



EFFECTIVE DIFFERENTIATION OF ADHESIVE TAPES BY THE USE OF INFRARED SPECTROSCOPY AND PYROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY FOR CRIMINALISTIC PURPOSES

Janina ZIĘBA-PALUS¹, Aleksandra AUGUSTYNEK²

¹ *Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

² *Institute of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

Abstract

Infrared spectroscopy and pyrolysis GC/MS were applied in comparative analysis of adhesive tapes. It was found that samples of the same type and similar infrared spectra can in most cases be effectively differentiated using Py-GC/MS, sometimes based only on the presence of peaks of very low intensity originating from minor components. The results obtained enabled us to draw the conclusion that Py-GC/MS appears to be a valuable analytical technique of tapes examination that is complementary to infrared spectroscopy. By identification of pyrolysis products, it enables discrimination of samples. Both methods provide crucial information that is useful for identification of adhesive tapes found at the crime scene.

Key words

Infrared spectroscopy; Pyrolysis GC/MS; Forensic analysis; Adhesive tapes; Discrimination.

Received 21 October 2010; accepted 21 January 2011

1. Introduction

Adhesive tape is currently one of the most commonly used office and industrial articles, facilitating daily life. It can also be found at crime scenes. Adhesive tapes are often used by offenders to bind hands and feet or to gag a victim as well as to construct explosive devices or seal parcels or threatening letters. The aim of criminalistic examinations of adhesive tapes is to identify the kind of tape and to establish its probable producer as well as to compare tape fragments originating from the crime scene with those originating from the suspect in order to establish whether they originate from the same roll (have a common origin).

Physicochemical examination of adhesive tapes includes optical methods, which enable one to observe their structure, colour (UV/VIS method), thickness,

width, birefringence or fluorescence [5, 6, 8]. On this basis it is sometimes possible to differentiate between the tapes. However, in most cases it is also necessary to perform chemical analysis of both glue (adhesive) and backing by the use of analytical methods such as infrared spectroscopy (IR) and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS).

As a non-destructive method, infrared spectroscopy is routinely applied in forensic examination of different polymer samples. It is sensitive to molecular structure and, therefore, provides valuable information about the chemical composition of such materials as paints, plastics and glues [12, 15]. Information obtained is in many cases sufficient for classification of these materials. Application of the ATR (attenuated total reflection) technique is especially useful in examination and discrimination of tape samples [7, 9].

Chemical functional group analysis of backing and adhesive, i.e. polymer components of tapes, carried out by infrared spectroscopy may help in distinguishing between different tape manufacturers [8, 9]. However, differentiation between samples belonging to the same chemical class is not possible by infrared spectroscopy method.

Inductively coupled plasma mass spectrometry detection of trace inorganic components of adhesive tapes has also been used to help distinguish both between different brands and between different rolls of a brand, although the generally low metal concentration of adhesive tapes can limit the sensitivity of this approach [4].

Another technique that could extend the characterisation of tapes is bulk stable isotopic analysis [1]. It contributes a detailed chemical fingerprint, on the basis of which different manufacturers can sometimes be distinguished. However, expensive equipment, which is rarely present in forensic laboratories, is required.

Recently, Py-GC/MS has also been used to classify, characterise and compare coating materials and polymers by determination of such components as binders, additives, solvents, plasticizers and residual monomers [2, 3, 13]. During pyrolysis, macromolecules of synthetic polymers are broken down by thermal energy into smaller fragments, which can be more easily identified. Additionally, minor components of polymer sample may be visible as separate peaks in the pyrograms obtained [10]. Although Py-GC/MS is classed as a destructive method, the size of the examined sample is very small, about 10–100 micrograms. It also enables one to find subtle structural or compositional variations in similar matrices. It was reported that this method provides greater discrimination of adhesive tapes than IR [8, 11, 14]. However, statistical methods of evaluation of the results obtained should be applied [1, 11]. GC/MS analysis has also turned out to be extremely important for the characterization of hydrocarbon composition of pressure-sensitive adhesive tapes for forensic correlation purposes.

The aim of this paper was to evaluate the usefulness of the IR and Py-GC/MS methods in the characterisation of 48 adhesive tapes sourced from several manufacturers and hence their differentiation for forensic purposes. Both methods are simple and used routinely in forensic laboratories in examination of different polymer materials enabling their rapid identification.

2. Experimental

Both the glue and the backing of 48 adhesive tapes of different kinds and producers (Table I) were examined by the use of infrared spectrometry and pyrolysis gas chromatography. All tapes were purchased from supermarkets and stores. There were packing, electrical and office tapes.

Infrared measurements were performed using an FTS 40Pro Fourier-transform infrared spectrometer (BioRad/Digilab), which was equipped with a water cooled high temperature ceramic source (MIR) and coupled with a UMA 500 microscope equipped with an MCT detector. IR spectra in the mid-infrared range were recorded at a resolution of 4 cm^{-1} . Each spectrum represented a collection of 512 scans. The samples were placed on the microscope stage of the spectrometer and measured by the transmission technique in the infrared beam. Glues were scraped from the backing and put directly on the KBr plate. Backings, after removing the glue, were cut into thin flakes using a microtome. Each sample was examined three times in the same conditions.

