



APPLICATION OF PYROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY TO CAR PAINT ANALYSIS FOR FORENSIC PURPOSES*

Jakub M. MILCZAREK¹, Janina ZIĘBA-PALUS², Paweł KOŚCIELNIAK^{1,2}

¹ *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow*

² *Institute of Forensic Research, Krakow*

Abstract

The application of pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) to car paint analysis for forensic purposes has been reviewed in this paper. The principles of the method and their application to paint analysis are described. On the basis of the literature, the structure of the applied apparatuses is also presented. Moreover, various techniques and procedures that can be carried out using Py-GC analysis are described as well. Results obtained by application of this method in various forensic laboratories over the last few decades attest to the fact that the equipment and methodology are constantly being developed – it is becoming an analytical tool with very great identification and discrimination potential.

Key words

Pyrolysis; Gas chromatography; Car paints.

Received 5 September 2005; accepted 16 November 2005

1. Introduction

The forensic expert very often comes across car paint traces in the course of casework. These samples usually originate from the scene of a car accident or are recovered from the clothes of a person who has been knocked down. The task of the investigator in such cases is usually to establish the car make, model and even year of production, thus facilitating identification of the offender. In such cases it is very often necessary to perform suitable analysis, which allows determination of the chemical content of the paint: the type of resin making up the base of the polymer, inorganic and organic pigments and fillers, and also other additives. Such information, in conjunction with data supplied by road accident experts, is very valuable and can be

useful in investigation. From the point of view of the forensic scientist, the most desirable situation is where the laboratory has at its disposal samples collected from both the scene of the car accident and the suspect. Comparative analyses of varying degrees of complexity can be performed in such a situation, aimed at evaluating the similarity of evidence and control samples.

Car paint analysis is a relatively difficult task. Paint samples collected at a car accident scene are usually very small and have a multi-layer structure. An additional problem is that they have a complex chemical composition, including a large number of combinations of organic and inorganic compounds with many metallic and non-metallic elements. Obtaining reliable and wide-ranging analytical results thus generally requires application of not one, but several independent instrumental methods. Therefore, searching for new methods which allow one to obtain detailed information about the main components of an analysed paint

* The research was financially supported by the State Committee for Scientific Research, Poland, within the project No. 0T00C 013 26.

coat and also all the additives is still a current and important task in the forensic field.

This paper is devoted to one of the newest analytical methods used for paint samples analysis – pyrolysis-gas chromatography. A review (encompassing the years 1973 to 2005) of the most interesting papers on applications of this method to car paint analysis for forensic purposes has been carried out.

2. Method

In criminalistic analyses of paint fragments, the first information to be obtained relates to morphological features: colour, tint and texture of paint are determined as well as the number and sequence of layers and their thickness by application of microscopic methods (stereoscopic, polarizing and fluoroscopic microscopy, microphotometry, absorption and transmission micro-densitometry, micro-colourimetry etc). If the studied paint fragment has a large number of layers this can significantly improve the evidence value of obtained results – because of the individual features of such a set of layers. However, such analyses do not always lead to identification of the make and a type of car because of the possibility of occurrence of changes in the morphological structure of outside layers (e.g. during earlier renovation of car surface).

UV and IR spectrometry [25], Raman spectrometry [13, 19] and X-ray spectrometry coupled with electron microscopy (SEM-EDX) [16] are usually applied to further analyses which include identification of the chemical content of paints. An advantage of these methods is their non-destructive character and the possibility of identifying the main functional groups and structural elements of samples and also determining their elemental content. In many cases, however, even more penetrating analytical methods are required, even though they may destroy the sample.

One such method is gas chromatography (GC), which is commonly applied to separation of multi-component mixtures of volatile organic compounds or gases. However, this method cannot, for obvious reasons, be directly applied to analysis of non-volatile materials like resins, polymers, paints or bonding substances. The pyrolysis technique (Py) can be applied with the aim of converting macro-molecules to smaller, lighter and volatile fragments. By coupling a pyrolyser with a gas chromatograph additionally equipped with a suitable detector, an original and highly specialised measurement system (Py-GC) can be created, which has several important advantages in the forensic analysis of car paints, as illustrated by the examples below.

3. Equipment

Four types of equipment are widely used for performing pyrolysis in Py-GC systems: Curie-point pyrolysers, oven pyrolysers, pyrolysers with a filament and laser pyrolysers, which are only used sporadically. In Curie-point pyrolysers, the sample is located in a contact zone with ferromagnetic material, most commonly in the form of a wire. The analysed material can be positioned in this zone in two ways. In the first technique, the filament is placed in contact with the surface of the solution and the solvent is evaporated. In the second technique, the analysed sample is put directly on the ferromagnetic material in a replaceable sample container. After injection of the sample, the wire is moved to the chamber and then traces of air are washed away by application of a purge gas. Pyrolysis is initiated by sending energy (in the form of radio frequency electromagnetic waves) to the filament. This energy causes heating up of the ferromagnetic element up to the Curie-point, when the material loses its magnetic properties. In these conditions, heating stops. The Curie-point temperature depends on the composition of the applied ferromagnetic material. A fundamental advantage of this technique is the very rapid and precise attainment of the target temperature.

In the case of the second type of equipment used in pyrolysis the oven pyrolyser the sample is introduced onto the heating element in different ways: by gravity, a magnetic pushing rod or a special piston [8]. A very important issue when using such equipment is the necessity of ensuring that the whole zone where pyrolysis is carried out is clean, especially due to the possibility of contamination by an analysed material in previous experiments. An advantage of this pyrolyser is the good repeatability of results, which is often better than that when using the Curie-point pyrolyser.

In many cases, however there is a need for easier, programmed regulation of pyrolysis temperature during analysis. That is why pyrolysers with a glow filament, made of platinum, are currently used most often, with temperature regulated by changing electrical current. Application of platinum is dictated by its low reactivity with components of the analysed sample and pyrolysates. From the point of view of the system geometry, the most practical solution has turned out to be a helix-shaped filament, because it has made it possible to position a sample in a relatively simple way, i.e. in a special quartz micro-tube located inside the filament.

