



STUDY OF PIGMENT COMPOSITION IN PAINT TRACES BY MICROSPECTROMETRIC TECHNIQUES

Janina ZIĘBA-PALUS, Beata M. TRZCIŃSKA

Institute of Forensic Research, Kraków, Poland

Summary

Colour is one of the most important features of paint used in criminalistic examinations as a preliminary criterion of the similarity of analysed samples. Application of microspectrometry in the visible range ensures objective colour comparison. When it comes to pigment identification, infrared and Raman spectroscopy as well as X-ray microspectrometry are really helpful. The usefulness and complementarity of these methods in the identification and comparison of the pigment composition of paint samples were demonstrated on the basis of chosen examples.

Key words

Colour examination; Paint; Infrared spectroscopy; VIS spectroscopy; Raman spectroscopy.

Received 21 October 2011; accepted 5 January 2012

1. Introduction

Small fragments of paint coats collected at the scene of a car accident or revealed on the clothing of victims of such an accident are amongst the most often analysed criminalistic traces. Comparison of such a trace with paint originating from a suspect's car could help in the identification of the vehicle connected with this event. Various methods of optical microscopy and also spectroscopic methods using the full range of radiation are routinely applied in the examination of paint samples.

Examination of paint traces usually begins with establishing their colour. The colour of paint samples originates from the mixture of organic and inorganic pigments as well as fillers dispersed in the polymer binder of the paint. It can be defined visually on the basis of comparison with a reference colour from an appropriate catalogue of colours (e.g. Herberts Standox Colour Collection, Akzo Colour Collection, Colour Profi System, Euro Colour Catalogue – Du Pont). However, the method can only be used when the ana-

lysed paint sample is large enough, e.g. 1 cm². Carrying out such a comparison is really time-consuming due to the huge number of colours and their shades currently applied by vehicle manufacturers. However, a successful comparison yields the name of the colour and the manufacturer's code as well as preliminary information about the makes of cars where the given colour paint has been applied [10]. Nevertheless, the obtained results are subjective and dependent on various factors like the quality of the eyesight of the expert who estimates the colour as well as the type and degree of illumination (of the sample).

Visual confirmation of a distinctive difference in the colour of compared paint samples is equivalent to distinguishing between them and consequently results in desisting from further examination. However, paint samples often differ only slightly in shade and then application of spectrometry in the visible range is really helpful in reliable comparison of samples. This method enables objective evaluation of the colour of the paint sample, without having to study the type of pigments and dyes present in the paint [8, 17, 20].

Their identification can be carried out by application of various methods of molecular spectroscopy [1, 2, 3, 4, 5, 11, 15, 18].

Nowadays microspectrometry, which combines optical microscopy and spectrometry, is very helpful in criminalistic examinations of microsamples originating from various materials. The method, which makes use of emission, absorption or reflection of radiant energy by examined samples, permits observation of the structure of a sample and at the same time gives information about (besides its structure) its properties and chemical composition. The possibility of carrying out repeated analyses of extremely small samples without their destruction as well as the ability to photograph and archive analysed areas of samples are its basic advantages. The fundamental disadvantage is the fact that in principle the method enables only point analysis and therefore the heterogeneity of a sample and its impurities can significantly affect measurement results.

On the basis of the type of radiation used in measurements, microspectrometry can be divided up into infrared, visible and ultraviolet. Raman spectrometry and X-ray spectrometry, where optical microscopy is replaced by electron microscopy, are also included in this group of methods.

Application of infrared spectrometry in the examination of paint traces [4, 16], besides establishing the composition of the polymer binder, enables identification of the main inorganic pigments and fillers in paint samples. Organic pigments are also sometimes manifested in spectra as weak absorption bands being located on the slopes of bands originating from the binder. Attempts at their in situ identification in some paint samples by the use of spectral subtraction and comparison of the results with a large database of reference spectra of pigments [12, 13, 14] have been previously undertaken. However, the application of this method in expert work has turned out to be very arduous or ineffective.

X-ray microspectrometry contributes to identification of all inorganic ingredients through determination of elemental composition [6, 7, 18, 19]. Interest in Raman microspectrometry has significantly increased in the last few years, because – unlike the remaining methods – it also enables identification of organic pigments of paint, which due to a low concentration in paint are undetectable by infrared spectrometry [2, 3, 4, 5, 9, 15, 18, 21].

In this paper, the usefulness of applying microspectroscopic methods in the identification of pigment composition in paint samples and their differentiation on this basis is presented.

2. Materials and methods

In the present study, paint chips from a few dozen multilayer automotive paint coats were examined. Each paint sample was prepared by cutting it into slices a few millimetres thick. The samples were placed directly on the microscopic stages of appropriate microscopes in the radiation beam and then analysed. When measurements were performed for the exterior layer of paint chips, samples were prepared with the use of a scalpel, whereas examination of particular layers visible in a cross-section of a paint chip involved cutting the paint chip along a perpendicular axis to the layers with the use of a microtome. The following methods were used in the present study:

1. Microspectrophotometry in the visible range.

Measurements were performed using a microspectrophotometer equipped with an optical Axioplan 2 microscope (produced by C. Zeiss) and a J & M TIDAS spectrometer with a diode array detector connected with a computer running software for measurements control and mathematical correction of spectra. The measurement range was 380–780 nm. Each sample was analysed in 10 places and then the obtained spectra were averaged. To establish the colour of the sample, spectra of the colour layer of paint chips were firstly obtained and then colour coordinates – L , a , b – according to the CIELab model, were calculated. Calculation of colour coordinates was performed using the J & M Spectralys 1.81 programme. The difference between two colours was calculated as the Euclidian distance using the following equation:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

The following criteria were adopted in accordance with previous experiments [17, 20]: if $\Delta E < 1$, the colour is considered as the same, whereas if $\Delta E > 5$, colours are considered different.

