



APPLICATION OF PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY TO ANALYSIS OF RUBBER SAMPLES

Tomasz LACHOWICZ¹, Janina ZIĘBA-PALUS², Paweł KOŚCIELNIAK^{1, 2}

¹ *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

² *Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

Abstract

The present work is a short review of the application of pyrolysis gas chromatography (Py-GC) to analysis of rubber samples. The authors describe the application of this method in quality assurance, structural analysis, quantitative analysis of mixtures of polymers as well as in identification and comparative analyses for criminalistic purposes. A variety of applied procedures which can be used for analysis of various polymers are presented. The mentioned examples demonstrate the dynamic development of the method both in terms of the applied equipment and interpretation of obtained results.

Key words

Pyrolysis; Gas chromatography; Rubber; Tyres.

Received 28 October 2010; accepted 11 January 2011

1. Introduction

Criminalistic traces arise as a consequence of particular actions or phenomena. At the beginning of the 20th century, Edmund Locard formulated his famous maxim on this matter: “every contact leaves a trace”. Such traces are very valuable evidences, although they are sometimes impossible to perceive with the naked eye. Moreover, sometimes they constitute the only evidence connecting the criminal event with the perpetrator or with a participant.

The great diversity of criminalistic traces necessitates different methods of investigating them. Owing to the small amount of material making up a trace, the most suitable methods are non-destructive ones, which allow multiple analyses. Routinely applied techniques of physicochemical analysis of such traces include microspectroscopic methods such as: infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-VIS spectroscopy and X-ray fluorescence. These methods make use of

the interaction between electromagnetic radiation and the analysed sample. However, the properties of some traces make spectroscopic analysis difficult or even impossible. Rubber residues, which occur relatively often in human surroundings, belong to this category. The source of such residues might be, for example, gloves used by the suspect in order to prevent the leaving of fingerprints, soles of shoes, handles of different tools or tyres, which very often leave traces on road surfaces during sudden braking.

Vulcanized rubber is an elastic material obtained by vulcanisation (cross-linking) of natural or synthetic rubber. During the process small amounts of vulcanizing substances (<3%) are used [11]. Natural rubber comes from resin from the tree *Hevea brasiliensis*, whilst synthetic rubber – in addition to buta-1,3-diene and isoprene – may contain acrylonitrile [7, 10], styrene [4, 5] and chloroprene [10] etc. In order to improve the mechanical properties of rubber, during its manufacture various components such as fillers (carbon black

or finely ground silica) and auxiliary ingredients (oils, lubricants, soaps, zinc oxide, metal and organic peroxides) are added, creating so-called blended rubber. The obtained product is practically impermeable to visible light, infrared and ultraviolet radiation. Moreover, vulcanisation of the polymer makes it impossible to dissolve in organic solvents [15]. Consequently, methods other than spectroscopic ones have to be used. Usually the applied methods are destructive but only require a small amount of sample for analysis. Such methods include thermal gravimetric analysis (TGA) and pyrolysis gas chromatography (Py-GC). The latter particularly exhibits a series of properties which make it ideal for analysis of rubber traces.

In the present work, applications of the Py-GC method to analysis of rubber objects have been reviewed, with special attention paid to features of the method that could potentially be useful in forensic science.

2. Methods

The chemical basis of pyrolytic analytical methods is thermal degradation of the analysed sample (pyrolysis from gr. *pyr* – fire, *lysis* (from *lyein*) – to separate) in an inert gas atmosphere. As a result of heat delivery to the sample, the weakest chemical bonds are broken and as a consequence, a mixture of volatile chemical compounds (more rarely a single compound) is formed, which can then be identified by physicochemical methods. The beginnings of the analytical application of pyrolysis date back to the late 1940's [13], when mass spectrometry was used in identification of compounds formed as a result of the pyrolysis process. As time went by and scientists began to analyse more complex compounds, it turned out that analysis with application of mass spectroscopy alone was insufficient and separation of pyrolysis products was necessary. To this end, gas chromatography was successfully used, which significantly increased the possibilities of the method.

The basic equipment for pyrolysis gas chromatography consists of three components: a pyrolyser, where thermal degradation of the sample occurs; a gas chromatograph, which is responsible for separation of pyrolysate components and a detector serving in identification (and possible determination) of substances which leave the chromatographic column [15]. There are four main types of pyrolysis devices: the Curie-point pyrolyser, the filament pyrolyser, the furnace pyrolyser and the laser pyrolyser. Owing to the rela-

tively low price, as well as good use properties, the first two types are the most widely used.

Curie-point pyrolysers use a heating element made of a special ferromagnetic alloy placed in a rapidly alternating magnetic field. The supplied energy heats the alloy up to the Curie point (temperature), causing loss of magnetic properties of the alloy. Thus, the achieved temperature depends on the content of the alloy from which the heating element is made. Filament pyrolysers are an alternative to the Curie-point devices. The heating element is in the form of a ribbon or a coil made of platinum, where a quartz micro tube containing the sample is placed. Heating occurs by a flow of current through a resistance element. The advantage of this type of pyrolyser is the possibility of selection of any temperature, as well as continuous or gradual change during pyrolysis (controlled by a temperature programme). Curie-point pyrolysers and filament devices revealed very similar analytical properties and as a consequence enable us to compare results on condition that the conditions of analysis stay the same [14].

Among the basic advantages of the Py-GC method are the ability to analyse small amounts of a sample as well as the lack of necessity of special preparation of the sample before analysis. Moreover, the method enables us to identify polymers and their mixtures based on the results of analysis of characteristic products of their degradation. In the case of very complex mixtures (rubber blends, paints and plastics) the obtained chromatogram constitutes a sort of "fingerprint" of the analysed sample. As an example, Figure 1 presents chromatograms of styrene-butadiene rubber and natural rubber/styrene-butadiene rubber blend (NR/SBR)

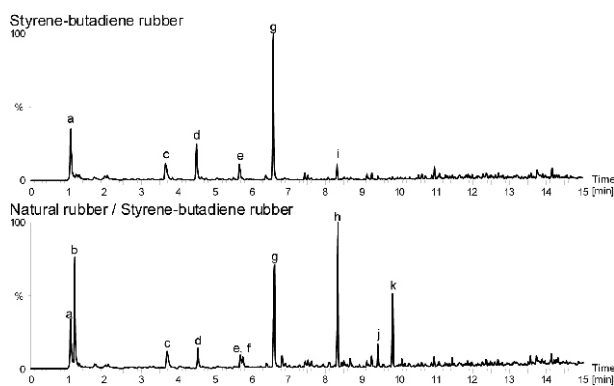


Fig. 1. Comparison of two chromatograms obtained by the authors (PerkinElmer AutoSystemXL with DB-35 capillary column (30 m 0.25 mm 0.25 m) & TurboMass Gold as a detector): styrene-butadiene rubber (SBR) and natural rubber/styrene-butadiene rubber blend (NR/SBR); a – buta-1,3-diene, b – isoprene, c – toluene, d – 4-vinylcyclohexene, e, f – dimethylbenzene, g – styrene, h – limonene, i – a-methylstyrene, j – indan, k – indene.

revealing significant differences in qualitative content. A particularly significant feature of the method, which is very useful in the analysis of rubber, is its insensitivity to the presence of non-volatile organic substances (carbon black, silica) [6, 15].

The method also has some limitations. One of the most important is the low reproducibility of measurements, owing to difficulties in maintaining constant conditions of pyrolysis as well as problems with reproducible weight of analysed samples. Furthermore, the method is destructive – obviously, a disadvantage from the forensic point of view – therefore it should be used only when there is no possibility of using non-destructive methods or when the result obtained in non-destructive analysis is not clear-cut.

3. Examples of applications

In the literature there are reports about the usefulness of the Py-GC method in rubber analysis. A significant number of them are articles describing the application of this method in quality control of rubber and in monitoring rubber manufacturing processes.