For the Py-GC/MS analysis, a TurboMass Gold System (Perkin Elmer Instruments) was applied. For analysis, a small amount of glue was scraped off using a scalpel, then the rest of the glue was removed using an organic solvent and a small piece of clean backing was cut off. Samples were pyrolysed with the use of a CDS 2000 pyrolyser (Analytix, USA). The GC program was: 40°C held for 2 min; ramped $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ to 300°C , 300°C maintained for 2 min; increased $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ to 320°C ; 320°C maintained for 3 min. An RTx-35MS capillary column ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) was used. The stationary phase consisted of 35% diphenyl-polysiloxane and 65% dimethyl-polysiloxane. The carrier gas was helium. The electron ionisation temperature of the transferline was 240°C and temperature of ion source in MS 180°C were used. The scan range was 35–500 m/z. Pyrolysis was performed at 400°C and 750°C without derivatisation. The pyrograms of samples were compared and the presence or absence of peaks, their retention times and relative intensities were taken into account. Assessment of the repeatability of the measurements was performed for 3 different fragments of each of the three chosen tapes. It was found that the repeatability was satisfactory – very good for retention time and fair for peak heights.

TABLE I. EXAMINED ADHESIVE TAPES

Nr of tape	Producer	Colour	Nr of tape	Producer	Colour
1	INTER A&G	Colourless	25	Tesa	White
2	Unknown	White	26	Tesa	White
3	Unknown	Brown	27	Tesa	White
4	Unknown	White	28	Mako	White
5	Unknown	Colourless	29	Tesa	Yellow
6	Unknown	Colourless	30	Tesa	Yellow
7	Unknown	White	31	Pattex	Grey
8	LUX	Brown	32	Sellotape	Colourless
9	LUX	Grey	33	Anticor	Yellow
10	LUX	White	34	Electrix 160P	Black
11	LUX	Yellow	35	Electrix 201-S	Black
12	LUX	White	36	Electrix 231-P	Black
13	LUX	Brown	37	Electrix 202-SuperFlex	Black
14	LUX	White	38	Electrix 211-P	Black
15	LUX	Grey	39	Electrix 222-S	Black
16	Tesa	White	40	Electrix 241-P	Black
17	Tesa	Brown	41	Electrix Bishop 111	Black
18	Tesa	Colourless	42	Electrix Bishop L969	Black
19	Tesa	Colourless	43	Electrix Bishop 17	Black
20	Tesa	Colourless	44	Polytex 101-E	Silver
21	Tesa	Colourless	45	Anticor 421	Grey
22	Tesa	Brown	46	Anticor 301 P	Silver
23	Tesa	Brown	47	Anticor 311 LT	Silver
24	Tesa	Silver	48	Anticor 340 HT	Grey

3. Results and discussion

On the basis of the obtained IR spectra, adhesive tapes were divided into several groups of different composition of backing and glue (Figure 1). Each group was named after the main polymer present in the samples.

The backings were divided into 3 main groups, i.e. containing polyhydrocarbon resin, cellulose or polyester resin. The biggest group of backings was the polyhydrocarbon group. Within this group, most samples contained polypropylene or polyethylene backing. In the case of three samples, it was difficult to identify the kind of polymer binder because of the high contents of fillers (carbonates, silicates), whose absorption bands obscured the polymer bands. However, their spectra differed significantly from the remainder. In the group of polyester backings (Figure 2)

three types were distinguished, i.e. the first containing only polyester binder (i.e. no. 41), the second – polyester with addition of talcum (i.e. no. 25) and the third – polyester with a small amount of calcium carbonate as filler (i.e. no. 38).

The glues were divided into 4 groups (Figure 1). The majority of glues were in the polyhydrocarbon or the polyester group. In the polyhydrocarbon group there were three samples with polypropylene glue and 16 samples containing different modified polyhydrocarbon glues (Figure 4). Some of them contained styrene, but the polymer varied. Some of the polyester glues contained styrene and a small amount of isoprene. The majority of samples in this group, i.e. 14, contained acrylic glue and 8 samples contained two different types of polyesters, either I or II (Figure 3). In the group of isoprene glues, small differences in chemical composition were observed. One sample

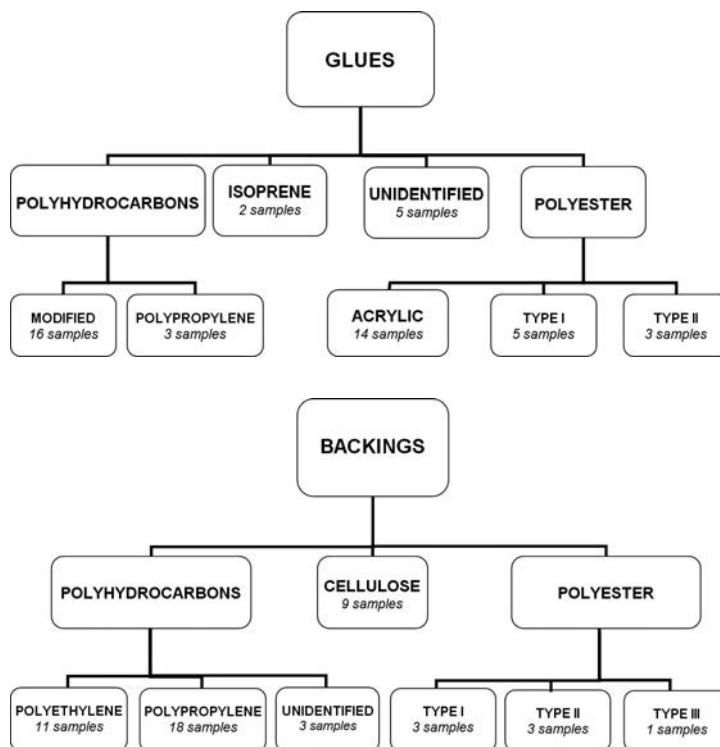


Fig. 1. Classification of examined tapes on the basis of their IR spectra.