2. Infrared spectrometry. Spectra were measured by the transmission technique using an FTS 40Pro spectrometer coupled with a UMA 500 microscope (Digilab, USA). Each spectrum was obtained in the 650–4000 cm^{-1} range by averaging 256 interferograms at 4 cm^{-1} resolution.

3. X-ray spectrometry. Analysis was performed by means of a scanning electron microscope (JSM 5800 Jeol) combined with an energy dispersive X-ray detector (spectrometer INCA, Oxford Inst., Great Britain). Analysed samples had previously been covered with carbon.

4. Raman microspectrometry. Analysis was performed by the use of a Renishaw InVia spectrom-

eter equipped with a Leica confocal microscope and three types of excitation source: 514, 633 and 785 nm and 2400 grooves/mm diffraction gratings for a 514 nm laser and 1200 grooves/mm for 633 and 785 nm lasers. Acquisition time was 10 s and the measurement range was 200–2500 cm^{-1} .

Each sample was measured three times. Pigment identification was carried out by comparison of obtained spectra with spectra of reference dyes and pigments from the database.

3. Results

An attempt at identification of the pigment composition of automotive paints by the use of spectrometric methods was made. The possibility of pigment identification and differentiation of paint samples having the same colour but a somewhat different shade by the applied methods was presented on the basis of selected examples.

3.1. Pigment identification

An example of an infrared spectrum of orange automotive paint is shown in Figure 1. The main absorption bands visible in the spectrum originate from styrene modified acrylic and urethane resin, which form a polymer binder. A weak wide band in the 650–800 cm^{-1} region originating from TiO_2 suggests the presence of one inorganic pigment in the sample, i.e. Titanium White. However, absorption bands indicating the presence of pigments which give an orange colour to the paint coat are not visible. Raman spectra obtained at 514 and 633 nm showed fluorescence and therefore were not suitable for interpretation. However, intensive bands originating from three various pigments present in the paint, i.e. (red) Ferric Oxide (PR 101) Benzimidazolone Orange (PO 36) and Rutile (PW 6) are clearly visible on the Raman spectrum obtained at 785 nm (Figure 2). Thus Raman spectroscopy not only confirmed the presence of Titanium White, which had been detected on the basis of the IR spectrum, but also provided more information about the pigment's composition in comparison to infrared spectroscopy, since it (the Raman method) revealed the presence of organic orange pigment and Ferric Oxide, which are responsible for the colour of the paint coat. Additionally, elemental analysis by means of SEM/EDX disclosed in the sample the presence of titanium, iron and oxygen (Figure 3), which confirmed the presence of both Titanium White and Ferric Oxide in the examined sample.

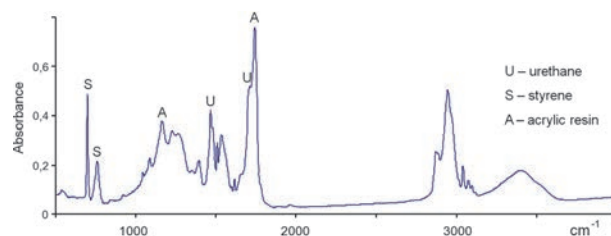


Fig. 1. Infrared spectrum of orange automotive paint.

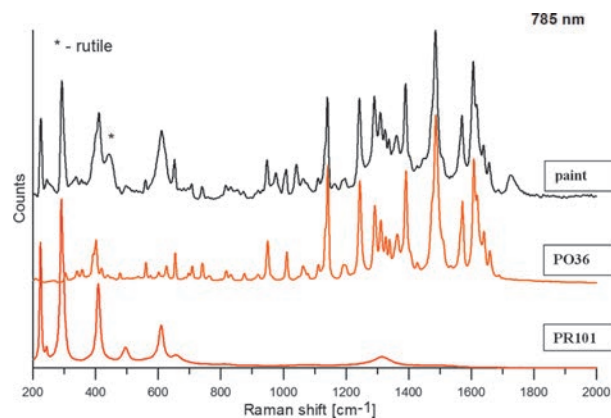


Fig. 2. Raman spectrum of orange automotive paint.

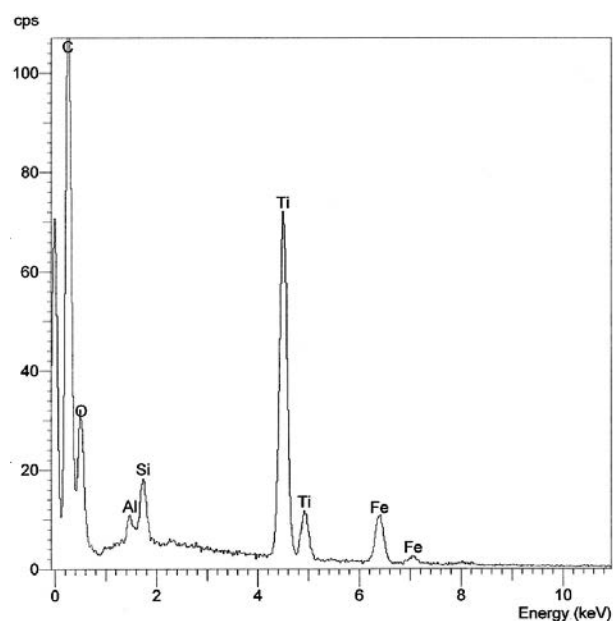


Fig. 3. X-ray spectrum of orange automotive paint.