At the end of the 1970's, Chich-An Hu [2, 3] proposed application of Py-GC in quality assurance as well as in examination of the degree of wear of rubber and other elastomers. The presented analytical procedure consisted of two steps. In the first step, a sample was put in an injector port, which was preheated to 270°C. Then the injector port was quickly sealed and chromatographic analysis was started. The aim of this step was to remove volatile components from the analysed samples and identify them. Principal pyrolysis was performed at approximately 1000°C. If necessary, elemental analysis of the remains after pyrolysis (ash) was performed. This method was applied to evaluation of the wear degree of rubber gaskets used in the airplane industry. It was noticed that during use, the content of volatile components of rubber decreases, whereas the composition of the principal polymer stays nearly unchanged. This method was also used in the comparison of two different batches of isolation materials. The first of them met specification requirements while the second one was rejected because of too high flammability. The high similarity of obtained chromatograms ruled out the possibility of accidental use of the wrong polymer in the manufacture of the defective blend; however, it revealed differences in volatile components content, probably as a result of bad mixing or errors in dosing of particular components.

The possibility of evaluating the wear degree of rubber objects by the Py-GC method may be useful in

criminalistic comparative studies. Observed differences both in qualitative and quantitative content of pyrolysates allow demonstration of between-object variations, which arise in the course of use of rubber objects.

Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC/MS) has been used in the quantitative analysis of chloroprene content in a vulcanized nitrile/chloroprene rubber blend [10]. Pyrolysis was performed at various temperatures in the range 600–1000°C.

The largest amounts of characteristic compounds visible on chromatograms occurred at 800°C, therefore this temperature was chosen as optimal. Non-vulcanized nitrile and chloroprene solutions in methylene chloride were prepared in order to obtain standard samples containing a known amount of chloroprene. The prepared solutions were evaporated, giving thin films which were dried in a vacuum oven for 12 hours. Samples prepared in this way were pyrolysed. Among products of pyrolysis, 2-chlorobuta-1,3-diene (chloroprene) and its cyclic dimer 1-chloro-4-(1-chloroethenyl)-cyclohexene were identified. Among products of degradation of nitrile rubber, butadiene, acetonitrile and benzonitrile were detected. For quantitative analysis, peaks originating from the benzonitrile and chloroprene dimer were used. Determination of their baseline was difficult, because they were close to other peaks. Therefore for integration of the peak areas, chromatograms of selected ions were used. In the case of benzonitrile, the molecular ion ($m/z = 103$) was used, whereas for the chloroprene dimer, the fragmentation ion ($m/z = 88$) was chosen. This was an example of using the possibilities of mass spectroscopy for better and easier interpretation of results. In the investigated range of concentrations, a linear calibration relationship was obtained, characterised by the correlation coefficient $R^2 = 0.99$. The masses of all analysed samples were in the range 48–52 g. This method was also checked by analysing vulcanized samples of rubber which contained 20–80% chloroprene rubber. The determined amount of chloroprene in the blended rubber (depending on the sample) ranged from 90% to 107.5% of the expected value – which was estimated on the basis of the amount of used substrates. The mean recovery was 99.1% with a relative standard deviation of about 5%.

Application of Py-GC to quantitative evaluation of the content of polymers mixtures creates possibilities of differentiation of rubber traces, not only based on qualitative content but also – on quantitative content (when the amount of sample makes repeatable analysis possible).

Pyrolysis gas chromatography is also useful in structural analysis of polymers. The way of arrangement of monomer bonds in the polymer chain is influenced by different factors such as the types of substrates used in production or the pattern of the polymerisation process. Choi [4] used Py-GC-MS for discrimination of microstructures of styrene-butadiene rubber (SBR). SBR is an example of a random copolymer consisting of styrene and buta-1,3-diene. Depending on the pattern of the polymerisation process, butadiene can have three different types of structures: "1,2", "cis-1,4" and "trans-1,4". The content of particular isomers of polybutadiene in the blend has a significant influence on the mechanical properties of the obtained product. For the study, 15 blends with different amounts of the above mentioned components were prepared (styrene – 6–24%, polybutadiene "1,2" – 15–41%, polybutadiene "cis-1,4" – 9–34% and polybutadiene "trans-1,4" – 24–51%). These samples were pyrolysed at 590°C. Then the products were chromatographically separated, obtaining the following series of hydrocarbons as main products: butadiene, styrene, 4-vinylcyclohexene as well as hydrocarbons containing 7 atoms of carbon: cyclohepta-1,4-diene and 4-vinylcyclopentene. The results were analysed using the dependence of the chromatogram on the content of the prepared polymer blend. As was expected, a linear dependence between the content of the styrene and the intensity of its peak was confirmed. Moreover, it was found that the peak intensity ratio of 4-vinylcyclohexene to butadiene decreased with an increase in the "1,2" unit content, while it increased with an increase of "cis-1,4" and "trans-1,4" units. The peak intensity ratio of 4-vinylcyclohexene to styrene and butadiene to styrene did not indicate a correlation with the content of the analysed blend.

The same author also used the method to evaluate the interaction between the type of filler (carbon black, silica) and the applied polymer [5]. It was ascertained that the peaks intensity ratio of butadiene to styrene for bound rubber is different than in the case of filled rubber (irrespective of the used filler type). It was stated that this phenomenon is a consequence of interactions between the filler and the polymer chain.

The relationship between the qualitative composition of the pyrolysate and the applied methods of polymers production was presented in a paper by Yang et al. [16]. The authors described a comparison of two samples of chlorinated natural rubber, which were prepared by two different manufacturing processes. The traditional method of chlorination consisted in passing chlorine gas through the natural rubber, which was first dissolved in carbon tetrachloride. However, the

alternative method used the direct reaction of chlorine with stabilized latex. The aim of the study was check if there are significant differences in the structure of polymers obtained by these two methods. Samples were pyrolysed at temperatures of 315, 386, 445, 590 and 764°C for 5 s. A significant decrease in the amount of toluene accompanying an increase in pyrolytic temperature was noticed. However, toluene was always the main component of the pyrolysate. Based on the obtained results, the authors concluded that the main products of pyrolysis of samples obtained by both methods were hydrogen chloride and toluene. It was also found that pyrolysate of "directly" chlorinated natural rubber consisted of a larger amount of chemical compounds than pyrolysate from chlorinated natural rubber prepared in the traditional way. Furthermore, the high content of toluene in pyrolysate supports the hypothesis proposed in other articles that chlorinated natural rubber consist of chlorinated hexatomic rings linked by dichloroethylene bonds. Moreover, it was concluded that molecules of natural rubber prepared by the direct method contain more carbonyl and carboxyl groups.

Most rubber objects, such as automotive tyres or gloves are manufactured on a mass scale. Their mechanical properties, which have to be situated within ranges described by the manufacturer, are among the main factors which determine the quality of a rubber product. Therefore, slight differences in chemical content between particular manufacturing batches are possible. If such differences are detected, they could be helpful in evaluation of the source of the analysed objects (for example in confirming or ruling out that the source of an object is a particular manufacturing batch or industrial plant).

Hiltz [8] applied Py-GC/MS in the evaluation of the quality of rubber gaskets used in Canadian warship fuel systems. The gaskets – due to the function they fulfil – should be manufactured from high quality butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) which is resistant to the action of fuel. Low durability (for example, due to using natural rubber instead of NBR) caused a risk of fuel leaks and created a serious fire hazard. Thus, a procedure which allowed quick and certain quality control of delivered gaskets was worked out. Three types of vulcanised NBR rubber, which differed in terms of particular ingredients and samples of poly(acrylonitrile) and poly(butadiene) (98% *cis*) were selected for analysis.

