizowane są próbki lakierów pochodzące z miejsca wypadku drogowego czy włamania, jak również znajdujące na ubraniu osoby potrąconej przez samochód lub na narzędziu czynu. Rutynowe badania analityczne przeprowadzane w takich przypadkach ukierunkowane są na określenie, oprócz barwy i budowy, również składu chemicznego próbki lakierowej. W szczególności identyfikuje się rodzaj żywic tworzących osnowę polimerową, pigmenty nieorganiczne i organiczne oraz wypełniacze, a także inne substancje dodatkowe, jak plastyfikatory i modyfikatory [1]. Informacje te są niezwykle cennym materiałem wspomagającym proces dochodzeniowy.

Analiza chemiczna lakierów jest zadaniem stosunkowo trudnym, głównie ze względu na bardzo małe rozmiary badanej próbki i jej wielowarstwową strukturę. Identyfikację może utrudniać duża różnorodność obecnych w warstwie lakierowej związków chemicznych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Dlatego też w praktyce analitycznej najczęściej stosuje się kilka wzajemnie uzupełniających się metod analitycznych spośród takich, jak metody mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDX i XRF) umożliwiające identyfikację pigmentów nieorganicznych i wypełniaczy, spektrometrii FTIR i Ramana pozwalające na identyfikację żywic tworzących spoiwo lakieru oraz określenie jego składu pigmentowego, czy też metodę pirolitycznej chromatografii gazowej (Py-GC-MS), dającą możliwość bardziej wnikliwej identyfikacji żywic i dodatków [5, 6, 10].

Metoda Py-GC-MS polega na przeprowadzaniu próbki z fazy stałej w gazową poprzez ogrzewanie próbki w pirolizerze (Py), rozdzieleniu związków będących jej składnikami na kolumnie chromatograficznej (GC) i detekcji tak rozdzielonych związków w spektrometrze mas (MS). W trakcie pirolizy analizowany materiał polimerowy ulega rozkładowi do prostszych związków o mniejszej masie cząsteczkowej. Zachodząca fragmentacja jest charakterystyczna dla danego typu materiału ze względu na jego skład i budowę (np. usieciowanie). Powstałe w wyniku pirolizy cząsteczki wprowadzane są na kolumnę chromatograficzną. Widoczne na otrzymanym chromatogramie (pirogramie) piki identyfikuje się na

podstawie ich widm masowych, co w rezultacie pozwala na dokładną identyfikację składu polimerowego badanej próbki lakierowej [4]. Dodatkowe zastosowanie derywatywacji chemicznej umożliwia identyfikację związków chemicznych, takich jak alkohole wielowodorotlenowe, kwasy karboksylowe, nienasycone kwasy tłuszczowe oraz inne dodatki ulegające reakcji z odczynnikami derywatyżującymi [2, 3].

Ostatnio wzrosło zainteresowanie kryminalistów metodą Py-GC-MS, co stało się przyczyną pojawienia się prac dotyczących jej wykorzystania w analizie śladów lakierowych. I tak, Wampler [9] dokonał przeglądu aktualnych zastosowań metody Py-GC-MS w pracy laboratoriów kryminalistycznych. Omówił jej wykorzystanie m.in. do analizy śladów gumy pochodzących z opon samochodowych, taśm klejących, farb i lakierów (głównie samochodowych), klejów i różnego rodzaju pokryć. Przedstawił również zastosowanie metody pirolitycznej do kontroli jakości produktów, wykrywania zanieczyszczeń produkcyjnych, jak również potwierdzania nielegalnych praktyk konkurencyjnych firm. Thorburn Burns i Doolan [7, 8] badali fragmenty takich samochodowych powłok lakierowych, które, należąc do jednej klasy (ze względu na podobny skład spoiwa), nie mogły być rozróżnione metodą FTIR. Wykazali, że dopiero zastosowanie metody Py-GC-MS umożliwia dokonanie podziału grupy badanych próbek na dodatkowe podklasy i ich rozróżnienie.