In recent years, a 1064 nm Nd-Yag laser with 23 W/s energy was applied in the role of a pyrolyser combined with a gas chromatograph. It was used with

an Olympus (BH2) microscope, enabling observation of the sample and focussing of the laser beam [2]. Paint analysis was also simultaneously performed by the use of a traditional filament pyrolyser. It was ascertained that micro-pyrolytic gas chromatography is a more promising technique in criminalistics analysis in cases where evidence material was only accessible in small amounts or it was non-homogenous. However, the cost of this equipment is much higher than that of pyrolysers mentioned earlier.

The development of the Py-GC method has also been affected by the state of gas chromatograph accessories. In the early days of car paint analysis by the Py-GC method, i.e. the 1970s [17, 18] and 1980s [1, 5, 10], gas chromatographs were equipped with packed columns, which, however, did not always allow satisfactory separation of pyrolysates. The technique of combining columns of different polarity was commonly used. This analysis was mainly based on a visual evaluation of the presence or absence of particular peaks on a pyrogram, most frequently corresponding to the main products of degradation of the polymer and its monomers. In some cases the relative intensities of the most important signals were also the subject of analysis.

May et al. [15] described the best available system in the 1970 s, which enabled inter-laboratory comparisons of pyrolysis results. Their success lay in the fact that they established analytical conditions that allowed repeatable results to be obtained at a satisfactory level. A Curie-point pyrolyser and a packed column (Porapak Q, 50 80 or 80 100 mesh, silanised) were chosen as the most suitable for analysis after studying many sets of pyrolyser-chromatographic columns.

Application of capillary columns had an important influence on the quality of results obtained during pyrolytic experiments. Bates et al. [3] carried out a series of experiments, whose aim was to check the effectiveness of a capillary column (BP-10 25 m 0.25 mm) in comparison with a packed column (glass, 3.66 m 3.55 mm, 15% filler: Carbowax 20 M on Chromosorb P 60 80 mesh) in car paint analysis. They showed that it was possible to achieve identical differentiation of resins of paints in both cases. However, additional pyrolysates, which were directly correlated with specific functional groups in resin, were determined by application of capillary columns.

Since the 1970s great changes have been also observed in the detection of signals obtained by Py-GC systems. In the early period, (almost) only flame-ionisation detectors (FID) were used in criminalistic analysis of car paints [3, 5, 15]. Currently, mass spectrometers (MS), with application of electron ionisation

(EI) or chemical ionisation (CI), are commonly used [2, 7, 12, 14, 21, 22, 23, 24]. Other types of detectors are sporadically applied [4, 11].

An example of combining pyrolytic gas chromatography with infra-red spectrometry in paint analysis was presented by Hong and Feng [11]. Pyrolysis of samples was carried out using a Curie-point pyrolyser at a temperature of 530°C and then pyrolysates were separated on a capillary column (HP-17, 10 m 0.53 m) at programmed temperature intervals. A Nicole 170 SX IR instrument was used as a detector, working at a temperature of 250°C. Determined compounds: 1,1,1-trichloroethane, acetonitrile, hex-1-ene and 4-vinylcyclohex-1-ene were acknowledged as the best compounds for the purposes of identification of analysed paint samples.

4. Techniques and analytical procedures

The papers described below show that there are very great possibilities for using the Py-GC method for the identification of various components of paints. The authors show that the identification capabilities of the method can be additionally supported and improved by application of special techniques of sample preparation.

The primary products of higher polyacryls degradation by application of the Py-GC-MS set are presented in a paper by Li et al. [14]. At the beginning, sample components were separated by gel chromatography (GPC) with the aim of separation of polymer from light components. After that, the polymer was pyrolysed at temperatures of: 500, 550, 600, 650 and 700°C. Pyrolysates were separated on a capillary column and their identification was carried out by a mass spectrometer. An increase of olefins content with simultaneous decreasing of alcohols content in pyrolysates was observed when the temperature of pyrolysis was increased. The level of determined monomer was also decreased down to its total disappearance at a temperature of 700°C. Additionally, potential routes of degradation of analysed polymers were revealed and the possibility of determining carbon content in poly-acrylate chain branching, on the basis of pyrolysates was demonstrated.

Besides identification of the kind of polymer in paint, it is also very often necessary to determine other components of the sample, because they differentiate samples to a greater extent. In pyrolysis performed in the traditional way, all compounds are released at the same time, so small quantities of additives could be masked by signals originating from the main com-

pounds. This problem is solved by application of pyrolysis with programmed temperature (TPPy) [4]. Analysed material is progressively heated, during which there is a gradual selective desorption of organic additives at temperatures lower than the temperature of decomposition of the main polymer compound. In these types of experiments, the applied pyrolyser was directly connected with a mass spectrometer with metastable atom bombardment (MAB) i.e. without a gas chromatograph. This system, in contrast to traditionally used electron ionisation (EI) or chemical ionisation (CI), does not produce many fragmentation peaks on the mass spectrum, which could influence the sensitivity of analysis. The increase in temperature was programmed in such a way that in the first stage (200°C), solvents trapped in the structure of polymer (toluene, xylene, trimethylbenzene) were evaporated and in the second stage (500°C) "true" pyrolysis was carried out, aimed at detection of additives. Decomposition of the polymer structure of the analysed material occurred in the final step (800°C).

Derivatization is applied in pyrolytic gas chromatography (as in other chromatographic methods) with the aim of improving selectivity [6, 7]. Methylation of alcohols and carboxylic acid is most often performed using trimethyl sulfate or tetramethylammonium hydroxide (TMAH). This modification of analyte allows improvement of the selectivity of the applied system and, consequently, improvement of differentiation and identification of analysed samples. Challinor [7] described a method of simultaneous pyrolytic methylation (SPM), consisting in pyrolysis of analysed alkyd resin in the presence of tetramethylammonium hydroxide. This procedure allowed identification of multi-hydroxide alcohols, carboxylic acids, non-saturated fatty acids and additives among products of reaction. Such a detailed analysis of alkyl resins would not be possible without preliminary derivatization.