Analysis of the chemical content of pyrolysate of NBR rubber in the temperature range of 600–900°C revealed a significant increase of cyclic compounds with increase in pyrolysis temperature. A temperature of

700°C was selected to be used in the rest of the study. The chemical composition of pyrolysis products of pure polymers – poly(butadiene) and poly(acrylonitrile) was analysed. Pyrolysis products of poly(butadiene) included: vinylcyclohexene (cyclic dimer) as well as hydrocarbons containing 12, 16 and 20 carbon atoms (fragments incorporating 3, 4 and 5 butadiene units respectively). Analysis of mass spectra of degradation products of poly(acrylonitrile) indicated the presence of acrylonitrile, butenenitrile, 2-methylene-1,5-pentanedinitrile (being the dimer of 2-propenenitrile) as well as further oligomers of 2-propenenitrile (e.g. tricyanobenzene). The chromatogram obtained for NBR rubber was significantly different from chromatograms of poly(acrylonitrile) and poly(butadiene). The lack of presence of a peak originating from the 2-propenenitrile dimer indicated the presence of low numbers of acrylonitrile-acrylonitrile segments in analysed samples. The peak of vinylcyclohexene (the dimer of butadiene) was observed, but peaks originating from the tri-, tetra- and pentamer were difficult to identify. Attention was also paid to the presence of peaks originating from various combinations of adjoining molecules of acrylonitrile and butadiene, which were not observed either on chromatograms of poly(butadiene) or poly(acrylonitrile). A comparative study of chromatograms of three various rubber blends revealed the appearance between the 8th and 16th minute of a few peaks that are characteristic only for NBR rubber. The structures of possible chemical compounds present on the chromatogram (1-cyano-2,4-pentadiene, benzonitrile, 1-cyano-2,4-hexadiene, 2,3-dihydroindole or 1,3-dihydroisindole, as well as 1,7-dicyano-4,7-octadiene) were proposed on the basis of analysing mass spectra and considering possible combinations of particular monomers of acrylonitrile and butadiene. The method was also checked by analysing a gasket sample which fulfilled required norms. The obtained results confirmed the presence of NBR rubber in the mixture. Thus it was shown that the Py-GC method can be successfully applied to the determination of the main components in blended rubber and allow assignment of the analysed object to a specific class of products (styrene-butadiene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber and natural rubber). Therefore, in the case of analysis of rubber traces originating from an unknown source, this method could be helpful in drawing a conclusion about the type of rubber object which left the trace.

Pyrolysis gas chromatography has also found application in forensic analyses of rubber. The first study in this field was published in 1981 and describes an analysis of rubber traces disclosed on a car bumper [1]. As a consequence of a hit-and-run accident, the sus-

pect's car left a light blue trace in the form of a streak of material whose properties resembled rubber on the victim's car. After collection of comparative material from the suspect's car, the material was compared with the trace disclosed on the victim's car body. In the analysis a method described by Chih-An Hu [3] was used. The similarity of the obtained chromatograms confirmed that the recovered trace and the comparative material came from the same source.

In 1989 Ding and Liu [7] described a method of identification of rubber traces coming from tyres and shoes soles. Rubber traces which were left on different surfaces (concrete, asphalt) and derived from 10 different types of shoes and 12 different automotive tyres were analysed. Samples were collected by application of a special tape. The main components of the analysed traces were rubber blends containing natural rubber, butadiene rubber, styrene-butadiene rubber and butadiene-acrylonitrile rubber. Two packed columns differing in terms of length and stationary phase were used to analyse them. A GDX-101 column was used for separation of pyrolysis products of acrylonitrile-butadiene rubber, whereas a column containing 25% silicone was used to separate products of pyrolysis from the remaining types of rubber. Identification of particular compounds was done on the basis of their relative retention times. A high similarity in qualitative content of investigated samples was observed. Therefore identification of samples was performed on the basis of quantitative analysis of content of particular components. For each sample, the relative percentage content of butadiene (relative to the combined content of butadiene and isoprene), styrene (1) (relative to the combined content of styrene and isoprene) and styrene (2) (relative to the combined content of styrene and butadiene) were calculated. The observed variation in these three parameters within the investigated population allowed us to identify particular samples of rubber. Some fluctuations of relative percentage content resulting from different sample weights, various shapes, as well as heterogeneity of the analysed material – being a consequence of the manufacturing process of the rubber objects – were observed. In both discussed examples, chromatographs equipped with packed columns and flame-ionisation detectors were applied. Previously these types of systems were sufficient to analyse, for example, automotive paints which contain mixtures of various resins, which cause a relatively high variety of obtained products of pyrolysis [9]. In the case of automotive tyres, the main products of pyrolysis – which are the same for most samples – are buta-1,3-diene, 4-vinylcyclohexene, and styrene (degradation products of butadiene-styrene rubber) as well as isoprene

and limonene (degradation products of natural rubber). The differences between analysed samples of rubber are usually insignificant and result from the presence of auxiliary ingredients added during the manufacturing process. However, the total content of additives in the final products does not exceed the 10% level [11]. Moreover, some of them are undetectable by the Py-GC method (e.g. zinc oxide). Therefore, introduction of capillary columns significantly surpassing the efficiency of packed columns and the application of mass spectrometers as detectors has caused renewed interest in this method in the field of analysis of rubber samples in forensics.

In 2004, Sarkissian et al. [12] analysed 59 rubber samples collected directly from automotive tyres from cars involved in car accidents. Traces which were left by the tyres on concrete surfaces were also investigated. Samples were analysed using pyrolysis gas chromatography with mass detection. Additionally, in the case of 27 chosen samples, spectroscopic methods in infrared – attenuated total reflectance (ATR) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) – were also applied. In the Py-GC analysis, samples of rubber of 5–10 g mass were placed in a platinum crucible, which was then placed in a furnace pyrolyser. During analysis, particular attention was paid to appropriate selection of pyrolysis temperature. A temperature of 450°C was chosen from the range 250–750°C, as the best results of differentiation between the two test samples were obtained. 27 compounds were selected which allowed us to distinguish between particular samples on the basis of the presence and quantitative ratios of the compounds on chromatograms. The developed method of classification allowed us to distinguish 28 tyres from among a set of 59 analysed tyres as well as to separate out 8 groups which each included 2 tyres. The remaining 15 tyres could not be distinguished using this method. Statistical analyses were also performed in order to improve the possibilities of the method. 38 chemical compounds were chosen and using principal component analysis (PCA), 6 of them were noted as the most significant. It was also shown that the following have the highest input into general variation: butadiene, isoprene, 4-vinylcyclohexene, 1,4-dimethyl-4-vinylcyclohexene, aniline and -methylstyrene. Additionally, linear discrimination analysis (LDA) for the 6 most significant components as well as for all 38 components was performed. A 75% reduction of the applied number of variables caused a decrease in the number of correct answers by less than 10%.

Analysis of the obtained results indicated the superiority of Py-GC over spectroscopic methods. Both the

ATR and the DRIFTS methods were characterised by low reproducibility and gave low quality spectra, whereas the results obtained using pyrolysis gas chromatography delivered information which enabled identification of rubber traces.

Sarkissian also studied the influence of friction on the chemical content of rubber traces, and, as a consequence, the possibility of correct identification of analysed traces [11]. Rubber traces originating from 12 tyres (7 brand new and 5 used) from different manufacturers were analysed using the same measurement conditions as in the research cited above. A sample was collected directly in the case of each tyre. A sample of rubber trace left by each tyre in controlled conditions on a concrete surface (braking speed of 60 km/h, dry surface, free from other tyre marks) was also collected. A number of significant qualitative differences were observed between chromatograms of rubber collected directly and rubber collected from the road surface. These differences were especially significant in the case of compounds having a high boiling point. Among 164 detected (identified and non identified) compounds, only 43 were present both in samples collected from tyres and in traces which were left on the road. Among these 43 compounds, 35 were present in all 12 samples. The remaining 8 were used to distinguish samples. We were able to distinguish 10 samples (only 2 could not be distinguished). Linear discrimination analysis (LDA) with application for 8 variables (recognised by the PCA method as principal components) was used for the evaluation of the results. This allowed us to correctly classify all 12 samples of tyres as well as 28 out of the 36 rubber traces (3 samples were collected from each trace).