W Polsce odnotowuje się ciągły wzrost liczby wypadków samochodowych i innych zdarzeń drogowych. W konsekwencji liczba spraw tego typu przekazywanych do Instytutu Ekspertyz Sądowych jest nie tylko coraz większa, ale nasilają się również trudności w ich opracowaniu (rozwiązywaniu). Zalety i możliwości analityczne metody Py-GC-MS pozwalają przypuszczać, że może ona być pomocna w identyfikacji i rozróżnianiu fragmentów powłok lakierowych w takich przypadkach, gdy inne narzędzia analityczne, rutynowo stosowane do tego celu, nie dają wystarczająco bogatych informacji o badanej próbce. W związku z tym podjęto wysiłki zmierzające do wprowadzenia tej metody do praktyki badawczej IES. Opisane poniżej badania stanowią pierwszy krok w tym kierunku i są poświęcone opracowaniu procedury analitycznej analizy próbek lakierowych metodą Py-GC-MS. Dodatkowym celem było osiągnięcie tzw. spójności pomiarowej, czyli określenie takich warunków pomiarowych, przy których wyniki analiz lakie-

\* Badania zrealizowane ze środków Komitetu Badań Naukowych w ramach projektu nr OT00C01326.

rów metodą Py-GC-MS otrzymane w IES mogą być bezpośrednio porównywane z wynikami otrzymanymi tą samą metodą dla tych samych próbek w innych ośrodkach należących do Europejskiej Sieci Laboratoriów Sądowych (ENFSI).

## 2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano zestaw aparatury składający się z pirolizera Pyroprobe 2000 z interfejsem Pyroprobe 1500 (CDS Analytix) oraz z chromatografu gazowego Auto System XL Gas Chromatograph (Perkin Elmer) sprzężonego ze spektrometrem mas Turbo Mass GOLD Mass Spectrometer (Perkin Elmer). Pirolizer Pyroprobe 2000 umożliwiał podgrzewanie pulsacyjne próbki do 20000°C/s, podgrzewanie liniowe 0,01°C/min, a jego zakres temperaturowy sięgał do 1400°C w krokach wynoszących 1°C. Jako element grzejny stosowano żarnik w formie platynowej spirali, w której wnętrzu umieszczano kwarcową próbkówkę wraz z patyczkiem kwarcowym, na który nanoszono badaną próbkę. Chromatograf był wyposażony w kolumnę kapilarną Rtx-35MS (RESTEK) o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. W skład fazy stacjonarnej o grubości 0,25  $\mu$ m wchodził 35% difenylopolisiloksan i 65% dimetylopolisiloksan. Gazem nośnym był hel. Parametry zestawu GC-MS to: jonizacja elektronami (EI), temperatura linii transferowej 240°C, temperatura źródła jonów w spektrometrze 180°C.

Badania prowadzono z wykorzystaniem następujących próbek: polistyren (kolekcja IES); lakier (żywica) akrylowo-styrenowy – AC4 (próbka wzorcowa AkzoNobel); polietylen (CDS Analytix); epidian (kolekcja IES); poliuretan (kolekcja IES); lakier testowy LKA 1 (kolekcja LKA, Berlin). Do derywatywacji próbek lakierowych stosowano 10% roztwór wodny wodorotlenku tetrametyloamonowego – TMAH (Merck).

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Optymalizacja warunków pomiarowych

Przeprowadzono kilkietapową optymalizację różnych czynników wpływających na pomiar analityczny w metodzie Py-GC-MS. Dążono do tego, by informacje pomiarowe uzyskiwane dla pojedynczej próbki były jak najbogatsze, lecz jednocześnie by dotyczyły podstawowych składników tej próbki i były łatwe do interpretacji.