In many reports it was shown that results obtained by the Py-GC method allowed differentiation of paint samples even in situations where their chemical content was very similar. In borderline (questionable) cases, application of suitable chemometric methods can help. Wilcken and Schulten studied six soluble paints with similar chemical compositions (one regular and five modified) by application of Py-GC-MS [24]. A typical analysed sample contained four different resins: polyester, acrylate resin, methyl-butyl melamine copolymer and epoxide resin as well as titanium oxide, volatile compounds and four different solvents. Modifications in paints content were related to decreasing amounts of particular components, removing one of them or exchanging it for another component

that had similar properties. Principal component analysis (PCA) was applied to the processing of data obtained during pyrolysis. It was shown that samples content could be identified and compared both by analysis of the characteristic pattern of peaks on a pyrogram and by accurate analysis of particular peaks. On the basis of obtained signals all six samples were distinguished and the kind of applied modification was also determined.

Application of chemometric methods such as Principal Component Analysis (PCA) or Canonical Variates Analysis (CVA) to paint analysis has been described using the example of comparative analysis of 100 paint samples in five colours (white, red, black, blue and silver – 20 samples of each colour) [12] collected from car wrecks. Benefits of the application of statistical methods to analysis of a large number of data were presented: without the performed visualisation, comparison and classification of obtained pyrograms would be too time consuming, and the obtained effect itself would also not be sufficiently legible.

Recently, increasingly great emphasis has been placed on improvement of the appearance of the paint coatings on car bodies, their durability and ease of repair. Economic aspects are also important. Additionally, the technological process itself has also been modified in order to minimise its toxicity – emission of a large amount of volatile organic compounds, mainly solvents, is especially significant. Wampler et al. [23] traced changes in car paint content over a period of about fifty years by application of Py-GC-MS, i.e. from 1940 (Hudson), through 1965 (Buick), 1975 (Chevrolet) to 1995 (General Motors). They also compared 9 samples of black car paints produced by 4 firms between 1992–1994. Important differences between the most important peaks were revealed (ascribed to compounds like MMA, styrene, hydroxylacryl, long chain acrylic and isocyanate). None of the nine paints were characterised by the same combination of peaks on the chromatogram, which, as a consequence, allowed complete differentiation.

In some papers, the advantages of application of the Py-GC method together with other analytical methods have been presented. For example, Burke et al. [5] analysed a set of car paints of known content by pyrolytic gas chromatography, pyrolytic mass spectrometry and infrared spectrometry. They ascertained that application of all these methods allowed identification of most kinds of resins that were components of car paints. However, they indicated the necessity of simultaneous application of at least two of the mentioned methods, which verified and complemented each other. Fifteen years later Burn et al. [20] analysed

TABLE I. A LIST OF DESCRIBED Py-GC SYSTEMS

Pyrolyser	Parameters of pyrolysis	Column	Temperature programme of GC	Detector	Reference
Curie-point	610°C/10 s	Porapak Q 50–80 mesh silanised	100–200°C at 8°C/min 200°C for 25min	FID	[15]
Curie-point	530°C/5 s	Capillary 10 m × 0.53 mm HP-17	50°C for 2 min 50–280°C at 12°C/min	FT-IR	[11]
Curie-point	770°C	Capillary 30 m × 0.313 mm × 1 µm	30°C during 2 min 30–270°C at 8°C/min	MS EI	[7]
Curie-point	610°C/8 s	Packed 2.7 m glass (4 mm/6 mm) 15% carbowax 20M Chromosorb P	70°C for 2 min 70–190°C at 4°C/min 190°C for 20 min	FID	[5]
Curie-point	610°C/4 s	Capillary 25 m × 0.25 mm × 0.25 µm BP10	30°C for 5 min 30–180°C at 10°C/min 180–235°C at 15°C/min 235°C for 15 min	FID	[3]
Filament	800°C/10 s	Packed 4 m stainless steel (1/8") 15% carbowax 20M Chromosorb P	120°C for 16 min	FID	[5]
Filament	750°C/10 s	Capillary 30 m × 0.25 mm HP-5	40°C for 2 min 40–300°C at 6°C/min	MS	[23]
Filament	800°C/10 s	Capillary 60 m Rtx 1	100–240°C at 15°C/min 240°C for 20 min	MS EI	[20]
Filament	850°C/10 s	Capillary 25 m × 0.22 mm × 0.25 µm SGE BPX 5	30°C for 2 min 30–300°C at 4°C/min	MS	[2]
Filament	200°C for 200 s 500°C for 225 s 800°C for 200 s			MS MAB-Tof	[4]
Filament	250–650°C 15°C/ms 650°C/15 s	Capillary 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm HP5-MS	50°C for 1 min 50–300°C at 10°C/min 300°C for 10 min	MS EI	[12]
Filament	750°C/2 s	Capillary 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm Rtx 5	40°C for 3 min 40–280°C at 10°C/min 280°C for 10 min	MS EI	[21, 22]
Laser	>1000°C	Capillary 25 m × 0.22mm × 0.25 µm SGE BPX 5	30°C for 2 min 30–300 at 4°C/min	MS	[2]
Oven	500°C, 600°C, 650°C, 700°C	Capillary 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm 5% PH ME siloksan	80–280°C at 5°C/min	MS	[14]
Oven	500°C/30 s	Capillary 50 m × 0.32 mm × 1 µm BRX 5	50°C for 5 min 50–280°C (25 min) at 7°C/min	MS EI	[24]

twenty one modified alkyd resins with a precisely determined content and showed that the FTIR method did not allow differentiation of modifiers in all cases.

However, this was easily achieved by application of the Py-GC-MS method.

Thorburn, Burns and Doolan [21] compared the effectiveness of Py-GC-MS and FTIR methods in differentiating between car paints. They analysed 75 samples of three kinds of car paints originating from different producers. The obtained results showed the possibility of additional differentiation by the pyrolytic method of samples which, earlier, on the basis of FTIR analysis had been classified into the same category and could not be distinguished.

In the next paper by the same authors [22], the discrimination power of pyrolytic gas chromatography was checked on a set of 300 samples of car paints, which belonged to the same class (ascertained by the FTIR method) and could not be distinguished. The Py-GC-MS method firstly enabled confirmation of the classification of car paints into a particular class and, after that, division into sub-classes. Differentiation of car paints on the basis of height of peaks of significant pyrolysates was additionally possible. It was also suggested that work on establishing a database of car paint pyrograms should be started (in both analogue and digital form). This database should be similar to the existing database of spectra obtained by Fourier Transformation Infrared Spectrometry.