The above described procedures applied in analysis of rubber are presented in Table I.

4. Conclusion

The presented findings confirm the usefulness of the Py-GC method in examinations of rubber and other elastomers. The method allows us to analyse rubber samples both qualitatively and quantitatively (although in the latter case with some limitations). Moreover, Py-GC allows us to draw conclusions about the chemical structure of analysed samples. It was also shown that Py-GC is a much better analytical technique for analysis of rubber traces than spectroscopic methods in infrared. Furthermore, the method is insensitive to the presence of inorganic substances and only requires a small amount of sample for analysis. Despite its advantages, the method also has a few signifi-

TABLE I. EXAMPLES OF PY-GC SYSTEMS USED FOR RUBBER ANALYSIS

Pyrolyser	Parameters of pyrolysis	GC column	GC Temperature programme	Detector type	Purpose	References
Filament	filament current controlled, approx. 1000°C	Packed SE-30 0.318 and 0.635 cm (1/8 and 1/4 in.)	100–300°C at 20°C/min (volatile components), 30–300°C at 20°C/min (nonvolatile components)	FID	Qualitative rubber analysis	2, 3
Filament	700°C, 20 s	Capillary ARX-5, 30 m	40°C for 4 min, 40–300°C at 10°C/min, 300°C for 10 min	MS, 25–500 amu	Rubber base polymer identification	8
Filament	250–800°C at 5°C/ms, 800°C, 10 s	Capillary HP-5, 30 m 0.53 mm 1.5 m	50°C for 2 min, 50–280°C at 10°C/min, 280°C for 10 min	MS, 40–550 amu	Quantitative analysis of nitrile/chloroprene rubber	10
Curie-Point	590°C, 5 s	Capillary HP-5, 21 m	60°C for 2 min, 60–160°C at 8°C/min	MS	SBR rubber characterization	4, 5
Curie-Point	315, 386, 445, 590, 764°C	Capillary HP-5MS, 30 m	50°C for 2 min, 50–280°C at 5°C/min, 290°C for 30 min	MS	Determination of chlorinated natural rubber structure	16
Filament	800°C, 10 s	Packed 1.8 m 6.35 mm, 10% SE-30 on Chromosorb P (60–80 mesh)	100°C for 2 min, 100–250°C at 16°C/min, 250°C for 10 min	FID	Identification of rubber bumper guard	1
Curie-Point	610°C, 7 s	Packed a) 1.6 m x 3 mm 25% silicone D.C.-200 on Chromosorb W (80–100 mesh), b) 1.1 m 3 mm, GDX-101	a) 80°C, and b) 120°C	FID	Identification of rubber traces from tyres and rubber soled shoes	7
Furnace	450°C	Capillary DB-5MS, 60 m	50°C for 2 min, 50–290°C at 10°C/min, 290°C for 34 min	MS, 33–500 amu	Rubber discrimination (tyres)	11, 12

cant disadvantages. One of the most important is the necessity to destroy a certain amount of sample, which in some cases of criminalistic traces could be a significant problem. Another disadvantage of the method is the influence of the weight of the analysed samples on the obtained results, particularly on the reproducibility of the method.

In the past, there was not much interest on the part of forensic experts in application of pyrolysis gas chromatography to analysis of rubber traces. This was most probably due to difficulties in interpretation of obtained results in the first experiments carried out with application of capillary columns and flame ionization detectors. Currently, the significance of this method has increased, due to advances in analytical techniques leading to application of new technical solutions (new capillary columns and mass spectrometers used as detectors). The development of methods of evaluation of analytical results from visual comparative analysis, through comparison of relative percentage content of particular components, to linear discrimination analysis has also contributed to the growth of importance of this method.

Among the cited articles there is a lack of consistency both as to conditions of pyrolysis of samples and the way of interpretation of obtained results. The methods proposed by the authors work in the range of temperatures between 450–800°C and also differ significantly in terms of applied equipment. Therefore, it is impossible to make a reliable comparison of results which have been obtained in laboratories using different methods. What is more, there were no attempts to apply sample derivatisation techniques – which could potentially increase identification capabilities of the method – in any of the cited articles. Therefore, there is still a need for continued development of the Py-GC method, including working out standard procedures for analysis of rubber samples, encompassing the way of collection of samples, their analysis and also establishing in detail how to process the obtained results by statistical methods.

References

1. Blackledge R. D., Pyrolysis gas chromatography of automobile rubber bumper guard samples, *Journal of Forensic Sciences* 1981, 26, 557–559.
2. Chich-An Hu J., Chromatopyrography for polymer characterization, *Analytical Chemistry* 1981, 26, 311A–318A.
3. Chich-An Hu J., Pyrolysis gas chromatography analysis of rubbers and other high polymers, *Analytical Chemistry* 1977, 47, 537–540.
4. Choi S., Characteristics of the pyrolysis patterns of styrene-butadiene rubbers with differing microstructures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002, 62, 319–330.
5. Choi S., Characterization of bound rubber or filled styrene-butadiene rubber compounds using pyrolysis-gas chromatography, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000, 55, 161–170.
6. De Forest P. R., The potential of pyrolysis-gas chromatography for the pattern individualization of macromolecular materials, *Journal of Forensic Sciences* 1974, 19, 113–120.
7. Ding J., Liu H., A study of identification of trace rubber residues in marks from rubber-soled shoes and tyres by Py-GC, *Forensic Science International* 1989, 43, 45–50.
8. Hiltz J. A., Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000, 55, 135–150.
9. 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, 61, 7–18.
10. Ming-Ren S., Gim-Yu W., Quantitative analysis of nitrile rubber/chloroprene by pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 1998, 371, 89–96.
11. Sarkissian G., The analysis of tire rubber traces collected after braking incidents using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Forensic Sciences* 2007, 52, 1050–1056.
12. Sarkissian G., Keegan J., Du Pasquier E. [et al.], The analysis of tires and tire traces using FTIR and Py-GC/MS, *Canadian Society of Forensic Science* 2004, 37, 19–37.
13. Shin T., Analytical pyrolysis – past, present and future, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1995, 32, 1–6.
14. Stankiewicz B. A., van Bergen P. F., Smith M. B. [et al.], Comparison of the analytical performance of filament and Curie-point pyrolysis devices, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998, 45, 133–151.
15. Wampler T., Practical applications of analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 71, 1–12.
16. Yang D., Li S., Fu W. [et al.], Pyrolysis GC-MS of chlorinated natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 87, 199–204.

Corresponding author

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

ZASTOSOWANIE METODY PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO ANALIZY PRÓBEK GUMY

1. Wprowadzenie

Ślady kryminalistyczne powstają jako następstwo konkretnych działań bądź zjawisk. Zgodnie ze słynną sentencją wypowiedzianą na początku XX w. przez dr Edmonda Locarda („każdy kontakt pozostawia ślad”), wszelkie działania przestępcze pozostawia ślady, które, choć czasem jest niemożliwe do dostrzeżenia nieuzbrojonym okiem, to stanowi bardzo cenny, niejednokrotnie jedyny dowód pozwalający na powiązanie zdarzenia z jego sprawcą bądź uczestnikiem.