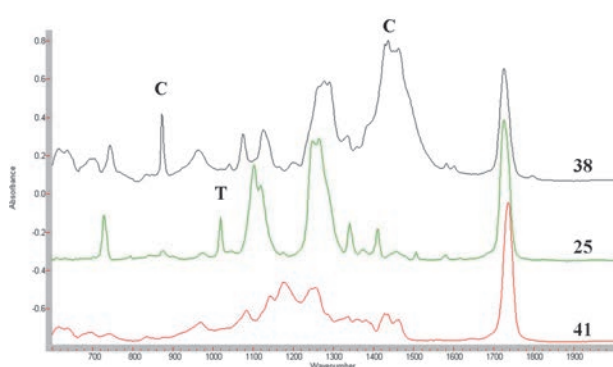


Fig. 2. Infrared spectra of backings of tapes no. 25, 38, 41 (the polyester group); C – carbonates, T – talcum.

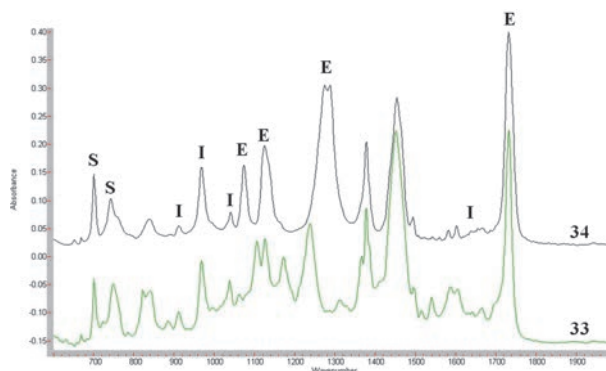


Fig. 3. Infrared spectra of glues of tapes no. 33, 34 (the polyester group); S – styrene, E – ester, I – isoprene.

contained styrene and the remainder, silicates as fillers. The IR spectra of five glue samples differed significantly from the remainder and so they could be easily distinguished. However, their spectra did not contain specific bands and so identification of the glues was difficult.

Taking into account IR spectra of both glue and backing, it was observed that there were tapes with the same type of backing and different type of glue, e.g. within the group of 18 tapes with polypropylene backing there were 8 tapes which contained polyhydrocarbon glues, 8 tapes with acrylic glues, one tape with polyester glue and one was unidentified. Similarly,

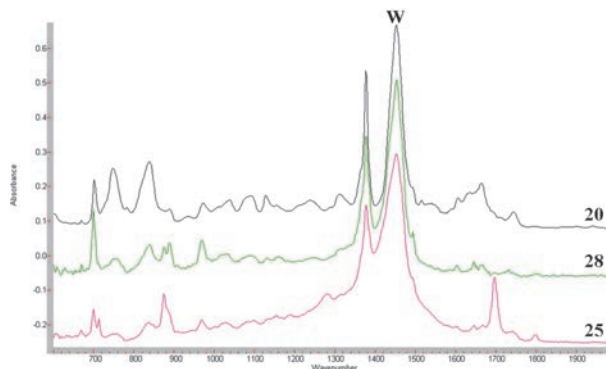


Fig. 4. Infrared spectra of glues of tapes 20, 25, 28 (polyhydrocarbons group); W – hydrocarbons.

TABLE II. CLASSIFICATION OF EXAMINED TAPES ON THE BASIS OF THEIR IR SPECTRA

Glue	Backing						
	Poly-ethyl-ene	Poly-propylene	Cellulose	Glue	Poly-ester II	Poly-ester III	Unidentified
Modified polyhydrocarbon	0	8	6	0	2	0	0
Polypropylene	3	0	0	0	0	0	0
Isoprene	2	0	0	0	0	0	0
Acrylic	3	8	0	0	0	0	3
Polyester I	2	1	1	0	1	0	0
Polyester II	0	0	0	3	0	0	0
Unidentified	1	1	2	0	0	1	0

there were tapes with cellulose backing and polyester glue (1 tape) or polyhydrocarbon glue (6 tapes), or unidentified glues (2 tapes). Thus, their differentiation was easy. There were also tapes consisting of the same type of backing and the same type of glue: 8 tapes with polypropylene backing and styrene polyhydrocarbon glue or 8 tapes with polypropylene backing and acrylic glue as well as 6 tapes with cellulose backing and polyhydrocarbon glue. Results obtained for the examined tapes on the basis of their IR spectra are shown in Table II. Within each group, the spectra were very similar and so, neither identification of all polymer components in glue and backing, nor differentiation between the tapes was possible.

The application of Py-GC/MS facilitated further differentiation between the samples. To differentiate samples characterised by the same set of major components and very similar pyrolysis patterns, a previously developed procedure was used [10]. In the first step of the procedure, the baseline of the pyrogram was shifted to the level of 10% of the largest peak height. In this situation, only peaks with a relative height larger than 10% were visible, and were analysed and marked "A". Similarly, all new peaks which appeared on the pyrogram when the baseline was downshifted to the level of 5% of the largest peak height were marked with the letter "B". Peaks smaller than 5% in most cases were skipped because their repeatability was unsatisfactory.

The results of chromatographic analysis obtained for example tapes with backings belonging to the same polypropylene group (Figure 6) which were not distinguishable on the basis of their infrared spectra (Figure 5) are shown in Table III.