Pyrolysis sets used by various research groups are presented in Table I. Detailed data on temperatures and times of pyrolysis, types of chromatographic columns, temperature programmes and methods of detection are also included in this table.

5. Conclusions

Analysis of the above information obtained from papers and reports in the literature shows that Py-GC is a wide-ranging and effective method of analysis of car paints for forensic purposes. Hyphenation of pyrolytic and chromatographic techniques enables individualisation and separation of macro-molecules and polymers contained in car paints. The broad range of available equipment (various types of pyrolysers, chromatographic columns and detectors) and also the developed analytical procedures (e.g. programmed changes of temperature of pyrolysis, derivatization of analyte) allow optimisation of conditions of performed analysis in various situations which may occur in the everyday practice of a criminalistics laboratory.

It should be also mentioned that analyses performed by the Py-GC method required only a small quantity of analysed sample (especially in the case of laser pyrolysis). This is a very important feature because as much evidence material as possible should be

saved in case further forensic analysis needs to be carried out.

The discussed method unfortunately also has disadvantages. A basic problem is the relatively low stability of conditions of chromatographic separation. This has a direct bearing on the repeatability of analytical results and, in consequence, on the identification and discrimination capabilities of the method. Therefore, chromatograms obtained during pyrolytic experiments could not be directly compared with each other with the same reliability as e.g. spectra obtained by the FTIR method. However, application of identical pyrolysers and chromatographic columns, made by the same producer, could essentially improve repeatability of experimental results and consistency of inter-laboratory comparisons [9].

References

1. Andrasko J., Haeger L., Maehly A. C. [et al.], Comparative analysis of synthetic polymers using combinations of three analytical methods, *Forensic Science International* 1984, 25, 57–70.
2. Armitage S., Saywell S., Roux C. [et al.], The analysis of forensic samples using laser micro-pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 1043–1052.
3. Bates J. W., Allinson T., Bal T. S., Capillary pyrolysis gas chromatography: a system employing a Cure point pyrolyser and a stationary phase of intermediate polarity for the analysis of paint resins and polymers, *Forensic Science International* 1989, 40, 25–43.
4. Boutin M., Lesage J., Ostiguy C. [et al.], Temperature-programmed pyrolysis hyphenated with metastable atom bombardment ionization mass spectrometry (TPPy/MAB-MS) for the identification of additives in polymers, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2004, 15, 1315–1319.
5. Burke P., Curry C. J., Davies L. M. [et al.], A comparison of pyrolysis mass spectrometry, pyrolysis gas chromatography and infra-red spectroscopy for the analysis of paint resins, *Forensic Science International* 1985, 28, 201–219.
6. 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.
7. Challinor J. M., Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis methylation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1991, 18, 233–244.
8. Challinor J. M., Pyrolysis techniques for the characterization and discrimination of paint, [in:] *Forensic examina-*

- tion of paint and glass, Caddy B. [ed.], Taylor & Francis, London 2001.
9. De Forest P. R., Grim D., The potential of pyrolysis-gas chromatography for pattern individualization of macromolecular materials, *Journal of Forensic Sciences* 1974, 19, 113–120.
 10. Fukuda K., The pyrolysis gas chromatographic examination of Japanese car paint flakes, *Forensic Science International* 1985, 29, 227–236.
 11. Hong S., Feng Z. G., Application of pyrolysis gas chromatography – Fourier-transform infra-red spectrometry with wide-bore capillary columns (in Chinese), *Chinese Journal of Chromatography* 1995, 13, 274–276.
 12. Kochanowski B. K., Morgan S. L., Forensic discrimination of automotive paint samples using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with multivariate statistics, *Journal of Chromatographic Science* 2000, 38, 100–108.
 13. Kuptsov A. H., Applications of Fourier transform Raman spectroscopy in forensic science, *Journal of Forensic Sciences* 1994, 39, 305–318.
 14. Li J., Xu H., Shi J. [et al.], Studies of the major degradation products of a higher alkyl polyacrylate using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 1999, 402, 311–318.
 15. May R. W., Pearson E. F., Porter J. [et al.], A reproducible pyrolysis gas-chromatographic system for the analysis of paints and plastics, *Analyst* 1973, 98, 364–371.
 16. Nieznańska J., Zięba-Palus J., Kościelniak P., Physicochemical study of car paints coats, *Problems of Forensic Sciences* 1999, 39, 77–94.
 17. Stewart W. D. Jr., Pyrolysis-gas chromatographic technique for the analysis of automobile finishes: collaborative study, *Journal of the AOAC* 1976, 59, 35–41.
 18. Stewart W. D. Jr., Pyrolysis-gas chromatographic analysis of automobile paints, *Journal of Forensic Sciences* 1974, 19, 121–129.
 19. Suzuki E. M., Carrabba M., In situ identification and analysis of automotive paint pigments using line segment excitation Raman spectroscopy: I. Inorganic topcoat pigments, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 1053–1069.
 20. Thorburn Burns D., Doolan K. P., A comparison of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy for the analysis of a series of modified alkyd paint resins, *Analytica Chimica Acta* 2000, 422, 217–230.
 21. 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.
 22. 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.
 23. Wampler T. P., Bishea G. A., Simonsick W. J., Recent changes in automotive paint formulation using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for identification, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997, 40/41, 79–89.
 24. Wilcken H., Schulten H. R., Differentiation of resin-modified paints by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and principal component analysis, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1996, 355, 157–163.
 25. Zięba-Palus J., Application of micro-Fourier transform infrared spectroscopy to the examination of paint samples, *Journal of Molecular Structure* 1999, 511/512, 327–335.