Ogromna różnorodność śladów kryminalistycznych wymaga różnych metod ich badania. Ponieważ ilość materiału tworzącego ślad jest mała, najbardziej użyteczne są te metody, które nie niszczą badanych próbek, lecz pozwalają na ich wielokrotną analizę. Do stosowanych rutynowo metod fizykochemicznych należą metody mikrospektrometryczne: w podczerwieni, Ramana, UV-VIS, fluorescencji rentgenowskiej. Wykorzystują one oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z badaną próbką. Właściwości niektórych śladów utrudniają jednak lub wręcz uniemożliwiają przeprowadzenie analizy metodami spektroskopowymi. Do tego typu śladów należą drobiny gumy, materiału dość często występującego w otoczeniu człowieka. Ich źródłem mogą być np. rękawiczki używane przez sprawcę w celu uniknięcia pozostawienia śladów linii papilarnych, podeszwy butów, rękojeści różnych narzędzi czy opony kół pojazdów mechanicznych bardzo często pozostawiające ślady na nawierzchni jezdni podczas gwałtownego hamowania.

Guma jest elastycznym materiałem otrzymywanym przez wulkanizację (sieciowanie) kauczuku naturalnego lub syntetycznego małymi ilościami (<3%) substancji wulkanizujących [11]. Kauczuk naturalny pochodzi z żywicy drzewa *Hevea brasiliensis*, zaś w skład kauczuku syntetycznego mogą wchodzić – oprócz buta-1,3-dienu i izoprenu – akrylonitryl [7, 10], styren [4, 5], chloropren [10] i in. W celu poprawy właściwości mechanicznych do gumy w trakcie produkcji dodaje się napełniaczy (sady lub drobno zmielonej krzemionki), a także innych składników pomocniczych (oleje, smary, mydła, tlenek cynku, nadtlutki metali i organiczne), tworząc tak zwane mieszanki gumowe. Otrzymany produkt jest praktycznie nieprzepuszczalny dla światła widzialnego, podczerwieni i promieniowania ultrafioletowego, a usieciowanie polimeru uniemożliwia rozpuszczenie go w rozpuszczalnikach organicznych [15]. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest konieczność zastosowania w badaniach innych metod niż spektroskopowe, zwykle niszczących badaną próbkę, lecz wymagających niewielkiej ilości

próbki do analizy. Do metod tych należy termogravimetria (TG) oraz pirolityczna chromatografia gazowa (Py-GC). Szczególnie ta druga metoda wykazuje szereg właściwości predestynujących ją do analizy śladów gumy.

W niniejszej pracy dokonano krótkiego przeglądu zastosowań metody Py-GC do analizy obiektów gumowych, zwracając uwagę na jej właściwości potencjalnie przydatne w badaniach kryminalistycznych.

2. Metoda

Istotą pirolitycznych metod analitycznych jest rozkład termiczny badanej próbki (piroliza, z gr. *pyr* – ogień, *lysis* – rozpuszczanie) w atmosferze gazu obojętnego. Na skutek dostarczenia ciepła do próbki następuje zerwanie najsłabszych wiązań chemicznych i jako produkt powstaje mieszanina (rzadziej pojedynczy związek) lotnych związków chemicznych możliwych do identyfikacji metodami analizy fizykochemicznej. Początki analitycznego zastosowania pirolizy sięgają końca lat 40. XX wieku [13], kiedy to wykorzystano spektrometrię mas do analizy związków powstałych w jej wyniku. Z upływem czasu, gdy zaczęto analizować coraz bardziej złożone próbki, okazało się, że analiza wyłącznie z wykorzystaniem spektrometrii mas jest niewystarczająca i zachodzi konieczność rozdzielenia składników pirolizatu. W tym celu z powodzeniem posłużono się chromatografią gazową, znacznie zwiększając możliwości metody.

Podstawowy zestaw do pirolitycznej chromatografii gazowej składa się z trzech części: pirolizera, w którym zachodzi termiczny rozkład próbki, chromatografu gazowego odpowiedzialnego za rozdzielenie składników pirolizatu oraz detektora służącego do identyfikacji (oraz ewentualnego oznaczenia) substancji opuszczających kolumnę chromatograficzną [15]. Istnieją cztery główne rodzaje przystawek do pirolizy: pirolizery punktu Curie, pirolizery z żarnikiem, piecowe oraz laserowe. Ze względu na relatywnie niską cenę, a także dobre właściwości użytkowe, najczęściej stosowane są dwa pierwsze.

Pirolizery punktu Curie wykorzystują element grzejny wykonany ze specjalnego stopu umieszczony w szybkozmiennym polu magnetycznym. Dostarczona energia powoduje rozgrzewanie stopu do momentu, w którym osiągnie on temperaturę Curie, tracąc właściwości magnetyczne, zatem osiągnięta temperatura zależy od składu stopu, z którego wykonany jest element grzejny. Alternatywą dla pirolizerów punktu Curie są pirolizery z żarnikiem oporowym. Element grzejny ma postać wstążki lub spirali wykonanej z platyny, w której umieszcza się

kwarcową mikroprobówkę zawierającą próbkę. Ogrzewanie następuje dzięki przepływowi prądu przez element oporowy. Zaletą tego typu pirolizerów jest możliwość wyboru dowolnej temperatury, a także jej płynna lub skokowa zmiana w trakcie prowadzenia pirolizy (tworzenie programów temperaturowych). Pirolizery z żarnikiem i punktu Curie wykazują bardzo zbliżone właściwości analityczne i umożliwiają wzajemne porównywanie wyników pod warunkiem zachowania jednakowych warunków analizy [14].

Do podstawowych zalet metody Py-GC należy zdolność do analizy niewielkiej ilości próbki, a także brak konieczności specjalnego przygotowania jej do badań. Metoda umożliwia identyfikację polimerów i ich mieszanin na podstawie wyników analizy charakterystycznych produktów ich rozkładu. W przypadku bardzo złożonych mieszanin (mieszanki gumowe, lakiery, tworzywa sztuczne) uzyskany chromatogram stanowi swoisty „odcisk palca” badanej substancji. Na rycinie 1 przedstawiono chromatogramy kauczuku styrenowo-butadienowego (SBR) oraz mieszanki kauczuku naturalnego i styrenowo-butadienowego (SBR/NR), ukazujące wyraźne różnice w ich składzie jakościowym. Szczególnie istotną cechą metody, bardzo przydatną w analizie gumy, jest jej niewrażliwość na obecność nielotnych substancji organicznych (sadza, krzemionka) [6, 15].

Metoda posiada też pewne ograniczenia. Najpoważniejszym mankamentem jest mała powtarzalność pomiarów wynikająca z trudności w zachowaniu stałych warunków pirolizy oraz powtarzalnej masy próbek poddawanych analizie. Z punktu widzenia kryminalistyki metoda ta jest metodą niszczącą, dlatego też powinna być stosowana tylko wtedy, gdy nie ma możliwości wykorzystania metod nieniszczących, albo gdy uzyskany za ich pomocą wynik nie jest jednoznaczny.

3. Przykłady zastosowań

W piśmiennictwie można znaleźć doniesienia wskazujące na użyteczność metody Py-GC w analizie gumy. Znaczną część stanowią prace opisujące zastosowanie tej metody do analizy gumy na potrzeby kontroli jakości oraz w celu kontroli procesów zachodzących w trakcie produkcji gumy.