TABLE III. COMPOUNDS IDENTIFIED IN PYROGRAMS OF POLYPROPYLENE BACKINGS OF TAPES NO. 8, 14, 22

Compound name	Retention time [min]	Tape examined		
		8	14	22
Benzene	2.2		A	A
4-heptafluorobutyroxyoctane	2.5		A	A
2,5-dimethyl-1,4-hexadiene	3.0		A	A
3-methyl-1,3,5-hexatriene	3.7			B
Toluene	3.8		A	A
5-methylhexanol	3.9	A	A	A
8-methylundecane	4.9	B	B	B
1,3-dimethylbenzene	5.9		B	B
7-methylundecane	6.9	B	B	B
3-hexadecane	7.7	A	A	A
17-pentatriacontene	11.8	A	A	A
Cyclotetracosane	12.1	A	B	B
5,9-dimethyl-8-decen-1-ol	13.0	B		
2-hexyldecane-1-ol	14.7	B	B	
Trimethyl-cyclohexyl-methanol isomer	15.7	B		
Tetramethylhexadecanol isomer	17.1	B		
Mono(2-ethylhexyl) ester of 1,2-benzene-dicarboxylic acid	18.0	B		
Ethylpropylcyclohexane isomer	20.2	B		

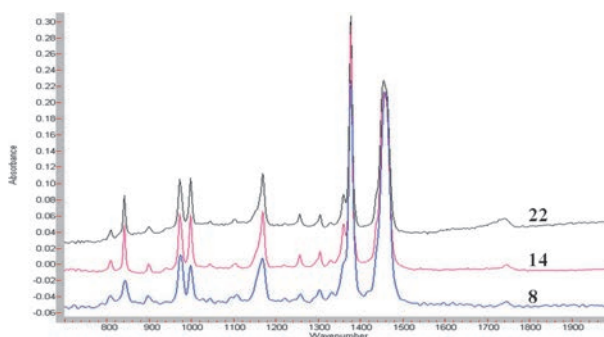


Fig. 5 Infrared spectra of polypropylene backings of tapes no. 8, 14, 22.

The main compounds identified in the pyrograms of samples were as follows: the major peaks (A and B), present in all three pyrograms corresponded to 5-methylhexanol, 8-methylundecane, 7-methylundecane, 3-hexadecane, 17-pentatriacontene, and cy-

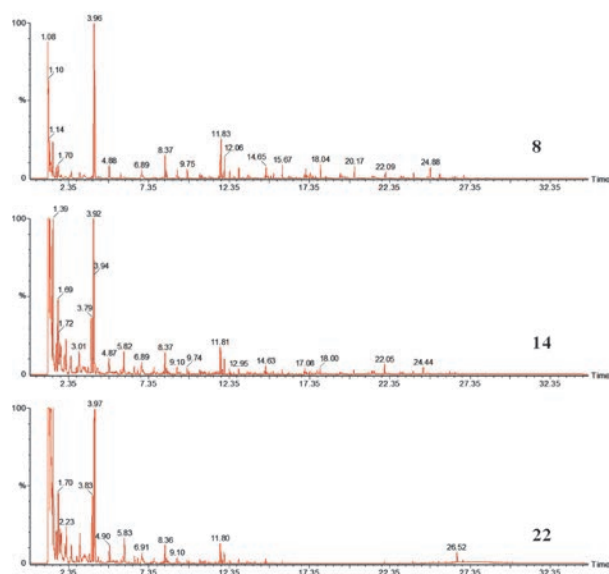


Fig. 6. Chromatograms of polypropylene backings of tapes no. 8, 14, 22.

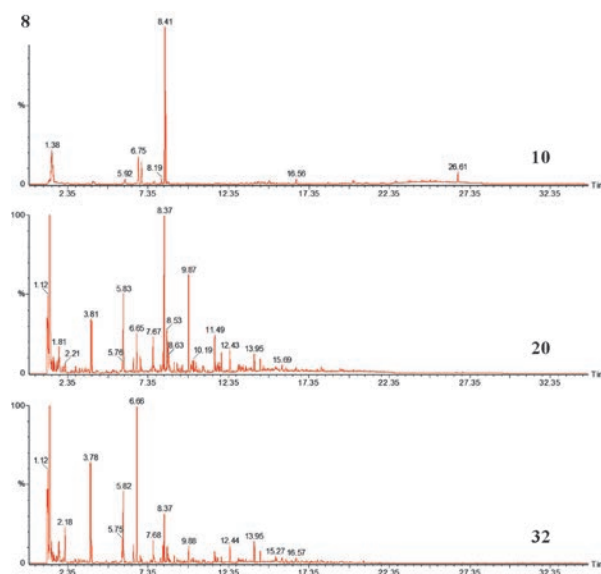


Fig. 8. Chromatograms of polyhydrocarbon glues of tapes no. 10, 20, 32.

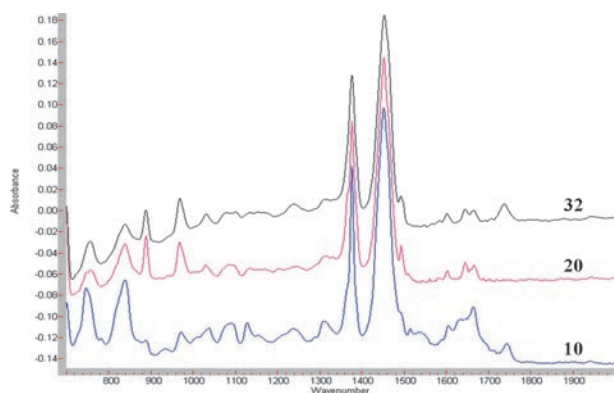


Fig. 7. Infrared spectra of polyhydrocarbon glues of tapes no. 10, 20, 32.

clotetracosan. Other compounds appeared only in one or two out of three pyrograms. The pyrograms of samples differed clearly from each other.