Corresponding author

Jakub M. Milczarek
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. Ingardena 3
PL 30-060 Kraków
e-mail: milczarek@chemia.uj.edu.pl

ZASTOSOWANIE METODY PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO ANALIZY LAKIERÓW SAMOCHODOWYCH DLA CELÓW KRYMINALISTYCZNYCH*

1. Wprowadzenie

Ekspert kryminalistyki bardzo często spotyka się w rutynowej pracy ze śladami lakierów samochodowych. Zwykle takie próbki pochodzą z miejsca wypadku drogowego lub są znajdowane na ubraniu osoby potrąconej przez samochód. Zadaniem osób prowadzących dochodzenie jest wówczas zwykle ustalenie marki samochodu, jego modelu, a nawet roku produkcji, co w konsekwencji ułatwia ujawnienie sprawcy przestępstwa. W takich przypadkach często zachodzi konieczność wykonania odpowiednich badań analitycznych pozwalających na określenie składu chemicznego próbki lakierowej: rodzaju żywicy tworzącej osnowę polimerową, pigmentów nieorganicznych i organicznych oraz wypełniaczy, a także innych substancji dodatkowych. Informacje te w połączeniu z danymi udostępnionymi przez ekspertów do spraw wypadków drogowych są niezwykle cennym materiałem wspomagającym dochodzenie. Z badawczego punktu widzenia najbardziej pożądana jest sytuacja, gdy laboratorium dysponuje próbkami pochodzącymi zarówno z miejsca wypadku, jak i od podejrzanego. Prowadzi się wtedy często mniej lub bardziej złożone badania porównawcze, mające na celu ocenę podobieństwa próbki dowodowej oraz próbki porównawczej.

Analiza lakierów samochodowych jest zadaniem stosunkowo trudnym. Próbki lakierowe znajdowane na miejscu wypadku drogowego są zwykle bardzo małe i często mają wielowarstwową strukturę. Dodatkowym problemem jest ich złożony skład chemiczny, obejmujący bardzo dużą liczbę połączeń organicznych i związków nieorganicznych z wieloma pierwiastkami metalicznymi i niemetalicznymi. Uzyskanie wiarygodnych i wszechstronnych wyników analitycznych wymaga więc na ogół zastosowania nie jednej, lecz kilku niezależnych, specjalistycznych metod pomiarowych. Dlatego też poszukiwanie nowych metod pozwalających na otrzymanie bogatych informacji zarówno o głównych składnikach badanej powłoki lakierowej, jak i wszystkich dodatkach, jest ciągle aktualnym i ważnym zadaniem ekspertów z dziedziny kryminalistyki.

Praca dotyczy jednej z najnowszych metod analitycznych wykorzystywanych do analizy próbek lakierowych – pirolitycznej chromatografii gazowej. Dokonano przeglądu (obejmującego okres od 1973 do 2005 roku) najbardziej interesujących doniesień zawartych w literaturze przedmiotu na temat zastosowania tej metody do

badania samochodowych śladów lakierowych dla potrzeb kryminalistyki.

2. Metoda

W kryminalistycznych badaniach śladu lakieru w pierwszej kolejności uzyskuje się informacje na temat jego morfologii: za pomocą optycznych metod mikroskopowych (mikroskopia stereoskopowa, polaryzacyjna, fluoryzacyjna, mikrofotometria, mikrodensytometria absorpcyjna i transmisyjna, mikrokolorymetria itp.) określa się kolor, odcień i teksturę powłoki lakierowej, a także liczbę i sekwencję warstw oraz ich grubość. Duża liczba warstw badanej powłoki lakierowej może – ze względu na indywidualne cechy takiego zestawu – istotnie poprawić wartość dowodową otrzymanych wyników. Jednakże ze względu na możliwość zaistnienia zmian w budowie morfologicznej zewnętrznych powłok (np. w trakcie wykonywania wcześniejszych prac renowacyjnych powierzchni) badania te nie zawsze prowadzą do identyfikacji marki i typu pojazdu.

Do dalszych badań obejmujących identyfikację składu chemicznego lakierów stosuje się zwykle spektrometrię w zakresie promieniowania UV i IR [25], spektrometrię Ramana [13, 19] oraz spektrometrię rentgenowską połączoną z mikroskopią elektronową (SEM-EDX) [16]. Zaletą tych metod jest ich nieniszczący charakter, możliwość identyfikacji głównych grup funkcyjnych i elementów strukturalnych próbek, a także określenia ich składu pierwiastkowego. W wielu jednak przypadkach wymagane są jeszcze bardziej wnikliwe informacje analityczne, na których zdobycie warto się zdecydować nawet kosztem zniszczenia próbki.

Naprzeciw powyższym wymaganiom wychodzi między innymi chromatografia gazowa (GC), która powszechnie jest stosowana do rozdzielania wieloskładnikowych mieszanin lotnych substancji organicznych lub gazów. Z oczywistych jednak względów nie można jej wykorzystać do bezpośredniej analizy takich nielotnych materiałów, jak żywice, polimery, farby czy substancje spajające. W celu przeprowadzenia makromolekuł w mniejsze, lżejsze i lotne jej fragmenty, można wykorzystać technikę pirolityczną (Py). Poprzez sprzężenie pirolizera z chromatografem gazowym wyposażonym dodatkowo w odpowiedni detektor można zatem stworzyć oryginalny, wysoko wyspecjalizowany system pomiarowy (Py-GC), który – jak wykazują poniższe przykłady

* Pracę wykonano w ramach projektu finansowanego przez KBN, nr 0T00C 013 26.

cechuje szereg zalet istotnych dla kryminalistycznych badań powłok lakierowych.

3. Aparatura

Istnieją głównie cztery rodzaje przyrządów powszechnie służących do przeprowadzania pirolizy w systemach Py-GC: pirolizery punktu Curie, pirolizery piecowe, pirolizery z żarnikiem oraz stosowane sporadycznie pirolizery laserowe. W pirolizerach punktu Curie próbka znajduje się w strefie kontaktu z materiałem ferromagnetycznym mającym najczęściej formę drucika. Badany materiał można umieścić tam w dwojaki sposób. Pierwsza technika polega na doprowadzaniu do kontaktu żarnika z powierzchnią roztworu i odparowaniu rozpuszczalnika, a druga na umieszczeniu badanej substancji bezpośrednio na materiale ferromagnetycznym w wymiennym pojemniku na próbki. Po wprowadzeniu próbki drucik przenosi się do komory, po czym następuje wymycie resztek powietrza przy użyciu gazu nośnego. Piroliza jest zapoczątkowywana poprzez wysłanie do żarnika energii w postaci fali elektromagnetycznej o częstotliwości radiowej. Energia ta powoduje ogrzewanie elementu ferromagnetycznego aż do punktu Curie, w którym to materiał traci swoje właściwości magnetyczne. W tych warunkach ogrzewanie ustaje. Temperatura punktu Curie zależy od składu zastosowanego materiału ferromagnetycznego. Podstawową zaletą tej techniki jest bardzo szybkie i precyzyjne osiągnięcie zadanej temperatury.