IR spectra of the exterior layer of three paint chips of black, grey and white colour containing a similar polymer binder (melamine alkyd resin) are shown in Figure 4. Besides a background of bands of polymer binder, a strong absorption band originating from Titanium White is visible in the spectrum of white paint,

whereas (bands originating from) Titanium White, sulphates and talc are identified in the spectrum of grey paint. The spectrum of black paint, however, is composed of absorption bands originating only from the binder. In the elemental composition of white and grey paint, titanium and oxygen (Figure 5) were mainly detected, which suggests the presence of Titanium White as a basic pigment. Additionally, the presence of barium, sulphur and oxygen in the grey paint indicate barium sulphate, which can be applied as a filler. Moreover, the presence of silica originating from silicates in paint (Figure 6) was also confirmed. In the black paint sample, a small amount of silica, aluminium, oxygen and magnesium were also detected, which

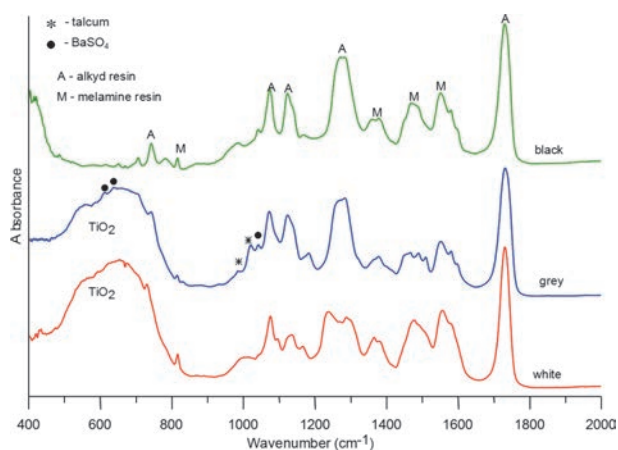


Fig. 4. Infrared spectra of three automotive paints: black, grey and white.

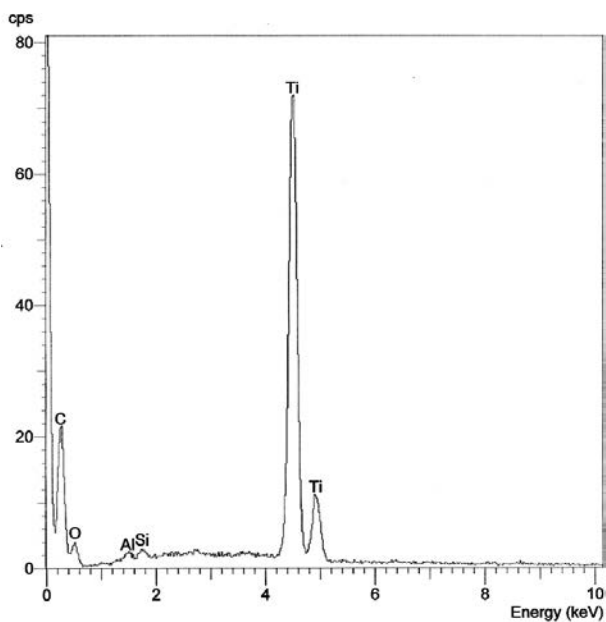


Fig. 5. X-ray spectrum of white automotive paint.

could indicate the presence of aluminosilicates used as fillers. Analysis of Raman spectra (Figure 7) showed in two samples the presence of Titanium White (PW 6) and enabled disclosure of the presence of carbon black pigment in the spectrum of the third of the examined paints (black paint). However, the type of pigment which gave a grey colour to the examined paint could not be established by this method.

In conclusion, the applied analytical methods provided (mutually) complementary information about the chemical composition of the examined samples and enabled identification of basic pigments and fillers present in the analysed paints.

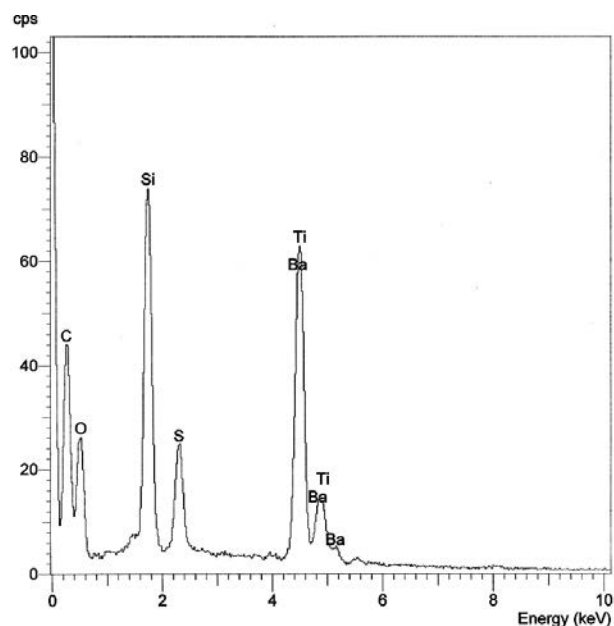


Fig. 6. X-ray spectrum of white automotive paint.

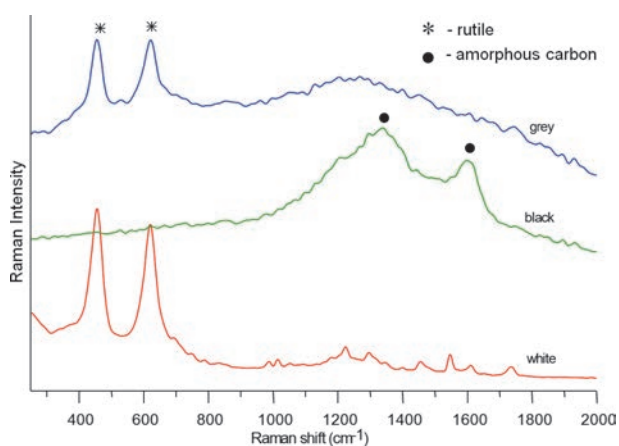


Fig. 7. Raman spectra of three automotive paints: black, grey and white.