It was found that within the whole set of examined backings, only 3 pairs of samples were not distinguishable by the use of both methods, i.e. IR and Py-GC/MS. These were two pairs of tapes with polyethylene backing and one pair with cellulose backing. Significant differences were not observed either between their infrared spectra or their pyrograms.

Comparing the pyrograms of glues belonging to the polyhydrocarbon group (Figure 8), and thus having similar infrared spectra (Figure 7), there are observed significant differences between them. The major peaks (A and B) present in all three pyrograms (Table IV) correspond to 1,2-dimethylbenzene, styrene

TABLE IV. COMPOUNDS IDENTIFIED IN PYROGRAMS OF POLYHYDROCARBON GLUES OF TAPES NO. 10, 20, 32

Compound name	Retention time [min]	Tape examined		
		10	20	32
Toluene	3.8		A	A
Ethylbenzene	5.8			A
1,3-dimethylbenzene	5.9		A	A
1,2-dimethylbenzene	6.5	A	A	A
Styrene	6.7	B	A	A
1-ethyltoluene	7.6		A	A
Trimethylbenzene isomer	8.3		A	B
Limonene	8.4	A	A	A
Vinyltoluene isomer	8.5		A	B
Vinyltoluene isomer	8.6		A	
Indene	9.9		A	B
Methylindene isomer	11.5		A	B
1,2-dihydronaphthalene	11.9		B	
Naphthalene	12.5		A	A
1-methylnaphthalene	14.0		A	A

and limonene. Other compounds appeared only in one or two out of the three pyrograms. So, discrimination between the samples was possible.

Within the whole group of glues, all samples were distinguishable by the use of Py-GC/MS, because for each glue sample a pyrogram containing a different peak set was obtained. However, in some cases the differences concerned the main peaks and in others only small peaks.

Taking into account both backings and glues, it was possible to differentiate all examined tapes by the use of both applied methods. The tapes with undistinguishable backings, i.e. two pairs of tapes with polyethylene backing and one pair with cellulose backing, contained different glues, so their differentiation was easy.

4. Conclusions

The results demonstrated that Py-GC/MS is a valuable analytical technique, being complementary to the FT-IR technique in the field of discrimination of samples of adhesive tapes for forensic purposes. IR spectroscopy enables classification of samples into several chemical classes. In cases where tape samples belong to the same group characterised by the same polymers (i.e. when they are undistinguishable on the basis of their IR spectra), the application of Py-GC/MS can lead to their complete differentiation. Both methods, which are routinely applied in examination of different criminalistic traces, provide crucial information about the examined samples.

On the basis of the obtained IR spectra it was possible to identify the main polymers and fillers and to classify tapes into particular groups. On the basis of pyrograms, analysis of the pyrolysis products of the examined samples enabled differentiation between samples within each group. However, treating the pyrograms as “fingerprints” of the sample and identifying the initial composition of samples (glue or backing) was mostly impossible. Further examinations should be performed in order to find chromatographic profiles of different glues and backings and so enable information about the composition of the examined initial samples to be obtained on the basis of pyrograms.

Application of both methods, i.e. IR and Py-GC/MS, provides much more information about the chemical composition of glue and backing of examined tapes and facilitates their better discrimination.

It should be emphasized that in normal casework, optical microscopy is used at the beginning of the

tapes comparison process, which enables their colour and morphology to be taken into account first. If no differences between samples are observed, then comparison of the chemical composition of both backings and glues using both methods should be performed.

References

1. Aziz N., Greenwood P. F., Grieco K. [et al.], Chemical fingerprinting of adhesive tapes by GC/MS detection of petroleum hydrocarbon products, *Journal of Forensic Sciences* 2008, 53, 1130–1137.
2. Blackledge R. D., Application of pyrolysis gas chromatography in forensic science, *Forensic Science Review* 1992, 4, 2–15.
3. Challinor J. M., Examination of forensic evidence, [in:] Applied pyrolysis handbook, Wampler T. P. [ed.], CRC Press, Washington 2006.
4. Dobney A. M., Wiarda W., de Joode P. [et al.], Sector field ICP-MS applied to the forensic analysis of commercially available adhesive packaging tapes, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002, 1795, 478–484.
5. Goodpaster J. V., Sturdevant A. B., Andrews K. L. [et al.], Identification and comparison of electrical tapes using instrumental and statistical techniques: I. Microscopic surface texture and elemental composition, *Journal of Forensic Sciences* 2007, 52, 610–629.
6. Hida M., Satoh H., Mitsui T., Comparative study of a cluster analysis and a principal-component analysis using a polarized imaging technique for discriminating adhesive cloth tapes, *Analytical Sciences* 2002, 18, 717–722.
7. Kumooka Y., Analysis of deteriorated rubber-based pressure sensitive adhesive by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry, *Forensic Science International* 2006, 163, 132–137.
8. Maynard P., Gates K., Roux C. [et al.], Adhesive tapes analysis: establishing the evidential value of specific techniques, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 280–287.
9. Merrill R. A., Bartick E. G., Analysis of pressure sensitive adhesive tape: I. Evaluation of infrared ATR accessory advances, *Journal of Forensic Sciences* 2000, 45, 9–98.
10. Milczarek J., Zięba-Palus J., Kościelniak P., Application of pyrolysis-gas chromatography to car paint analysis for forensic purposes, *Problems of Forensic Sciences* 2005, 41, 7–18.
11. Nakamura S., Takino M., Daishima S., Analysis of pressure sensitive adhesives by GC/MS and GC/AED with temperature and programmable pyrolyser, *Analytical Sciences* 2000, 16, 627–631.
12. Noble W., Wheals B. B., Whitehouse M. J., The characterisation of adhesives by pyrolysis gas chromatography

- and infrared spectroscopy, *Forensic Science International* 1974, 3, 163–174.
13. Wampler T. P., Practical applications of analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 71, 1–12.
 14. Williams E. R., Munson T. O., The comparison of black polyvinylchloride (PCV) tapes by pyrolysis gas chromatography, *Journal of Forensic Sciences* 1988, 33, 1163–1170.
 15. Zięba-Palus J., Examination of spray paints by the use of reflection technique of microinfrared spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* 2005, 744–747C, 229–234.