Pod koniec lat 70. XX wieku Chich-An Hu [2, 3] zaproponował wykorzystanie metody Py-GC do badań jakości oraz stopnia zużycia gumy i innych elastomerów. Zaprezentowana procedura badawcza składała się z dwóch etapów. W pierwszym z nich próbkę umieszczano w pirolizerze nagrzanym do 270°C, po czym następowało szybkie uszczelnienie portu wstrzykowego i rozpoczęcie rejestracji chromatogramu. Postępowanie to miało na celu wydzielenie z próbki związków lotnych oraz ich identyfikację. Zasadnicza piroliza próbki następowała w tempe-

raturze około 1000°C. Pozostałość po pirolizie (popiół) w razie potrzeby była poddawana analizie elementarnej. Metodę wykorzystano do oceny stopnia zużycia uszczelnień gumowych stosowanych w przemyśle lotniczym. Zauważono, że w trakcie użytkowania maleje zawartość lotnych składników gumy, podczas gdy skład głównego polimeru nie ulega znaczącym zmianom. Metodą tą porównano również dwie partie materiału izolacyjnego. Pierwsza z nich spełniała wymagania normy, natomiast druga została odrzucona ze względu na zbyt dużą palność. Duże podobieństwo otrzymanych chromatogramów wykluczyło omyłkowe użycie złego polimeru w trakcie produkcji wadliwej mieszanki, ujawniło natomiast różnice w zawartości składników lotnych, prawdopodobnie na skutek złego mieszania lub błędów w dozowaniu poszczególnych składników.

Możliwość oceny stopnia zużycia przedmiotów gumowych metodą Py-GC może być przydatna w badaniach porównawczych w kryminalistyce. Obserwowane różnice w składzie jakościowym i ilościowym pirolizatów pozwalają bowiem na wykazanie zmienności międzyobiektywnej jako cechy nabytej w trakcie użytkowania badanych przedmiotów gumowych.

Pirolityczna chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas (Py-GC/MS) została zastosowana do ilościowej analizy wulkanizowanej mieszanki gumy nitrylowo-chloroprenowej na zawartość chloroprenu [10]. Przeprowadzono próby pirolizy w różnych temperaturach w przedziale 600–1000°C. Wybrano jako właściwą temperaturę 800°C ze względu na największą liczbę charakterystycznych związków widocznych na chromatogramie. W celu otrzymania próbek wzorcowych o znanej zawartości chloroprenu przygotowano roztwory niewulkanizowanej gumy nitrylowej i chloroprenowej w chlorku metylenu. Otrzymane roztwory odparowano, a uzyskane cienkie błony suszono w suszarce próżniowej przez 12 godzin. Tak przygotowane próbki poddano pirolizie. W otrzymanych pirolizatach wykazano obecność 2-chlorobuta-1,3-dieniu (chloroprenu) oraz jego cyklicznego dimeru 1-chloro-4-(1-chloroetenilo)-cykloheksanu. Wśród produktów rozpadu gumy nitrylowej wykryto obecność butadienu, acetonitrylu oraz benzonitrylu. Do analizy ilościowej wykorzystano piki pochodzące od benzonitrylu oraz dimeru chloroprenu. Ponieważ znajdowały się one w bliskim otoczeniu innych pików, wyznaczenie dla nich linii bazowej było znacznie utrudnione. Dlatego też do wyznaczenia pól powierzchni tych pików posłużono się chromatogramami dla wybranych jonów. W przypadku benzonitrylu wykorzystano jon molekularny ($m/z = 103$), natomiast dla dimeru chloroprenu wykorzystano jon fragmentacyjny ($m/z = 88$). Stanowi to przykład wykorzystania możliwości spektrometrii mas do lepszej i łatwiejszej interpretacji wyników. W badanym zakresie stężeń uzyskano liniową zależność kalibracyjną charakteryzującą się współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,99$. Masy

wszystkich próbek mieściły się w przedziale 48–52 g. Tak opracowaną metodę sprawdzono, używając wulkanizowanych próbek gumy o zawartości kauczuku chloroprenowego 20–80%. Wyznaczona zawartość chloroprenu w mieszankach gumowych stanowiła (w zależności od próbki) 90–107,5% wartości spodziewanej, wynikającej z ilości użytych substratów, przyjmując średnią wartość 99,1% przy zachowaniu precyzji ok. 5% (RSD).

Zastosowanie metody Py-GC do oceny ilościowej zawartości składników mieszanek polimerowych stwarza potencjalne możliwości rozróżniania śladów gumy nie tylko na podstawie jej składu jakościowego, ale także – w określonych przypadkach (gdy masa próbki umożliwia wielokrotną analizę) – na podstawie składu ilościowego.

Metoda pirolitycznej chromatografii gazowej jest również przydatna w analizie struktury polimerów. Na sposób połączenia cząsteczek monomerów w łańcuch polimerowy mają wpływ takie czynniki, jak rodzaj substratów użytych do produkcji czy sam sposób prowadzenia procesu polimeryzacji. Choi [4] wykorzystał metodę Py-GC/MS do rozróżniania mikrostruktur gumy styrenowo-butadienowej (SBR). SBR jest przykładem kopolimeru losowego złożonego z styrenu oraz buta-1,3-dienu. W zależności od sposobu prowadzenia reakcji polimeryzacji, butadien może tworzyć trzy izomeryczne rodzaje struktur: „1,2”, „cis-1,4” oraz „trans-1,4”. Zawartość poszczególnych izomerów polibutadienu w mieszance ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne otrzymywanego produktu. Do badań przygotowano 15 mieszanek o różnych zawartościach wyżej wymienionych składników (styren – 6–24%, polibutadien „1,2” – 15–41%, polibutadien „cis-1,4” – 9–34% i polibutadien „trans-1,4” – 24–51%). próbki te poddano pirolizie w temperaturze 590°C, a produkty rozdzielono chromatograficznie, otrzymując jako główne produkty szereg węglowodorów: butadien, styren, 4-winylocykloheksen oraz zawierające 7 atomów węgla cyklohepta-1,4-dien i 4-winylocyklopenten. Wyniki przeanalizowano pod kątem zależności kształtu chromatogramu od składu przygotowanej mieszanki gumowej. Zgodnie z oczekiwaniami, wykazano liniową zależność pomiędzy zawartością styrenu a intensywnością jego pików. Stosunek intensywności pików 4-winylocykloheksenu do butadienu malał wraz ze wzrostem zawartości jednostek „1,2”, a rósł wraz ze wzrostem zawartości jednostek „cis-1,4” i „trans-1,4”. Stosunki intensywności pików 4-winylocykloheksenu/styrenu oraz butadienu/styrenu nie wykazywały korelacji ze składem badanej mieszanki.

Ten sam autor wykorzystał metodę do oceny interakcji użytej substancji napędzającej (sadza, krzemionka) z użytym polimerem [5]. Stwierdzono, że stosunek intensywności pików butadienu/styrenu dla kauczuku związanego jest inny niż w przypadku kauczuku napędzonego (niezależnie od typu użytego napędzacza). Zjawisko to

jest konsekwencją oddziaływań pomiędzy napędzaczem a łańcuchem polimerowym.

Przykładem ukazującym zależność składu jakościowego pirolizatu od zastosowanej metody produkcji jest praca Yanga i in. [16] opisująca porównanie dwóch próbek chlorowanego kauczuku naturalnego otrzymanych różnymi metodami. Tradycyjna metoda chlorowania polegała na przepuszczeniu gazowego chloru przez roztwór kauczuku naturalnego rozpuszczonego w tetrachlorku węgla, natomiast alternatywna metoda wykorzystywała bezpośrednią reakcję chloru ze stabilizowanym lateksem. Celem badań było stwierdzenie, czy istnieją istotne różnice w strukturze tak otrzymanych polimerów. próbki pirolizowano w temperaturach 315, 386, 445, 590 i 764°C przez okres 5 s. Zaobserwowano wyraźny spadek zawartości toluenu wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, jednak zawsze był on głównym składnikiem pirolizatu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że głównymi produktami pirolizy próbek otrzymanych obiema metodami są chlorowodór i toluen. Zauważono również, że w skład pirolizatu kauczuku chlorowanego bezpośrednio wchodzi większa liczba związków chemicznych niż w przypadku pirolizatu kauczuku chlorowanego metodą tradycyjną. Wysoka zawartość toluenu w pirolizacie przemawia za proponowanym w innych opracowaniach modelem chlorowanego kauczuku naturalnego złożonym z chlorowanych pierścieni cykloheksanowych połączonych mostkami dichloroetylenowymi. Ponadto wykazano, że cząsteczki kauczuku otrzymywanego metodą bezpośrednią zawierają więcej grup karbonylowych i karboksylowych.