W pierwszym etapie dokonano optymalizacji warunków analizy chromatograficznej na drodze zmian programu temperaturowego kolumny i ciśnienia gazu nośnego. Ciśnienie regulowano w zakresie od 50 do 80 kPa, stałą temperaturę początkową 40°C utrzymywano w granicach od 2 do 3 min, a gradient temperaturowy zmie-

niano w zakresie od 10 do 12°C/min w przedziale od 40°C do 320°C (tj. do temperatury największej, jak była możliwa do osiągnięcia w stosowanym systemie aparaturowym). Badania wykonano przy użyciu wzorca polistyrenu, obserwując na uzyskiwanych pirogramach piki związane z produktami jego pirolizy (monomeru, dimeru i trimieru). Dążono do tego, by wartości czasów retencji tych składników były jak najbardziej zbliżone do wartości uzyskiwanych w Laboratorium Policji Berlińskiej (LKA) należącym do Grupy Roboczej ENFSI ds. Lakierów i Szkła (European Paint and Glass Group) i posiadającym wieloletnie doświadczenie przy stosowaniu tej techniki z użyciem pirolizera CDS. Warunki przyjęte za optymalne i uzyskane w tych warunkach wyniki analityczne przedstawiono w tabeli I.

Stwierdzono, że w przypadku zaobserwowania zmian w wartościach czasów retencji głównych składników próbek w trakcie wykonywania analiz lub po zmianie kolumny chromatograficznej należy zmodyfikować warunki pracy chromatografu poprzez nieznaczne zmiany wartości ciśnienia gazu nośnego.

Następnie ustalono odpowiedni zakres skanowania jonów w spektrometrze mas. W odróżnieniu od warunków przyjętych w LKA (zakres 29–500 m/z) postanowiono prowadzić analizę w węższym zakresie 35–500 m/z. Takie ustawienie pozwoliło zredukować szum pomiarowy (widoczny na rycinie 1), mogący uniemożliwić obserwację związków występujących w śladowych ilościach.

W przypadku bardzo małych próbek dokładne wyznaczenie masy fragmentu lakierowego umieszczonego w pirolizerze jest bardzo trudne. Wpływ ilości próbki na wynik pomiaru zbadano, stosując zatem wielkości względne. Jako jednostkę podstawową wybrano najmniejszą porcję próbki, jaką analityk może pobrać przy użyciu igły preparacyjnej (wspomagając się obserwacją pod mikroskopem stereoskopowym), a następnie przemieścić na patyczek kwarcowy i do próbkówki kwarcowej umieszczonej w żarniku pirolizera. Wyniki pomiarowe otrzymane dla próbki żywicy akrylowo-styrenowej o rozmiarze równej jednostce podstawowej i próbek 2, 10 i 20-krotnie większych, zestawiono w tabeli II.

Zaobserwowano wzrost intensywności pików wraz ze zwiększeniem ilości badanej próbki, przy czym piki pochodzące od głównych składników i produktów ich degradacji wzrastały bardziej niż inne. Istnieje zatem ryzyko, że piki pochodzące od składników występujących w mniejszych stężeniach (np. kwas metakrylowy) mogą zostać niezauważone podczas analizy małych próbek. Jednocześnie przy większych rozmiarach próbki zaobserwowano pojawienie się niesymetrycznych i rozciągniętych pików pochodzących od niektórych składników (np. kaprolakton, styren) i produktów ich degradacji (np. metylostyren), co można prawdopodobnie przypisać niepełnej pirolizie badanego materiału. Przyjęto zatem, że w dalszych badaniach będą pobierane próbki o rozmiarze

10-krotnie większym od jednostki podstawowej (próbka taka zajmuje w przybliżeniu całą powierzchnię patyczka kwarcowego, czyli ok. 1 mm<sup>2</sup>).

Wpływ temperatury pirolizy na jej przebieg i otrzymane produkty zbadano, poddając analizie próbkę żywicy akrylowo-styrenowej w różnych temperaturach w zakresie od 250°C do 1200°C przy czasie pirolizy 20 s. Zakres ten był ograniczony najniższą i najwyższą możliwą do otrzymania wartością temperatury wygrzewania żarnika pirolizera w używanym zestawie. Otrzymane pirogramy przedstawiono na rycinie 2.