Corresponding author

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

EFEKTYWNE ROZRÓŻNIANIE TAŚM KLEJĄCYCH METODĄ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI I PIROLITYCZNEJ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO CELÓW KRYMINALISTYCZNYCH

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach taśma samoprzylepna jest jednym z powszechnie używanych artykułów przemysłowych i biurowych, ułatwiających codzienne życie. Może być ona także ważnym śladem znajdującym na miejscu zdarzenia. Taśmy samoprzylepne wykorzystywane są często przez przestępcę do krępowania rąk i nóg ofiary lub kneblowania jej ust, do zaklejania paczek lub listów z pogrózkami, a także jako część konstrukcji ładunków wybuchowych. Celem kryminalistycznych badań taśm samoprzylepnych jest ustalenie rodzaju taśmy i jej producenta, a także porównanie składu fragmentów taśm samoprzylepnych znalezionych na miejscu przestępstwa z materiałem porównawczym ujawnionym u podejrzanego, celem stwierdzenia, czy przed zdarzeniem stanowiły jedną całość (czy pochodzą z tej samej rolki).

Badania fizykochemiczne taśm obejmują metody optyczne, które umożliwiają obserwację ich budowy i barwy (tak w zakresie widzialnym promieniowania, jak i w ultrafioletowym), ustalenie grubości, szerokości i fluorescencji [5, 6, 8]. Czasem już na tej podstawie jest możliwe ich rozróżnienie. W większości przypadków jest jednak konieczne przeprowadzenie badań chemicznych zarówno kleju, jak i nośnika, metodami analitycznymi, takimi jak spektrometria w podczerwieni (IR) i chromatografia gazowa (Py-GC/MS) z pirolizą.

Spektrometria w podczerwieni jako metoda nieniszcząca jest często stosowana w badaniach sądowych różnych próbek polimerowych. Czują na strukturę cząsteczkową, dostarcza cennych informacji o składzie chemicznym takich materiałów jak farby, tworzywa sztuczne i kleje [12, 15]. Uzyskane informacje są wystarczające do klasyfikacji tych materiałów. Szczególnie użyteczne w badaniu i dyskryminacji próbek taśm jest zastosowanie techniki odbiciowej ATR [7, 9]. Analiza chemicznych grup funkcyjnych składników polimerowych taśmy, tzn. nośnika i kleju, metodą spektrometrii w podczerwieni, może pomóc w ustaleniu producenta taśmy [8, 9]. Jednakże rozróżnienie tą metodą próbek taśm należących do tej samej klasy chemicznej jest niemożliwe.

Detekcja składników nieorganicznych w taśmie klejącej metodą spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie może być również pomocna zarówno w ustaleniu gatunku taśmy, jak i w rozróżnianiu rolki, z której badany fragment pochodzi. Stężenia oznaczanych metali są jednak bardzo niskie [4].

Inną metodą, która może być pomocna w charakteryzowaniu taśm, jest metoda oznaczania stężenia trwałych izotopów (ang. bulk stable isotopic analysis) [1]. Uzyskane wyniki tworzą chemiczny *fingerprint*, dzięki czemu taśmy różnych producentów mogą być czasem odróżnione. Konieczne jest jednak posiadanie drogiego sprzętu, rzadko spotykanego w laboratoriach sądowych.

Ostatnio metoda Py-GC/MS jest także stosowana do klasyfikowania, charakteryzowania i porównywania materiałów kryjących i polimerów, gdyż pozwala na oznaczenie takich ich składników, jak spoiwo, dodatki, rozpuszczalniki, plastyfikatory i pozostałości monomerów [2, 3, 13]. W wyniku pirolizy makromolekuły syntetycznego polimeru rozpadają się na mniejsze fragmenty, które można łatwiej zidentyfikować. Ponadto składniki występujące w mniejszej ilości w próbce polimerowej mogą być widoczne w postaci oddzielnych pików na otrzymanym chromatogramie [10].

Metoda Py-GC/MS jest wprawdzie metodą niszcząca, lecz ilość próbki poddawanej badaniom (i zużywanej) jest bardzo mała i wynosi ok. 10–100 mikrogramów. Metoda pozwala ujawnić drobne różnice w strukturze i składzie podobnych matryc. Stwierdzono, że metoda ta zapewnia lepszą dyskryminację taśm klejących w porównaniu z metodą IR [8, 11, 14], chociaż do oceny uzyskanych wyników muszą być stosowane metody statystyczne [1, 11]. GC/MS okazała się również niezwykle ważna w charakteryzowaniu składu węglowodorowego taśm samoprzylepnych.

Celem pracy była ocena użyteczności metod spektrometrii IR i Py-GC/MS w badaniu 48 próbek taśm pochodzących od różnych producentów i w ich rozróżnianiu dla celów sądowych. Obie metody są proste i rutynowo stosowane w laboratoriach sądowych w badaniach materiałów polimerowych, umożliwiając ich szybką identyfikację.