W przypadku drugiego rodzaju przyrządu do prowadzenia pirolizy pirolizera piecowego próbkę wprowadza się do jednostki grzejnej na różnych zasadach: grawitacyjnej, magnetycznego pręta popychającego lub specjalnego tłoka [8]. Bardzo istotnym problemem stosowania takiego urządzenia jest konieczność dbania o czystość całej strefy, w której prowadzona jest piroliza, zwłaszcza ze względu na możliwość zanieczyszczenia materiałem z poprzednich eksperymentów. Zaletą tego pirolizera jest dobra powtarzalność wyników, często większa od powtarzalności eksperymentów przy zastosowaniu pirolizera punktu Curie.

W sporej liczbie przypadków istnieje jednak potrzeba bardziej swobodnego, programowanego regulowania temperatury pirolizy w trakcie prowadzenia pomiarów. Dlatego też aktualnie używa się najczęściej pirolizerów z włóknem żarzącym, wykonanym z platyny, o temperaturze kontrolowanej elektrycznie poprzez zmianę natężenia prądu. Zastosowanie platyny jest podyktowane jej niską reaktywnością ze składnikami badanej próbki oraz produktami pirolizy. Z punktu widzenia geometrii układu najbardziej praktyczny okazał się żarnik w kształcie helisy, umożliwiający stosunkowo proste

umieszczanie próbki w specjalnej kwarcowej mikroprobówce ułożonej w jej środku.

W ostatnich latach w roli pirolizera połączonego z chromatografem gazowym zastosowano laser Nd-Yag o długości fali 1064 nm i energii 23 W/s w zestawie z mikroskopem Olympus (BH2) służącym do obserwacji próbki i skupiania wiązki laserowej [2]. Badania lakierów prowadzono również równolegle przy zastosowaniu tradycyjnego pirolizera włóknowego. Stwierdzono, że mikropirolityczna chromatografia gazowa jest bardziej obiecującą techniką w badaniach kryminalistycznych w sytuacji, kiedy mamy dostęp jedynie do niewielkiej ilości materiału dowodowego lub jest on niehomogeniczny. Jednakże cena takiego aparatu znacznie przewyższa cenę wcześniej wymienionych pirolizerów.

Rozwój metody Py-GC uwarunkowany został również stanem wyposażenia chromatografów gazowych. W początkach badań lakierów samochodowych metodą Py-GC, czyli w latach siedemdziesiątych [17, 18] i osiemdziesiątych [1, 5, 10] dwudziestego stulecia, chromatografy gazowe były wyposażone w kolumny pakowane, które jednak nie zawsze pozwalały na satysfakcjonujące rozdzielanie produktów pirolizy. Często stosowano technikę łączenia kolumn o różnej polarności wypełnienia. Analizy te opierały się zwłaszcza na wizualnej ocenie występowania lub braku konkretnych pików na pirogramie, najczęściej odpowiadających głównemu produktowi degradacji polimeru i jego monomerowi. W niektórych przypadkach poddawane były również analizie stosunki intensywności najważniejszych sygnałów.

May i in. [15] opisali najlepszy z dostępnych na początku lat siedemdziesiątych system pozwalający na międzylaboratoryjne porównania wyników pirolizy. Ich sukcesem było ustalenie takich warunków pomiarowych, w których powtarzalność wyników ustaliła się na satysfakcjonującym poziomie. Po przebadaniu szeregu układów pirolizer kolumna chromatograficzna wybrane zostały, jako najbardziej przydatne: pirolizer punktu Curie i kolumna pakowana (Porapak Q, 50 80 lub 80 100 mesh, silanizowana).

Na jakość wyników uzyskiwanych w toku eksperymentów pirolitycznych wpłynęło w znacznym stopniu zastosowanie kolumn kapilarnych. Bates i in. [3] przeprowadzili serię eksperymentów mających na celu sprawdzenie skuteczności kolumny kapilarnej (BP-10, 25 m 0,25 mm) w porównaniu z polarną kolumną pakowaną (szklana, 3,66 m 3,55 mm, 15% wypełnienie: Carbowax 20 M na nośniku Chromosorb P 60 80 mesh) do analizy lakierów samochodowych. Wykazali oni możliwość uzyskania w obu przypadkach jednakowego rozróżnienia pomiędzy żywicami wchodzącymi w skład lakierów, jednakże przy zastosowaniu kolumn kapilarnych oznaczono dodatkowe produkty pirolizy będące bezpośrednio skorelowane ze specyficznymi grupami funkcyjnymi w żywicy.

Od lat siedemdziesiątych duże zmiany zaszły również w zakresie detekcji sygnałów uzyskiwanych za pomocą systemów Py-GC. W początkowym okresie do kryminalistycznych badań lakierów samochodowych stosowano niemal wyłącznie detektory płomieniowo-jonizacyjne (FID) [3, 5, 15]. Obecnie powszechnym uznaniem w roli detektorów cieszą się spektrometry masowe (MS) z zastosowaniem jonizacji elektronowej (EI) lub chemicznej (CI) [2, 7, 12, 14, 21, 22, 23, 24]. Inne rodzaje detektorów stosuje się sporadycznie [4, 11].

Przykład połączenia pirolitycznej chromatografii gazowej ze spektrometrią w podczerwieni w badaniu lakierów został przedstawiony przez Honga i Fenga [11]. Piroliza próbek przeprowadzona została przy użyciu pirolizera punktu Curie w temperaturze 530°C, po czym produkty pirolizy rozdzielone zostały na kolumnie kapilarnej (HP-17, 10 m 0,53 mm) w przedziałach temperatury ustalonych programowo. Jako detektor zastosowano urządzenie Nicole 170 SX IR pracujące w temperaturze 250°C. Wykryte związki: 1,1,1-trichloroetan, acetonitryl, heks-1-en i 4-winylocykloheks-1-en zostały uznane jako najlepsze do celów identyfikacyjnych badanych próbek lakierów.