Większość przedmiotów gumowych, takich jak opony samochodowe czy rękawiczki, jest produkowana na skalę masową. Głównym czynnikiem determinującym jakość wyrobu są jego właściwości mechaniczne, które muszą mieścić się w wyznaczonych przez producenta granicach. Możliwe są zatem drobne różnice w składzie chemicznym występujące pomiędzy poszczególnymi seriami produkcyjnymi. Ewentualne ujawnienie tych różnic może być pomocne w ocenie pochodzenia badanych przedmiotów (np. do potwierdzenia bądź wykluczenia pochodzenia z jednej partii produkcyjnej bądź jednego zakładu produkcyjnego).

Hiltz [8] zastosował metodę Py-GC/MS do oceny jakości uszczelki gumowych stosowanych w układach paliwowych kanadyjskich okrętów wojennych. Uszczelki te z racji swojego przeznaczenia powinny być wykonane z wysokogatunkowej gumy butadienowo-akrylonitrylowej (NBR), odpornej na działanie paliwa. Mała trwałość (wynikająca na przykład z użycia kauczuku naturalnego) powodowała ryzyko wycieku paliwa i stwarzała duże zagrożenie pożarowe. Opracowano zatem procedurę umożliwiającą szybką i pewną kontrolę jakości dostarczanych elementów. Do badań wybrano trzy rodzaje wulkanizowanej gumy NBR różniące się zawartością po-

szczególnych składników oraz próbki poli(akrylonitrylu) oraz poli(butadienu) (98% *cis*).

Analizując skład chemiczny pirolizatu gumy NBR w zakresie temperatur pirolizy 600–900°C, zauważono wyraźny wzrost stężenia związków cyklicznych wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. W dalszej części badań stosowano temperaturę 700°C. Zbadano skład produktów pirolizy czystych polimerów – poli(butadienu) oraz poli(akrylonitrylu). Produktami pirolizy poli(butadienu) były między innymi: winylocykloheksen (cykliczny dimer) oraz węglowodory zawierające 12, 16 i 20 atomów węgla (fragmenty zawierające odpowiednio 3, 4 i 5 jednostek butadienowych). Analiza widm masowych produktów rozkładu poli(akrylonitrylu) wykazała obecność akrylonitrylu, butenonitrylu, 2-metyleno-1,5-pentanodinitrylu (będącego dimerem 2-propenonitrylu) oraz dalszych oligomerów 2-propenonitrylu (np. tricyjanobenzenu). Chromatogram otrzymany dla gumy NBR znacznie różnił się od chromatogramów poli(akrylonitrylu) i poli(butadienu). Brak obecności pików pochodzącego od dimeru 2-propenonitrylu wskazywał na obecność małej liczby segmentów akrylonitryl-akrylonitryl w badanej próbce. Zaobserwowano pik winylocykloheksenu (dimeru butadienu), lecz pików pochodzące od tri-, tetra- i pentameru były trudne do identyfikacji. Zwrócono uwagę na obecność pików, które nie były obecne ani na chromatogramach poli(butadienu), ani poli(akrylonitrylu), a pochodzących z różnych połączeń sąsiadujących cząsteczek akrylonitrylu i butadienu. Porównując chromatogramy trzech różnych mieszanek gumowych, zauważono występowanie pomiędzy 8 a 16 minutą kilku pików charakterystycznych tylko dla gumy NBR. Na podstawie analizy widm masowych oraz rozważając możliwe wzajemne połączenia poszczególnych monomerów akrylonitrylu i butadienu, zaproponowano struktury odpowiednich związków chemicznych: 1-cyjano-2,4-pentadien, benzonitryl, 1-cyjano-2,4-heksadien, 2,3-digydroindol lub 1,3-dihydroizoindol oraz 1,7-dicyjano-4,7-oktadien. Metodę sprawdzono, analizując próbkę uszczelki spełniającej wymagane normy. Uzyskane wyniki potwierdziły zawartość w mieszance gumy NBR. Wykazano zatem, że metoda Py-GC/MS może być z powodzeniem użyta do określenia głównych składników mieszanki gumowej i przyporządkowania badanego przedmiotu do konkretnej klasy wyrobów (guma styrenowo-butadienowa, guma butadienowo-akrylonitrylowa, kauczuk naturalny). Zatem w przypadku badania śladów gumy niewiadomego pochodzenia metoda może być pomocna we wnioskowaniu o rodzaju przedmiotu, który ślad pozostawił.

Metoda pirolitycznej chromatografii gazowej znalazła również zastosowanie do analizy gumy do celów kryminalistycznych. Pierwsza praca z tego zakresu ukazała się w 1981 roku i opisuje ona analizę śladów gumy ujawnionej na zderzaku samochodu [1]. Na skutek wypadku drogowego samochód sprawcy, który odjechał

z miejsca zdarzenia, pozostawił na samochodzie uszkodzonego jasnoniebieski ślad w postaci naniesionej smugi materiału przypominającego właściwościami gumę. Po zabezpieczeniu materiału porównawczego z samochodu podejrzanego, stosując metodę opisaną przez Chih-An Hu [3], porównano go ze śladem ujawnionym na karoserii pojazdu uszkodzonego. Zgodność otrzymanych chromatogramów potwierdziła wspólne pochodzenie śladu i materiału porównawczego.

W 1989 roku Ding i Liu [7] opisali metodę identyfikacji śladów gumy pochodzących z opon oraz gumowych podeszew butów. Badano ślady gumy pozostawione na różnych powierzchniach (beton, asfalt) pochodzące z 10 różnych rodzajów obuwia oraz z 12 różnych opon samochodowych. Probki pobierano za pomocą specjalnej taśmy. Głównymi składnikami analizowanych śladów były mieszanki gumowe zawierające kauczuk naturalny, butadienowy, styrenowo-butadienowy oraz butadienowo-akrylonitrylowy. Do ich analizy wykorzystano dwie kolumny pakowane różniące się długością oraz rodzajem fazy stacjonarnej. Kolumna GDX-101 służyła do rozdzielania produktów pirolizy kauczuku akrylonitrylowo-butadienowego, natomiast kolumna zawierająca 25% silikonu służyła do rozdzielania produktów pirolizy pozostałych rodzajów kauczuku. Identyfikacji poszczególnych związków dokonywano na podstawie względnych czasów retencji. Zaobserwowano duże podobieństwo w składzie jakościowym badanych próbek, dlatego też identyfikacji próbek dokonano na podstawie ilościowej analizy zawartości poszczególnych składników. Dla każdej z próbek obliczono względne zawartości procentowe butadienu (względem sumy zawartości butadienu i izoprenu), styrenu (1) (względem sumy zawartości styrenu i izoprenu) oraz styrenu (2) (względem sumy zawartości styrenu i butadienu). Zaobserwowana zmienność tych trzech parametrów w obrębie badanej populacji pozwoliła na identyfikację poszczególnych próbek gumy. Zauważono pewne fluktuacje względnych zawartości procentowych wynikające z różnych mas próbek, różnych kształtów, a także niejednorodności badanego materiału, będącej konsekwencją samego procesu produkcji przedmiotów gumowych. W obu omówionych przypadkach w badaniach zastosowano chromatografy wyposażone w kolumny pakowane oraz detektory płomieniowo-jonizacyjne. W owym czasie tego typu układy były wystarczające do wykonywania analizy np. lakierów samochodowych, w skład których wchodzi mieszaniny różnych żywic, powodując względnie dużą różnorodność otrzymywanych produktów pirolizy [9]. W przypadku próbek opon samochodowych głównymi produktami pirolizy są buta-1,3-dien, 4-winylocykloheksen i styren (produkty rozkładu kauczuku butadienowo-styrenowego) oraz izopren i limonen (produkty rozkładu kauczuku naturalnego), takie same dla większości próbek. Różnice pomiędzy badanymi próbkami gumy są zwykle niewiel-

kie i wynikają z obecności substancji pomocniczych dodawanych w trakcie produkcji. Ich łączna zawartość w gotowym produkcie nie przekracza jednak 10% [11], z czego część jest niewykrywalna metodą Py-GC (jak na przykład tlenek cynku). Dlatego też wprowadzenie kolumn kapilarnych, znacznie przewyższających sprawnością kolumny pakowane oraz wprowadzenie spektrometrów mas w roli detektorów, spowodowało ponowne zainteresowanie tą metodą w odniesieniu do analizy próbek gumy w kryminalistyce.