2. Część doświadczalna

Metodą spektrometrii IR oraz pirolitycznej chromatografii gazowej badano zarówno kleje, jak i nośniki 48 próbek taśm samoprzylepnych różnych typów, pochodzących od różnych producentów (tabela I). Wszystkie taśmy zostały zakupione w supermarketach i sklepach. Były to taśmy pakowe, biurowe i elektroizolacyjne.

Badania spektrometryczne w podczerwieni przeprowadzono przy użyciu spektrometru FTS 40Pro (Bio-

dra/Digilab) wyposażonego w chłodzone wodą źródło ceramiczne (MIR) i zestawionego z mikroskopem UMA 500 wyposażonym w detektor MCT. Widma rejestrowano w zakresie średniej podczerwieni z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Każde widmo było średnią z 512 skanów. Próbkę umieszczano na stoliku mikroskopowym spektrometru w wiązce promieni podczerwonych i badano techniką transmisyjną. Kleje zeszkrobywano z nośnika taśmy i umieszczano wprost na płytce KBr. Nośniki po usunięciu kleju były cięte na cienkie skrawki przy użyciu mikrotomu. Każda próbka była analizowana trzykrotnie w tych samych warunkach pomiarowych.

W badaniach chromatograficznych zastosowano chromatograf TurboMass Gold System (Perkin Elmer Instruments). Do badań niewielką ilość kleju zeszkrobywano skalpelem z taśmy, a resztę kleju usuwano rozpuszczalnikiem organicznym i małą próbkę czystego nośnika odcinano skalpelem. Próbkę pirolizowano przy użyciu pirolizera CDS 2000 (Analytix, Stany Zjednoczone), stosując następujący program temperaturowy: 40°C przez 2 min; ogrzanie do 300°C ($10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) i utrzymanie tej temperatury przez 2 min; ogrzanie do 320°C ($30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) i utrzymanie przez 3 min. Stosowano kolumnę kapilarną RTx-35MS ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$). Faza stacjonarna złożona była z 35% difenylopolisiloksanu i 65% dimetylopolisiloksanu. Gazem nośnym był hel. Temperatura linii transferowej była równa 240°C , a temperatura źródła jonów w spektrometrze mas 180°C . Zakres skanowania mas jonów wynosił 35–500 m/z. Pirolizę prowadzono w temperaturze 400°C i 750°C , nie stosowano derivatyzacji. Porównując chromatogramy, uwzględniano obecność lub brak pików, ich czas retencji oraz względne intensywności. Ocenę powtarzalności pomiarów przeprowadzono dla trzech różnych fragmentów każdej z 3 taśm. Stwierdzono, że powtarzalność jest zadawalająca, tzn. bardzo dobra dla czasu retencji i dostateczna dla wysokości pików.

3. Dyskusja wyników

Na podstawie otrzymanych widm IR wyodrębniono kilka grup taśm o różnym składzie nośnika i kleju (rycina 1). Nazwa grupy pochodzi od głównego polimeru obecnego w próbkach.

Nośniki zostały podzielone na 3 rodzaje, tj. zawierające żywice poliwęglowodorowe, celulozę oraz żywice poliestrowe. Najliczniejsza była grupa nośników poliwęglowodorowych. Większość próbek należących do niej zawierała nośnik polipropylenowy lub polietylenowy. W trzech próbkach trudno było zidentyfikować rodzaj polimeru z uwagi na dużą zawartość wypełniaczy (węglanów, krzemianów), których pasma absorpcyjne przysłaniały pasma polimeru. Widma tych taśm różniły się jednak istotnie od pozostałych. W grupie nośników

poliestrowych (rycina 2) wyróżniono 3 podgrupy, tj. jedną zawierającą tylko poliester (nr 41), drugą zawierającą poliester z dodatkiem talku (nr 25) i trzecią zawierającą poliester z niewielkim dodatkiem węglanów jako wypełniacza (nr 38).

Kleje podzielono na 4 grupy (rycina 1). Większość klejów należała do grupy poliwęglowodorów lub poliestrów. W grupie poliwęglowodorowej 3 próbki zawierały polipropylen, a 16 różnie modyfikowane poliwęglowodory (rycina 4). W skład niektórych próbek wchodził styren oraz różne polimery. Niektóre z klejów poliestrowych posiadały w swoim składzie styren i niewielką ilość izoprenu. Większość próbek należących do tej grupy, tj. 14, zawierała klej akrylowy, a 8 próbek – dwa różne typy poliestru – I lub II (rycina 3). W grupie klejów izoprenowych zaobserwowano niewielkie różnice w składzie chemicznym. Jedna z próbek zawierała styren, a pozostałe krzemiany jako wypełniacze. Widma IR pięciu klejów były odmienne i kleje mogły zostać łatwo rozróżnione, mimo że ich widma nie zawierały pasm charakterystycznych; dlatego też identyfikacja typu kleju była utrudniona.

Biorąc pod uwagę widma IR zarówno kleju, jak i nośnika, zaobserwowano, że wśród badanych taśm były taśmy o tym samym typie nośnika, a różnym typie kleju, np. w grupie 18 taśm o nośniku polipropylenowym 8 zawierało klej poliwęglowodorowy, 8 klej akrylowy, jedna klej poliestrowy, a jednego z nich nie udało się zidentyfikować. Podobnie przebadano taśmy o nośniku celulozowym i różnym kleju, a mianowicie: poliestrowym (1 szt.), poliwęglowodorowym (6 szt.) lub też nieznanym typie kleju (2 szt.). Identyfikacja takich taśm była więc możliwa. Niektóre taśmy składały się z tego samego rodzaju nośnika i tego samego typu kleju, np. 8 taśm o polipropylenowym nośniku i kleju zawierającym styrenowane poliwęglowodory lub też 8 taśm o polipropylenowym nośniku i akrylowym kleju oraz 6 taśm o celulozowym nośniku i kleju poliwęglowodorowym. Uzyskane wyniki dla wszystkich taśm badanych metodą spektrometrii IR pokazano w tabeli II. W obrębie każdej wyodrębnionej grupy uzyskane widma IR były bardzo podobne i nie było możliwe rozróżnienie ani taśm, ani też identyfikacja wszystkich składników polimerowych nośnika lub kleju.