3.2. Comparison of paints of a similar shade of colour

Two red paint samples of very similar shade, originating from two different vehicles (Fiat Uno and Rover) were compared in order to check the possibility of their differentiation by the use of spectrometric methods.

Vis spectra for these two paints obtained by the reflective technique (Figure 8a) were different, which suggested a difference in colour (shade) between the two paints and thus indicated a difference in pigment composition. Parameters L^* , a^* , b^* (tri-stimulus values, tri-chromatic coordinates) which describe colour values were calculated for average spectra and a chromaticity diagram (Figure 8b) was drawn up on their basis. The estimated value of ΔE , being a measure of difference in shade between compared samples according to the CIELAB system, equalled 20.99, which indicates different pigment composition of the two red paint samples. Points 1 and 2 on the chromaticity diagram, corresponding to the compared paint samples, are slightly distant from each other, which suggests a significant though slight difference in colour between the compared paint samples.

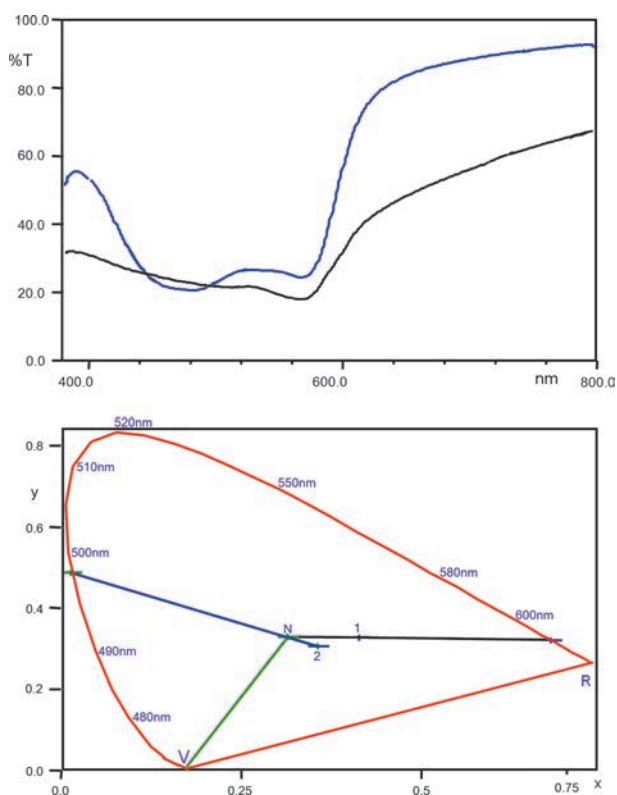


Fig. 8. Vis spectra (a) of two compared red paints and their chromaticity diagram (b).

Absorption bands originating only from acrylic styrene modified melamine binder were observed in IR spectra of both red paints (Figure 9). It was not possible to detect any dye or pigment giving a red colour to the analysed samples and thus we were unable to differentiate the studied paints by this method. Also, the elemental composition of both samples matched and was not suggestive of the type of inorganic pigments that are applied in the examined paints. However, Raman spectra that were significantly different and rich in bands were obtained for the two paints. Different organic dyes were detected in each sample on the basis of spectra obtained at 785 nm (Figure 10), i.e. Diketopyrrolo Pyrrole (PR 254) and Naphthol Red AS (PR 170). By means of this technique, a different pigment composition in the two samples was thus revealed, which contributed to the slight difference in shades of colour of the compared paint samples, and it was shown that the two samples differed significantly.

Two blue paint samples with a similar shade of colour, originating from two different vehicles (Daewoo, Fiat) were also analysed. Their Vis spectra obtained by the reflective technique are shown in Figure 11a. The presented spectra have a similar shape, but differ in intensity of bands and show a small shift relative to each other, e.g. at ca. 430 nm, which indicates a similar but not identical pigment composition of samples. The calculated ΔE value is 7.48 and indicates a significant but slight difference in colour between the two samples. Points 1 and 2 corresponding to the compared samples are located very close to each other on the chromaticity diagram (Figure 11b), so the difference in the shade of their colour is slight.

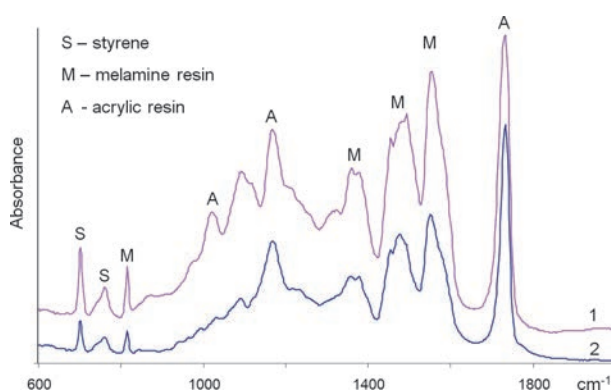


Fig. 9. Infrared spectra of two compared red automotive paints.

Titanium White was the only pigment identified on the basis of IR spectra of the compared blue paints. Nevertheless, the shape of the spectrum, i.e. the presence of weak peaks visible against a background of absorption bands originating from the binder, suggests the presence in samples of pigments other than TiO_2 , most probably organic ones.