Zaobserwowano, że w temperaturze poniżej 750°C dla niektórych składników występujących w próbce w mniejszych ilościach (S) nie obserwuje się pików lub ich intensywność jest mała. Gdy temperatura pirolizy wzrasta powyżej 750°C, następuje silniejsza degradacja głównych składników (G) polimeru, czego wynikiem jest pojawienie się dużej liczby dodatkowych pików (D). W rezultacie otrzymuje się zbyt złożone pirogramy, co może mieć wpływ na prawidłową ich interpretację, szczególnie w przypadku wykonywania analiz porównawczych. Jako najbardziej optymalną temperaturę do prowadzenia pirolizy wybrano 750°C. Na pirogramach otrzymanych w tej temperaturze wyraźnie widoczne są piki pochodzące zarówno od głównych składników, jak i od składników występujących w mniejszych ilościach w badanej próbce. Jednocześnie nie obserwuje się zbyt silnej degradacji jej głównych składników.

W celu zbadania wpływu czasu pirolizy na jej przebieg i rodzaj otrzymanych produktów, próbki żywicy akrylowo-styrenowej poddano analizom w temperaturze 750°C w warunkach trwania pirolizy od 1 do 120 s. Przykładowe pirogramy przedstawiono na rycinie 3.

Wraz z wydłużeniem czasu pirolizy do 10 s wzrastała liczba pików pochodzących od powstających związków, wśród których były zarówno główne składniki żywicy (G), składniki występujące w mniejszych ilościach (S), jak również produkty ich degradacji (D), takie jak np. toluen, 5-oktadekan, metylostyren czy dimer styrenu. Wyniki uzyskane po czasach 10, 20 i 30 s praktycznie nie różniły się między sobą. W wyniku pirolizy trwającej dłużej niż 30 s wzrastały piki pochodzące od głównych składników analizowanej próbki (np. styrenu, metakrylanu laurylu) i produktów degradacji kosztem redukcji intensywności innych, często istotnych śladowych składników (np. kwas metakrylowy). W związku z tym do dalszych badań wybrano jako optymalny czas pirolizy równo 20 s.

### 3.2. Powtarzalność pomiarów

W kolejnym etapie badań wyznaczono powtarzalność pomiarów. W tym celu wykonano analizę próbek wybranych czterech różnych polimerów: epidianu, poliuretanu żywicy akrylowo-styrenowej i polietylenu. Dla każ-

dego z tych materiałów wykonano w tych samych warunkach po pięć pomiarów, każdorazowo dbając, aby pobierane próbki miały zbliżone rozmiary (masy). Wyznaczono średnie czasy retencji wybranych składników i względne intensywności ich pików (dla każdego pików, odnosząc jego pole powierzchni do pola powierzchni pików charakterystycznego dla danego polimeru). Powtarzalność obu tych wielkości oceniono za pomocą względnego odchylenia standardowego (*RSD*). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli III.

Dla wszystkich badanych polimerów otrzymano bardzo dobrą powtarzalność czasów retencji produktów pirolizy (wartość *RSD* nie przekraczała 0,5%). Na tej podstawie można wnioskować, iż proces rozdziału chromatograficznego jest bardzo dobrze powtarzalny, a poszczególne części zestawu aparatury nie zaburzają w sposób przypadkowy tego rozdziału.

Badania wykazały jednakże występowanie znacznych różnic w intensywności pików pochodzących od poszczególnych składników badanych polimerów (wartość *RSD* przekracza w przypadku wielu związków poziom 30%). Obserwowane problemy są związane głównie z trudnością pobierania za każdym razem dokładnie tej samej ilości analizowanego materiału. Prawdopodobnie również sam proces pirolityczny może nie zachodzić powtarzalnie, a także odpowiedź detektora w spektrometrze mas może nie być wystarczająco stabilna w czasie.