W 2004 roku Sarkissian i in. [12] przebadali 59 próbek gumy pobranych bezpośrednio z opon samochodów uczestniczących w wypadkach drogowych oraz ślady pozostawione przez opony na betonowym podłożu. Próbkę analizowaną była metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją mas, a także w przypadku wybranych 27 próbek metodami spektroskopii w podczerwieni: metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR – ang. attenuated total reflectance) oraz metodą rozproszonego odbicia (DRIFTS – ang. diffuse reflectance infrared fourier transform spectrometry). W badaniach metodą Py-GC/MS próbki gumy o masie 5–10 g umieszczano w platynowym tygielku, który przenoszono do pirolizera piecowego. W trakcie analizy zwrócono szczególną uwagę na odpowiedni dobór temperatury pirolizy. Z zakresu 250–750°C wybrano temperaturę 450°C, gdyż umożliwiła ona najlepsze rozróżnienie dwóch próbek testowych. Wybrano 27 związków dających możliwość rozróżnienia poszczególnych próbek na podstawie obecności oraz wzajemnych stosunków ilościowych związków na chromatogramie. Opracowana metoda klasyfikacji umożliwiła rozróżnienie 28 opon z grupy 59 badanych oraz wyodrębnienie 8 grup zawierających po 2 opony. Pozostałych 15 opon nie dało się rozróżnić tą metodą. W celu poprawy możliwości identyfikacji próbek posłużono się metodami statystycznymi. Wybrano 38 związków chemicznych i posługując się metodą analizy głównych składowych (PCA), wytypowano spośród nich 6 najbardziej istotnych. Wykazano, że największy wkład do ogólnej wariancji wnoszą: butadien, izopren, 4-winylocykloheksen, 1,4-dimetylo-4-winylocykloheksen, anilina oraz -metylostyren. Dokonano liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) dla 6 najistotniejszych składowych oraz dla wszystkich 38. Redukcja liczby zmiennych o 75% spowodowała spadek liczby poprawnych przyporządkowań o mniej niż 10%.

Analiza otrzymanych wyników wykazała przewagę metody Py-GC/MS nad metodami spektroskopowymi. Zarówno metoda ATR, jak i DRIFTS, charakteryzowały się małą powtarzalnością i dostarczały widm o słabej jakości, podczas gdy wyniki uzyskane techniką pirolitycznej chromatografii gazowej dostarczały informacji umożliwiających identyfikację śladu gumy.

Sarkissian zbadał także wpływ tarcia na skład chemiczny śladu gumy, a w konsekwencji – możliwość prawidłowej identyfikacji badanych śladów [11]. Stosując

te same warunki pomiarowe jak we wcześniejszej pracy, poddano analizie próbki gumy pochodzącej z 12 opon (7 nowych oraz 5 używanych) różnych producentów. W przypadku każdej z opon pobierano próbkę wprost z opony oraz próbkę śladu pozostawionego przez oponę w kontrolowany sposób na betonowej nawierzchni (hamowanie przy prędkości 60 km/h, powierzchnia sucha, wolna od innych śladów opon). Zauważono szereg różnic jakościowych pomiędzy chromatogramami gumy pobranej z opon a pobranej z nawierzchni jezdni. Różnice te były szczególnie wyraźne w przypadku związków o wysokich temperaturach wrzenia. Spośród 164 wykrytych (zidentyfikowanych i niezidentyfikowanych) związków tylko 43 były obecne zarówno w próbkach pobranych z opon, jak i w śladach pozostawionych na jezdni. Wśród tych 43 związków 35 było obecnych we wszystkich 12 próbkach. Pozostałe 8 związków posłużyło do rozróżnienia próbek. Zdołano rozróżnić 10 próbek (2 próbki pozostały nierozróżnione). Do opracowania wyników analizy zastosowano liniową analizę dyskryminacyjną (LDA) dla 8 zmiennych (uznanych metodą PCA za główne składowe), co pozwoliło na poprawną klasyfikację wszystkich 12 próbek opon oraz 28 spośród 36 śladów (z każdego śladu pobrano 3 próbki).

W tabeli I zebrano zwięzłe procedury stosowane podczas analiz gumy przedstawione w cytowanych artykułach.

4. Podsumowanie

Przedstawione doniesienia potwierdzają użyteczność metody Py-GC w analizie gumy i innych elastomerów. Umożliwia ona badanie próbek gumy zarówno pod kątem ich składu jakościowego, jak i ilościowego (choć w tym ostatnim przypadku z pewnymi ograniczeniami) oraz pozwala na wyciąganie wniosków o strukturze chemicznej badanych próbek. Wykazano, że metoda ta znacznie lepiej nadaje się do analizy śladów gumy niż metody spektroskopii w podczerwieni. Jest niewrażliwa na obecność substancji nieorganicznych, a wymagana do przeprowadzenia analizy masa próbki jest niewielka. Oprócz zalet metoda posiada jednak kilka istotnych wad. Najważniejszą z nich jest konieczność zużycia pewnej ilości próbki, co w przypadku niektórych śladów kryminalistycznych może stanowić istotny problem. Innym mankamentem metody jest wpływ masy analizowanej próbki na wynik analizy, a w szczególności na jej powtarzalność.

W przeszłości przyczyną niewielkiego zainteresowania kryminalistów metodą pirolitycznej chromatografii gazowej w analizie śladów gumy były najprawdopodobniej trudne do interpretacji wyniki uzyskiwane w pierwszych eksperymentach przeprowadzanych z użyciem kolumn kapilarnych i detektorów płomieniowo-jonizacyjnych. Obecnie znaczenie tej metody wzrosło z uwagi na

rozwój technik badawczych przejawiający się zastosowaniem coraz nowszych rozwiązań technicznych (kolumny kapilarne, spektrometry mas w charakterze detektorów) oraz rozwój metod opracowywania wyników analitycznych, począwszy od wizualnej analizy porównawczej, poprzez porównywanie względnych zawartości procentowych poszczególnych składników, na liniowej analizie dyskryminacyjnej skończywszy.

Wśród cytowanych doniesień brak jest spójności zarówno co do warunków pirolizy próbki, jak i samego sposobu interpretacji otrzymanych wyników. Proponowane przez autorów metody wykorzystują temperatury z zakresu 450–800°C, a także różnią się znacznie stosowaną aparaturą. Uniemożliwia to rzetelne porównanie wyników analiz wykonanych przez jednostki stosujące różne metody. W żadnym z cytowanych artykułów nie podjęto próby zastosowania techniki derywatywacji próbek, która potencjalnie zwiększa możliwości identyfikacyjne metody. Istnieje zatem potrzeba ciągłego rozwoju metody, a także opracowania standardowych procedur badania gumy obejmujących sposób pobierania próbki, jej analizę, a także określających szczegółowo sposób opracowania otrzymanych wyników pomiarowych wykorzystujący metody statystyczne.