However, differences between samples are clearly observed in Raman spectra (Figure 12) obtained using various excitation laser wavelengths. One sample shows fluorescence at 514 nm, whereas bands origi-

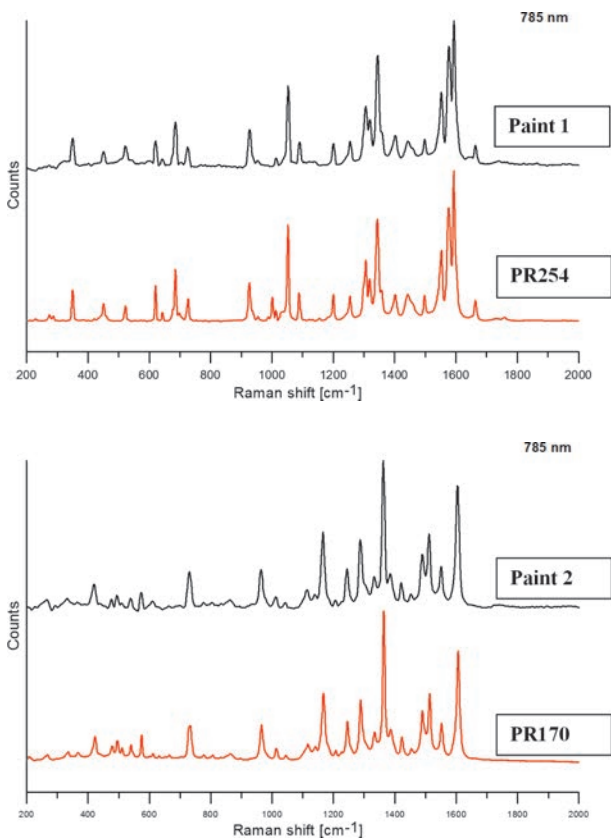


Fig. 10. Raman spectra of two compared red automotive paints.

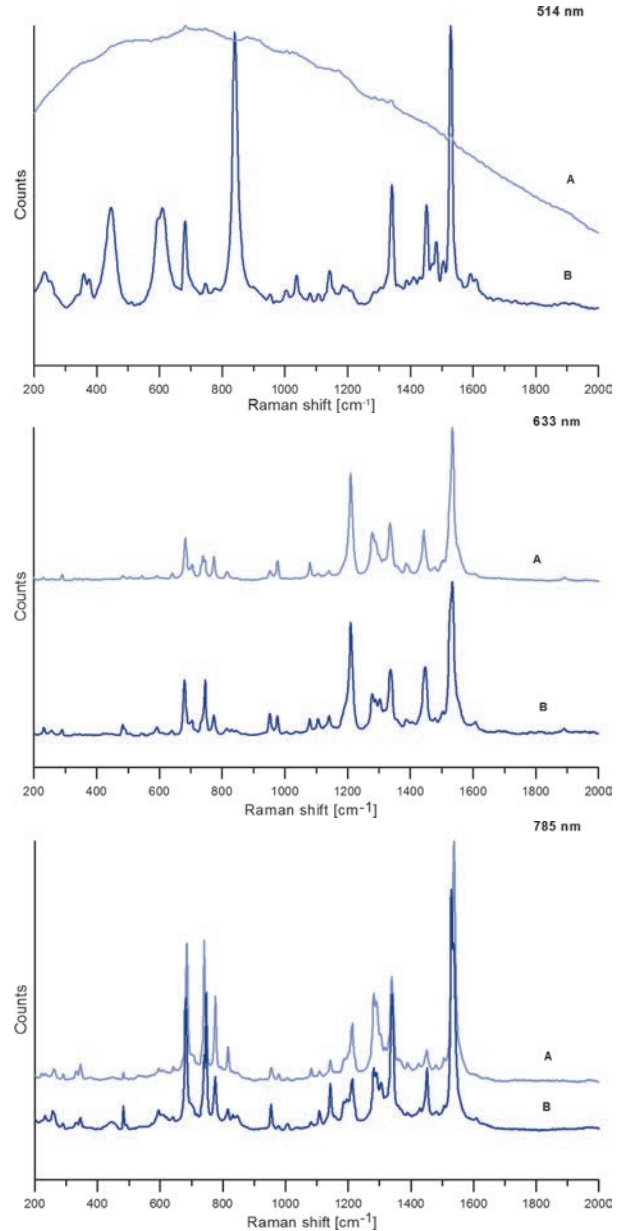


Fig. 12. Raman spectra of two compared blue paints: a) 514 nm, b) 633 nm, c) 785 nm.

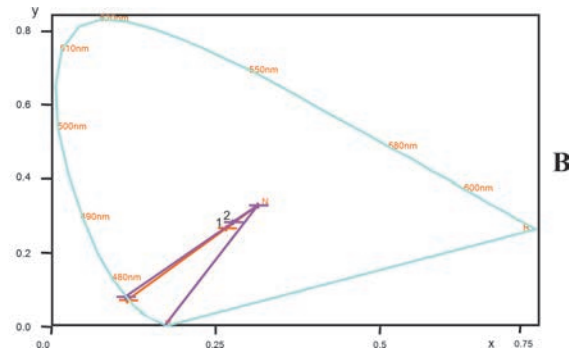
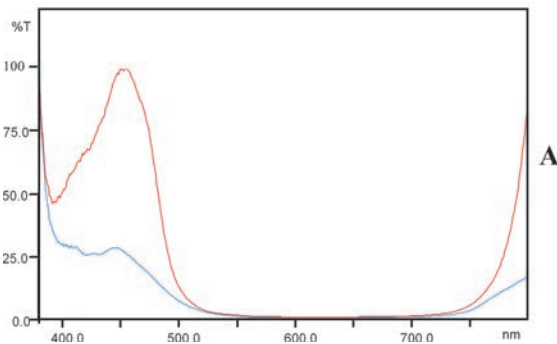


Fig. 11. Vis spectra (a) of two compared blue paints and their chromaticity diagram (b).

nating from phthalocyanine pigment are observed in the spectrum of the second. Spectra obtained using a laser wavelength of 633 and 785 turn out to be identical and visible bands can be attributed to phthalocyanine pigment. However, detailed analysis of 1400–1600 cm^{-1} and 650–800 cm^{-1} ranges of spectra enable observation of a significant difference between samples. Spectra of both samples reveal bands originating from two different phthalocyanine pigments, namely copper phthalocyanine (PB 15) and chlorinated copper phthalocyanine (PG 7). The compared paints thus contain a mixture of these two pigments, but their quantitative ratio is different, which is indicated by the different intensity of characteristic bands originating from these two pigments (Figure 13).