4. Techniki i procedury badawcze

Opublikowane w literaturze fachowej prace wskazują, że możliwości wykorzystania metody Py-GC do identyfikacji rozmaitych składników powłok lakierowych są bardzo duże. Autorzy wykazują, że zdolności identyfikacyjne metody mogą być dodatkowo wspierane i poprawiane poprzez zastosowanie specjalnych technik traktowania próbek.

Podstawowe produkty degradacji wyższych poliakrylanów przy zastosowaniu układu Py-GC-MS przedstawiono w pracy Li i in. [14]. Początkowo składniki próbki zostały rozdzielone metodą chromatografii żelowej (GPC) w celu oddzielenia polimeru od lekkich komponentów. Następnie polimer poddawany był pirolizie w temperaturach 500, 550, 600, 650 i 700°C. Produkty pirolizy były rozdzielane na kolumnie kapilarnej i ich identyfikację przeprowadzono za pomocą spektrometru mas. Wraz ze zwiększaniem temperatury pirolizy w produktach degradacji obserwowano wzrost zawartości olefin przy jednoczesnym spadku ilości alkoholi. Również poziom oznaczanego monomeru akrylowego ulegał zmniejszeniu, aż do jego całkowitego zaniku w temperaturze 700°C. Dodatkowo wyznaczono potencjalne szlaki degradacji badanych polimerów i wykazano możliwość wyznaczania zawartości węgla w rozgałęzieniach poliakrylanów na podstawie produktów pirolizy.

Poza identyfikacją rodzaju polimeru wchodzącego w skład lakieru bardzo często należy oznaczyć również inne składniki, gdyż to one w większym stopniu różnicu-

ją próbki. Ponieważ w tradycyjnie prowadzonej pirolizie wszystkie związki są uwalniane równocześnie, małe ilości dodatków mogą być maskowane przez sygnały pochodzące od składników głównych. Problem ten jest rozwiązany w pirolizie z programem temperaturowym (TPPy) [4]. Polega ona na postępującym ogrzewaniu materiału badanego, podczas którego następuje stopniowa, selektywna desorpcja dodatków organicznych w temperaturach niższych od temperatury rozpadu głównego składnika polimerowego. W tego rodzaju eksperymentach zastosowano pirolizer bezpośrednio (z pominięciem chromatografu gazowego) sprzężony ze spektrometrem mas z bombardowaniem metastabilnymi atomami (MAB). Układ taki, w odróżnieniu od tradycyjnie używanej jonizacji elektronowej (EI) lub chemicznej (CI), nie prowadzi do powstania dużej ilości pików fragmentacyjnych widma masowego, co mogłyby wpłynąć na czułość oznaczeń. Programowany przyrost temperatury został tak zaprojektowany, aby w pierwszym etapie (200°C) odparowane zostały rozpuszczalniki uwiecznione w strukturze polimeru (toluen, ksylen, trimetylobenzen), w drugim etapie (500°C) nastąpiła właściwa piroliza ukierunkowana na dodatki, a w końcowej fazie (800°C) zaszła dekompozycja struktury polimerowej badanego materiału.

Jak w innych metodach chromatograficznych, tak i w pirolitycznej chromatografii gazowej w celu poprawienia zdolności rozdzielczej metody stosuje się derywatyzację [6, 7]. Najczęściej prowadzi się reakcję metylacji alkoholi oraz kwasów karboksylowych za pomocą siarczynu trimetylowego lub wodorotlenku tetrametyloamonowego. Dzięki takim modyfikacjom analitu zwiększa się zdolność rozdzielcza układu, a co za tym idzie, poprawia się możliwość różnicowania i identyfikacji badanych próbek. Challinor [7] opisał metodę jednoczesnej metylacji pirolitycznej (SPM) polegającej na prowadzeniu pirolizy badanej żywicy alkidowej w obecności wodorotlenku tetrametyloamonowego. Takie postępowanie pozwoliło na identyfikację wśród produktów reakcji alkoholi wielowodorotlenowych, kwasów karboksylowych, nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz dodatków. Bez wstępnej derywatywacji tak szczegółowa analiza żywic alkilowych nie była możliwa.

W licznych doniesieniach udowodniono, że wyniki uzyskiwane metodą Py-GC pozwalają na rozróżnienie próbek lakierowych nawet w takich sytuacjach, gdy ich skład chemiczny jest bardzo podobny. W przypadkach wątpliwych z pomocą mogą przyjść odpowiednio dobrane i zastosowane metody chemometryczne. I tak Wilcken i Schulten przebadali sześć podobnych chemicznie lakierów rozcieńczalnych (jeden standardowy i pięć modyfikowanych), stosując układ Py-GC-MS [24]. Typowa badana próbka zawierała cztery różne żywice: poliester, żywicę akrylową, metyloowo-butyłowy kopolimer melaminowy oraz żywicę epoksydową, jak również

tlenek tytanu oraz lotne dodatki i cztery różne rozpuszczalniki. Modyfikacje składu lakierów polegały na zmniejszeniu ilości poszczególnych składników, usunięciu jednego z nich lub zamianie na inny składnik o podobnych właściwościach. W opracowaniu wyników pirolizy zastosowano metodę analizy głównych składowych (PCA). Wykazano możliwość identyfikacji i porównywania składu próbek zarówno poprzez analizę charakterystycznego układu pików na pirogramie, jak i poprzez dokładną analizę poszczególnych pików. Na podstawie otrzymanych sygnałów rozróżniono wszystkie sześć próbek, a także określono w każdym przypadku rodzaj zastosowanej modyfikacji.

Zastosowanie metod chemometrycznych, takich jak analiza głównych składowych (PCA) i analiza kanoniczna (CVA) w analizie lakierów, zostało opisane na przykładzie analizy porównawczej 100 próbek lakierów o pięciu różnych kolorach pobranych z wraków samochodowych (po 20 próbek lakieru białego, czerwonego, czarnego, niebieskiego i srebrnego) [12]. Wykazano korzyści płynące z zastosowania metod statystycznych do analizy tak ogromnej liczby danych: bez przeprowadzonej wizualizacji porównanie i klasyfikacja otrzymanych pirogramów byłaby zbyt czasochłonna, a również sam efekt nie byłby wystarczająco czytelny.