### 3.3. Derywatywacja

W ostatnim etapie badań prześledzono wpływ procesu derywatywacji na analizę żywic zawierających w swoim składzie takie związki, jak alkohole wielowodorotlenowe, kwasy karboksylowe oraz nienasycone kwasy tłuszczowe. Na rycinie 4 przedstawiono wynik analizy próbki lakieru o nieznanym składzie (lakier testowy LKA 1), przeprowadzonej w ustalonych optymalnych warunkach. Widoczny jest szereg pików związanych ze składnikami pierwotnymi lakieru i produktami ich degradacji. Powiększony fragment uwidacznia niepełne rozdzielanie składników. Aby rozdzielić te składniki, przeprowadzono derywatywację przy zastosowaniu wodnego roztworu wodorotlenku tetrametyloamonowego (TMAH) o stężeniu 10%. Zaobserwowano znaczącą poprawę rozdzielczości pików, a także przesunięcie w kierunku niższych wartości czasów retencji odpowiednich składników, co związane jest z przemianą tych związków w pochodne metylowe.

Wprowadzono również dodatkową modyfikację procedury analitycznej polegającą na przeprowadzeniu pirolizy z derywatywacją w dwóch etapach. W pierwszym etapie po wstępnym zmieszaniu badanej próbki z odczynnikiem derywatyżującym przeprowadzano pirolizę w temperaturze 400°C, a w drugim etapie tę samą próbkę poddawano pirolizie w temperaturze 750°C. Wyniki przedstawione na rycinie 5 pokazują, że po wstępnej de-

rywatywacji uległa pirolizie część związków wymagających niższej temperatury pirolizy, a w drugim etapie uwidoczniły się pozostałe składniki wymagające wyższej temperatury. Podstawową zaletą takiego dwuetapowego postępowania jest możliwość uzyskania większej informacji pomiarowych dla pojedynczej próbki. Jednocześnie zmniejsza się ryzyko interferowania sygnałów pochodzących od jednych związków z sygnałami pochodzącymi od innych.

Otrzymane wyniki wskazują na prawidłowe działanie procesu derywatywacji zarówno w przypadku prowadzenia analizy jedno-, jak i dwuetapowej. Warto jednak zaznaczyć, iż mogą występować materiały, w przypadku których derywatywacja nie przyniesie żadnej zmiany w parametrach rozdziału. Spowodowane jest to brakiem w ich składzie związków ulegających reakcjom z określonym odczynnikiem derywatywującym.

### 3.4. Procedura analityczna

Na podstawie wykonanych eksperymentów opracowano procedurę analizy próbek lakierowych pochodzących z miejsca wypadku drogowego. Analiza próbek lakierowych wygląda następująco:

- pobrać za pomocą skalpela, pod mikroskopem, fragment powłoki lakierowej o powierzchni ok. 1 mm<sup>2</sup>, umieścić na kwarcowym patyczku, po czym przynieść go do wcześniej oczyszczonej i osuszonej próbki kwarcowej;
- umieścić próbkę wewnątrz spirali z drutu platynowego (w żarniku pirolizera);
- obmywać próbkę strumieniem helu przez ok. 1 min w komorze pirolizera, co powoduje usunięcie resztek powietrza z układu;
- ustalić temperaturę elementu grzejnego na 750°C przez 20 s – zachodzi piroliza analizowanej próbki, a jej produkty są transferowane na kolumnę chromatograficzną;
- porównać otrzymane widma masowe z widmami zawartymi w bazie danych, a całe chromatogramy (pirogramy) porównać z chromatogramami (pirogramami) wzorcowymi umieszczonymi w bazie lakierów i materiałów polimerowych;
- jeżeli otrzymane na pirogramie piki nie są dobrze rozdzielone, wykonać analizę próbki, stosując wstępną derywatywację.