A combination of Vis and Raman microspectrometry methods thus allowed us to distinguish examined blue paints and, furthermore, basic pigments present in the paints were identified. It should also be noted that on the basis of IR spectra alone, these two samples would not be differentiated.

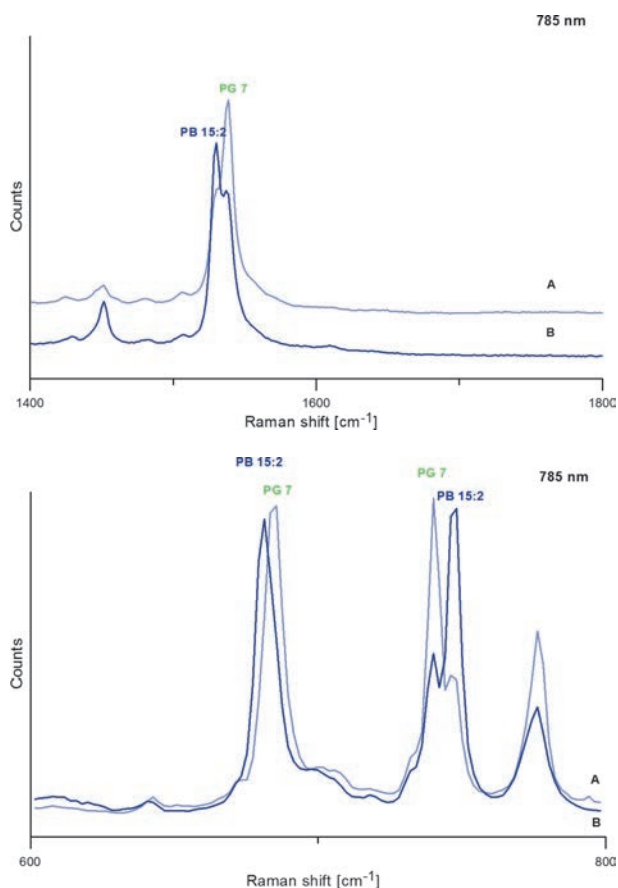


Fig. 13. Differences in pigment composition visible in Raman spectra of blue automotive paints.

4. Conclusions

The authors demonstrated the usefulness of applying all the presented spectrometric methods in the determination of pigment composition. Each of the methods uses a different type of electromagnetic radiation and a different interaction mechanism of this radiation with the analysed sample, thus providing various information about pigments and fillers present in the sample.

Even at the preliminary stage, spectrometric measurements in the visible range indicate either similarities or differences in the shade (of colour) of compared samples. Thus these suggest either differences in pigment composition or a lack (of differences), although the method does not enable identification of particular pigments that give colour to samples. Only confirmation of this preliminary hypothesis (mathematically calculated ΔE value) allows identification of pigments present in the sample.

IR spectrometry, X-ray spectrometry and knowledge of the type of pigments being applied in the paint industry enable detection and identification of the main inorganic pigments and additives (e.g. fillers) presented in paint. Pigments occurring in amounts less than 5% – especially organic ones – are invisible in IR spectra due to masking by absorption bands originating from the polymer binder. However, their presence is sometimes manifested on a spectrum in the form of weak bands visible against a background of bands originating from the binder or in the form of visible changes in the outline of polymer binder bands.

Raman spectrometry is indispensable in the identification of organic pigments. Firstly, slight amounts of organic pigments in paint are often active when using the Raman technique. Secondly, even slight differences between structures of organic pigments belonging to the same chemical class are noticeable in the Raman spectrum in the form of separate (isolated) bands. Application of different excitation wavelengths frequently enables detection of different pigments in paint. However, it should be noted that not all dyes and pigments can be observed in a Raman spectrum. It sometimes happens that a sample exhibits fluorescence and no information about pigment composition of the sample can be obtained by this method. In such cases, application of the remaining methods may be helpful in determining the pigment composition of paint samples.

Acknowledgments

The authors are grateful to Aleksandra Michalska, MSc for her help in performing spectroscopic measurements of examined samples.