Ostatnio coraz większy nacisk kładziony jest na poprawę wyglądu powłoki lakierowej na karoserii samochodowej, jej trwałość oraz łatwość naprawy. Istotne są również aspekty ekonomiczne. Dodatkowo modyfikuje się sam proces technologiczny, by uzyskać zminimalizowanie jego toksyczności. W tym przypadku szczególnie istotna jest emisja dużych ilości organicznych lotnych substancji, głównie rozpuszczalników. Wampler i in. [23], stosując metodę Py-GC-MS, prześledzili zmiany w składzie lakierów samochodowych na przestrzeni ok. 50 lat, tj. od 1940 roku (Hudson), poprzez rok 1965 (Buick), 1975 (Chevrolet) aż po 1995 (General Motors). Przeprowadzili również porównanie składu 9 próbek czarnych lakierów samochodowych wyprodukowanych przez 4 firmy w latach 1992–1994. Wykazano istotne różnice między tymi próbkami, porównując dwadzieścia wybranych najważniejszych pików (przypisanym takim związkom jak m.in. MMA, styren, hydroksylakryle, długołańcuchowe akryle oraz izocyjaniany). Żaden z dziewięciu lakierów nie charakteryzował się taką samą kombinacją pików na chromatogramie, co w konsekwencji pozwalało na ich pełne odróżnienie.

W kilku pracach wykazano korzyści stosowania metody Py-GC łącznie z innymi metodami analitycznymi. I tak np. Burke i in. [5] zbadali serię lakierów o znanych składach metodami pirolitycznej chromatografii gazowej, pirolitycznej spektrometrii mas i spektroskopii w podczerwieni. Stwierdzili oni, iż zastosowanie wszystkich tych metod łącznie pozwala na identyfikację rodzaju większości stosowanych żywic będących składnikami la-

kierów. Wskazali jednak na konieczność stosowania w analizie co najmniej dwóch z wymienionych metod równocześnie, weryfikujących i uzupełniających się wzajemnie. Piętnaście lat później Burn i in. [20] przebadali dwadzieścia jeden modyfikowanych żywic alkidowych o dokładnie określonym składzie i wykazali, iż metoda FTIR nie pozwala na rozróżnianie substancji modyfikujących we wszystkich przypadkach, z czym bez problemu poradzono sobie, stosując metodę Py-GC-MS.

Thorburn Burns i Doolan [21], analizując 75 próbek trzech rodzajów lakierów pochodzących od różnych producentów, dokonali porównania skuteczności rozróżniania lakierów metodami Py-GC-MS i FTIR. Wyniki wskazują na możliwość dodatkowego różnicowania za pomocą metody pirolitycznej próbek, które wcześniej na podstawie badań FTIR zakwalifikowane zostały do tej samej kategorii i nie było możliwości ich rozróżnienia.

W kolejnej publikacji tych samych autorów [22] sprawdzono siłę dyskryminacji pirolitycznej chromatografii gazowej na próbie 300 fragmentów powłok lakierowych, które, należąc do jednej klasy (wykazanej metodą FTIR), nie mogły być rozróżnione. Metoda Py-GC-MS pozwoliła potwierdzić w pierwszej kolejności zakwalifikowanie lakierów do konkretnej klasy, po czym podzielić ją na podklasy. Dodatkowo możliwe było rozróżnienie lakierów na podstawie analizy porównawczej wysokości pików pochodzących od istotnych produktów pirolizy. Zaproponowano również rozpoczęcie prac nad utworzeniem biblioteki pirogramów lakierów samochodowych (w formie zarówno analogowej, jak i cyfrowej), podobnej do już istniejącej biblioteki odpowiednich widm wykonanych techniką fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni.

W tabeli I dokonano zestawienia wykorzystywanych przez różne grupy badawcze układów do pirolizy wraz ze szczegółowymi danymi dotyczącymi temperatur i czasów pirolizy, typów kolumn chromatograficznych, programów temperaturowych, jak również metod detekcji.

5. Podsumowanie

Analizując przedstawione w pracy doniesienia zawarte w literaturze przedmiotu, można stwierdzić, że metoda Py-GC jawi się jako wszechstronny i skuteczny sposób analizy śladów lakierowych dla potrzeb kryminalistycznych. Połączenie technik: pirolitycznej i chromatograficznej stwarza znakomitą możliwość indywidualizacji i separacji makromolekuł i polimerów wchodzących w skład próbek lakierowych. Szeroki wachlarz dostępnej aparatury (różne rodzaje pirolizerów, kolumn chromatograficznych i detektorów), jak również opracowane sposoby dokonywania analizy (np. programowana zmiana temperatury pirolizy, derywatywacja analitu) pozwalają na optymalizację warunków prowadzenia badań

w rozmaitych sytuacjach, jakie mogą się zdarzyć w codziennej praktyce każdego laboratorium kryminalistycznego.

Warto również podkreślić, że w badaniach wykonywanych metodą Py-GC wykorzystywane są jedynie próbki o bardzo małej masie (zwłaszcza w przypadku zastosowania pirolizy laserowej). Jest to bardzo istotna cecha tej metody, ponieważ w zastosowaniach kryminalistycznych zawsze należy się starać, by zachować jak największą ilość próbki materiału dowodowego do ewentualnego dalszego prowadzenia badań.

Omawiana metoda posiada również, niestety, wady. Podstawowym problemem jest stosunkowo mała stabilność warunków separacji chromatograficznej. Rzutuje to bezpośrednio na powtarzalność wyników analitycznych, a w konsekwencji na zdolność identyfikacyjną i dyskryminacyjną metody. Z tych właśnie powodów chromatogramy otrzymywane w trakcie eksperymentów pirolitycznych nie mogą być w pełni i wprost porównywane ze sobą z taką wiarygodnością, jak np. widma otrzymane metodą FTIR. Zastosowanie jednak identycznych pirolizerów i kolumn pochodzących od tego samego producenta może w istotny sposób zwiększyć powtarzalność wyników eksperymentów i zgodność w porównaniach międzylaboratoryjnych [9].