Poniżej zamieszczono procedurę derywatywacji:

- nanieść ok. 1 l roztworu do derywatywacji na patyczek kwarcowy;
- umieścić pobrany fragment badanego materiału na patyczku kwarcowym;
- nanieść dodatkowo kolejny 1 l roztworu do derywatywacji na patyczek kwarcowy;

- odczekać ok. 20 min w celu odparowania rozpuszczalnika, po czym umieścić próbkę w pirolizerze i przeprowadzić analizę pirolityczną.

W przypadku prowadzenia analizy z derywatywacją można wykonać analizę dwuetapową polegającą na poddawaniu pirolizie tej samej próbki dwukrotnie: w pierwszym etapie w temperaturze 400°C, a w drugim w 750°C.

W przypadku dysponowania stosunkowo dużą ilością próbki, procedura może obejmować analizę zarówno bez derywatywacji, jak i z derywatywacją jedno- i dwuetapową.

Poszerzenie procedury analitycznej ma na celu uzyskanie jak największej liczby użytecznych informacji pomiarowych, co w konsekwencji zwiększa wiarygodność badań identyfikacyjnych i porównawczych analizowanych materiałów.

## 4. Podsumowanie

Opracowano procedurę analizy lakierów metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z zastosowaniem zestawu CDS Pyroprobe 2000 w połączeniu z GC-MS TurboMass produkcji Perkin Elmer. Poprawność procedury analitycznej sprawdzono w trakcie analizy kilku wybranych materiałów polimerowych.

Stwierdzono, że powtarzalność czasów retencji poszczególnych składników analizowanych materiałów jest bardzo dobra, a więc procedura nadaje się do analiz jakościowych prowadzonych w celach identyfikacyjnych i porównawczych. Powtarzalność intensywności sygnałów pomiarowych jest jednak bardzo słaba. W związku z tym na obecnym etapie rozpoznania możliwości analitycznych metody Py-GC-MS prowadzenie analiz ilościowych i półilościowych jest niemożliwe.

Optymalna ilość analizowanego polimeru ma rozmiar ok. 1 mm<sup>2</sup> i zajmuje powierzchnię patyczka kwarcowego umieszczanego w próbce kwarcowej. Nadmiar próbki może spowodować względne wzmocnienie sygnałów pochodzących od głównych składników, jak również spowodować przeładowanie kolumny, przez co mogą być obserwowane piki o nieregularnym kształcie. Efektem pobrania zbyt małej ilości próbki może być nieobecność istotnych pików pochodzących od części składników. Wyznaczona optymalna ilość próbki do analizy pozwala na badanie zabezpieczonych śladów lakierowych z miejsca zdarzenia w większości przypadków, z jakimi może spotkać się kryminalistyk.

Program chromatografu gazowego pozwala na analizę trwającą ok. 34 min. Czas powrotu do stanu gotowości układu GC-MS po każdym pomiarze to ok. 15 min. W związku z tym możliwe jest szybkie (z przynajmniej 3-krotnym powtórzeniem) przeprowadzenie pirolizy kilku badanych próbek lakieru w ciągu jednego dnia.

Wykonane badania udowodniły, że opracowana procedura spełnia podstawowe kryteria dotyczące analiz

kryminalistycznych, takie jak: możliwość otrzymania wiarygodnych i powtarzalnych wyników, krótki czas analizy i małe wymagania co do ilości analizowanego materiału. Ponadto, metoda Py-GC-MS, dając informacje o wielu składnikach analizowanego materiału, stwarza możliwość rozróżnienia próbek o bardzo podobnej budowie chemicznej.

Podsumowując, można stwierdzić, że metoda może być stosowana do analizy fragmentów lakierów samochodowych zarówno w celach identyfikacyjnych, jak i porównawczych. Aktualnie jest ona wdrażana do rutynowej pracy w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie.

#### Podziękowania

Autorzy wyrażają podziękowanie dla dra Joachima Geyer-Lippmanna z Laboratorium Policji Berlińskiej (LKA) za cenne uwagi i dyskusje.