References

- Bell I. M., Clark R. J. H., Gibbs P. J., Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments, *Spectrochimica Acta* 1997, 53A, 2159–2179.
- Buzzini P., Massonnet G., Sermier F. M., The micro Raman Analysis of paint evidence in criminalistics: case-work examples, *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, 37, 922–931.
- Buzzini P., Massonnet G., A market study of green paints by FTIR and Raman spectroscopy, *Science & Justice* 2004, 44, 123–131.
- Beveridge A., Fung T., MacDougall D., Use of infrared spectroscopy for characterisation of paint fragments, [in:] *Forensic examination of glass and paints*, Caddy B. [ed.], Taylor & Francis, London, New York 2001.
- de Gelder J., Vandenebeele P., Govaert F. [et al.], Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 2005, 36, 1059–1067.
- Govaert F., Bernard M., Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence, *Forensic Science International* 2004, 140, 61–70.
- Kanngiesser B., Manzer W., Rodriguez A. F. [et al.], Three-dimensional micro-XRF investigation of paint layers with a tabletop setup, *Spectrochimica Acta Part B* 2005, 60, 41–47.
- Kopchick K. A., Bommarito C. R., Color analysis of apparently achromatic automotive paints by Vis MSP, *Journal of Forensic Sciences* 2006, 51, 340–343.
- Kuptsov A. H., Applications of Fourier transform Raman spectroscopy in forensic science, *Journal of Forensic Sciences* 1994, 39, 305–318.
- Piotrowski G., European collection of car paints (EU-CAP), *Problems of Criminalistics* 1999, 204, 18.
- Suzuki E. M., Infrared spectra of U.S. automobile original topcoats: II Identification of some topcoat inorganic pigments using an extended range (4000–220 cm⁻¹) Fourier Transform spectrometer, *Journal of Forensic Sciences* 1996, 41, 393–406.
- Suzuki E. M., Marshall W. P., Infrared spectra of U.S. automobile original topcoats (1974–1989). III: In situ identification of some organic pigments used in yellow, orange, red and brown nonmetallic and brown metallic finishes-benzimidazolones, *Journal of Forensic Sciences* 1997, 42, 619–648.
- Suzuki E. M., Marshall W. P., Infrared spectra of U.S. automobile original topcoats (1974–1989). IV: Identification of some organic pigments used in red and brown nonmetallic and metallic monocoats-quinacridones, *Journal of Forensic Sciences* 1998, 43, 514–542.
- Suzuki E. M., Infrared spectra of U.S. automobile original topcoats (1974–1989). V: Identification of organic pigments used in red nonmetallic and brown nonmetallic and metallic monocoats-DDP Red BO and Thioindigo Bordeaux, *Journal of Forensic Sciences* 1999, 44, 297–313.
- Suzuki E. M., Carrabba M., In situ identification and analysis of automotive paint pigments using line segment excitation Raman spectroscopy, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 1053–1069.
- Thornton J. I., Forensic paint examination [in:] *Forensic science handbook*, Saferstein R. [ed.], Regents, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1992.
- Trzcińska B., Zięba-Palus J., Kościelniak P., Application of microspectrometry in the visible range to differentiation of car paints for forensic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2009, 924–926, 393–399.
- Zięba-Palus J., Borusiewicz R., Examination of multi-layer paint coats by the use of infrared and Raman spectroscopy for forensic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2006, 792–793C, 286–292.
- Zięba-Palus J., Borusiewicz R., Kunicki M., PRAXIS – combined μ -Raman and μ -XRF spectrometers in the examination of forensic samples, *Forensic Science International* 2008, 175, 1–10.
- Zięba-Palus J., Trzcińska B., Kościelniak P., Comparative analysis of car paint traces in terms of color by Vis microspectrometry for forensic needs, *Analytical Letters* 2010, 43, 436–445.
- Zięba-Palus J., Michalska A., Weselucha-Birczyńska A., Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2011, 993, 134–141.

Corresponding author

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

MIKROSPEKTROMETRYCZNE BADANIA SKŁADU PIGMENTOWEGO ŚLADÓW LAKIEROWYCH

1. Wstęp

Do grupy często analizowanych śladów kryminalistycznych należą niewielkie fragmenty powłok lakierowych zabezpieczane na miejscu wypadku drogowego lub ujawniane na odzieży ofiar wypadku. Porównane z lakierem pochodzącym z samochodu osoby podejrzanej są pomocne w identyfikacji pojazdu, który uczestniczył w zdarzeniu. W badaniu próbek lakieru wykorzystuje się rutynowo oprócz różnych metod mikroskopii optycznej także metody spektroskopii w pełnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego.

Badania śladów lakierowych rozpoczyna się zwykle od ustalenia ich barwy. Barwa próbek lakieru pochodzi od mieszaniny pigmentów organicznych i nieorganicznych oraz wypełniaczy rozproszonych w spoiwie polimerowym lakieru. Można ją określać wizualnie na podstawie porównania z barwą wzorca z odpowiedniego katalogu barw (np. Herberts Standox Colour Collection, Akzo Colour Collection, Colour Profi System, Euro Colour Cataloge – Du Pont), jednak pod warunkiem, że próbka badanego lakieru jest duża, np. o powierzchni 1 cm². Przeprowadzenie takiego porównania jest bardzo czasochłonne ze względu na olbrzymią liczbę kolorów i ich odcieni stosowanych obecnie przez producentów samochodów. Jeśli jednak porównanie jest zakończone sukcesem, wtedy uzyskuje się nazwę koloru, kod producenta oraz wstępne informacje o markach samochodów, w których zastosowano powłoki o danej barwie [10]. Metoda ta ma jeszcze jedną wadę – uzyskiwane wyniki są subiektywne i zależne od takich czynników, jak jakość wzroku eksperta oceniającego barwę czy rodzaj i stopień oświetlenia próbki.

Wizualne stwierdzenie wyraźnej różnicy w barwie porównywanych próbek lakieru jest równoznaczne z ich rozróżnieniem i w konsekwencji skutkuje odstąpieniem od dalszych badań. Często jednak próbki lakieru różnią się tylko nieznacznie odcieniem barwy i wówczas w rzetelnym porównaniu próbek pomocne jest zastosowanie spektrometrii w zakresie światła widzialnego, która pozwala na ocenę barwy próbek lakieru w sposób obiektywny, niezależny od obserwatora, jednak bez wnikania w rodzaj pigmentów i barwników obecnych w lakierze [8, 17, 20]. Ich identyfikacja wymaga natomiast wykorzystania różnych metod spektrometrii cząsteczkowej [1, 2, 3, 4, 5, 11, 15, 18].