Zastosowanie metody Py-GC/MS umożliwiło dalsze różnicowanie pomiędzy próbkami. W celu rozróżnienia próbek scharakteryzowanych tym samym zestawem głównych składników i bardzo podobnym zestawem pików chromatograficznych zastosowano wcześniej opracowaną procedurę [10]. W pierwszym kroku procedury przesuwno linię bazową chromatogramu na poziom 10% wysokości najwyższego pików. Wówczas były widoczne i analizowane tylko piki o wysokości względnej większej niż 10%; oznaczano je literą A. Wszystkie piki, które pojawiały się na chromatogramie, gdy obniżono li-

nię bazową na poziom 5% wysokości najwyższego pików, zostały oznaczone literą B. Piki mniejsze niż 5% w większości przypadków były pomijane, ponieważ ich powtarzalność była niezadowalająca.

Wyniki analizy chromatograficznej otrzymane dla przykładowych taśm o nośnikach należących do tej samej grupy – polipropylenowych (rycina 6), które nie były rozróżnialne na podstawie ich widm IR (rycina 5), pokazano w tabeli III.

Główne związki zidentyfikowane w chromatogramach próbek to: główne piki (A i B) – obecne we wszystkich 3 chromatogramach – pochodziły od 5-metylheksanolu, 8-metylundecanu, 7-metylundecanu, 3-heksadecanu, 17-pentatrikontenu i cyklotetrazanu. Inne związki pojawiały się tylko w jednym lub dwóch z trzech chromatogramów. Uzyskane chromatogramy próbek różniły się wyraźnie między sobą.

Stwierdzono, że wśród wszystkich badanych nośników tylko 3 pary próbek były nierozróżnialne obiema zastosowanymi metodami, tj. metodą spektrometrii IR oraz Py-GC/MS. Były to dwie pary taśm o nośniku polietylenowym i jedna para próbek o nośniku celulozowym. Nie obserwowano różnic ani pomiędzy ich widmami IR, ani pomiędzy chromatogramami.

Porównując chromatogramy klejów należących do grupy poliwęglowodorowej (rycina 8) i mających podobne widma IR (rycina 7), zaobserwowano istotne różnice między nimi. Główne piki (A i B) obecne we wszystkich chromatogramach (tabela IV) odpowiadały 1,2-dimetylbenzenowi, styrenowi i limonenowi. Inne związki pojawiały się tylko w jednym lub dwóch z trzech chromatogramów. Tak więc rozróżnienie próbek było możliwe.

W całej grupie klejów wszystkie próbki udało się rozróżnić metodą Py-GC/MS, ponieważ dla każdego typu kleju otrzymano chromatogram zawierający różny zestaw pików. W niektórych przypadkach różnice dotyczyły głównych pików, a w innych tylko słabych pików (o małej intensywności). Biorąc pod uwagę nośniki i kleje, było możliwe rozróżnienie wszystkich badanych taśm przy zastosowaniu obu metod analitycznych. Taśmy o tym samym typie nośnika, tj. 2 pary taśm o nośniku polietylenowym i 1 para o nośniku celulozowym, zawierały różne kleje, a więc ich rozróżnienie było łatwe.

4. Wnioski

Wyniki badań wykazały, że metoda Py-GC/MS jest cenna w dyskryminacji próbek taśm klejących dla celów sądowych techniką badawczą, komplementarną do spektrometrii IR. Spektrometria IR umożliwia podział próbek na kilka grup chemicznych (ich klasyfikację). W przypadku, gdy taśmy należą do tej samej grupy i charakteryzują się tym samym typem polimeru (tj. gdy są nierozróżnialne na podstawie ich widm IR), zastosowa-

nie metody Py-GC/MS może doprowadzić do całkowitego ich rozróżnienia. Obie metody analityczne, rutynowo stosowane w badaniach śladów kryminalistycznych, dostarczają ważnych informacji o badanych próbkach.

Na bazie otrzymanych widm IR możliwa była identyfikacja polimerów oraz wypełniaczy i zaklasyfikowanie taśmy do określonej grupy chemicznej. Analiza produktów pirolizy badanych próbek umożliwiła rozróżnienia próbek w obrębie każdej z grup. Jednakże chromatogramy traktowano jako *fingerprint* próbki i identyfikacja składu początkowego próbki (kleju lub nośnika) była najczęściej niemożliwa. Dalsze badania powinny być prowadzone w celu określenia profili chromatograficznych różnych klejów i nośników tak, by określenie składu badanych próbek na podstawie chromatogramów okazało się możliwe.

Zastosowanie obu metod, tj. spektrometrii IR i Py-GC/MS, dostarcza o wiele więcej informacji o składzie chemicznym kleju oraz nośnika badanych taśm i doprowadzi do ich lepszej dyskryminacji.

Należy podkreślić, że w codziennej pracy eksperta mikroskopia optyczna jest stosowana już na wstępie porównania próbek, co pozwala również uwzględnić barwę i morfologię taśm. Jeśli nie występują żadne różnice pomiędzy próbkami w tym zakresie, to wówczas konieczne jest porównanie składu chemicznego zarówno kleju, jak i nośnika przy użyciu obu metod.