Dziś w kryminalistyce w badaniach mikropróbek różnych materiałów bardzo pomocna jest mikrospektrometria będąca połączeniem mikroskopii optycznej i spektrometrii. Pozwala ona bowiem na obserwację bu-

dowy próbek i jednocześnie prowadzi do określenia ich struktury, właściwości i składu, wykorzystując emisję, absorpcję lub refleksję energii promienistej przez badaną materię. Podstawową jej zaletą jest możliwość analizowania próbek o niezwykle małej liczbie, wielokrotnego powtarzania pomiaru bez zniszczenia, a także fotografowania i archiwizacji mierzonych obszarów próbki. Natomiast zasadniczą wadą metody jest fakt, iż umożliwia w zasadzie analizę punktową i dlatego niejednorodność próbki oraz jej zanieczyszczenie mogą wpływać istotnie na wyniki pomiarów.

Z uwagi na rodzaj wykorzystywanego do pomiarów promieniowania wyróżnia się mikrospektrometrię w zakresie światła podczerwonego, widzialnego i ultrafioletowego. Do tej grupy metod zalicza się również mikrospektrometrię ramanowską, a także mikrospektrometrię rentgenowską, gdzie miejsce mikroskopu optycznego zajmuje mikroskop elektronowy.

Zastosowanie spektrometrii w podczerwieni w badaniach śladów lakierowych [4, 16] umożliwia oprócz ustalenia składu spoiwa polimerowego również identyfikację głównych pigmentów nieorganicznych i wypełniaczy próbki lakierowej. Obecność pigmentów organicznych objawia się czasem w widmie lakieru w postaci słabych pasm absorpcji położonych na zboczach pasm pochodzących od spoiwa. Wcześniej podejmowano próby identyfikacji *in situ* pigmentów organicznych w próbkach niektórych lakierów na drodze odejmowania widm i porównania wyniku z obszernym zbiorem widm wzorcowych pigmentów [12, 13, 14]. Zastosowanie tej procedury w praktyce eksperckiej okazało się jednak bardzo żmudne lub nieskuteczne.

Mikrospektrometria rentgenowska przyczynia się do identyfikacji wszystkich składników nieorganicznych próbki poprzez wyznaczenie jej składu pierwiastkowego [6, 7, 18, 19]. W ostatnich latach wzrosło znacznie zainteresowanie mikrospektrometrią ramanowską. W odróżnieniu od pozostałych metod umożliwia ona również identyfikację pigmentów organicznych lakieru, które z uwagi na niskie stężenie w lakierze są niewykrywalne metodą spektrometrii w podczerwieni [2, 3, 4, 5, 9, 15, 18, 21].

W pracy ukazano przydatność wykorzystania metod mikrospektrometrycznych w identyfikacji składu pigmentowego próbek lakierowych i ich rozróżnianie na tej podstawie.

2. Materiał i metody

Przedmiotem badań były odłamki kilkudziesięciu wielowarstwowych samochodowych powłok lakierowych. Próbkę do badań przygotowano w postaci cienkich skrawków (preparatów) o grubości kilku mikrometrów, które umieszczano wprost na stolikach odpowiednich mikroskopów w wiązce promieniowania i analizowano. Preparaty sporządzano bądź skalpelem, gdy pomiar miał być wykonywany dla zewnętrznej warstwy odłamka lakierowego, bądź za pomocą mikrotomu, tnąc odłamek lakieru w kierunku prostopadłym do ułożenia warstw materiału malarskiego, gdy analizowano poszczególne warstwy widoczne na przekroju poprzecznym odłamka. W badaniach posłużono się następującymi metodami:

1. Metodą mikrospektrometrii w zakresie światła widzialnego; pomiary wykonywano przy użyciu mikrospektrofotometru złożonego z mikroskopu optycznego Axioplan 2 firmy C. Zeiss i spektrometru (J & M TIDAS) z detektorem w postaci szeregu diod połączonych z komputerem służącym do obsługi programów sterujących pomiarem i do matematycznej obróbki widm. Zakres pomiarowy wynosił 380–780 nm. Każdą próbkę mierzono w 10 miejscach, a uzyskane widma uśredniono. Barwę próbek lakieru wyznaczano poprzez pomiar widma warstwy barwnej fragmentów powłoki lakierowej, a następnie wyliczenie współrzędnych barwy L , a , b według modelu CIELab. Obliczenia współrzędnych barwy wykonano przy użyciu programu J & M Spectralys 1.81. Różnicę pomiędzy dwoma barwami obliczono jako odległość w przestrzeni Euklidesowej wyrażoną wzorem:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2},$$

przyjmując kryterium zgodnie z wcześniejszymi doświadczeniami [17, 20], że gdy $\Delta E < 1$, to barwy się nie różnią, a przy $\Delta E > 5$ odbiera się je jako różne.

2. Metodą spektrometrii w podczerwieni; widma wykonywano techniką transmisyjną przy użyciu spektrometru FTS 40Pro zestawionego z mikroskopem UMA 500 firmy Digilab, Stany Zjednoczone, w zakresie 650–4000 cm^{-1} przy rezolucji 4 cm^{-1} . Liczba skanów dla próbki wynosiła 256.
3. Metodą spektrometrii rentgenowskiej przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 5800 firmy Jeol połączonego z mikrospektrometrem rentgenowskim INCA, Oxford Inst., Wielka Brytania. Próbkę analizowano po uprzednim napyleniu węglem.
4. Metodą mikrospektrometrii Ramana przy użyciu spektrometru inVia Renishaw wyposażonego w konfokalny mikroskop firmy Leica z zastosowaniem trzech laserów wzbudzających: 514, 633 i 785 nm oraz siatek dyfrakcyjnych 2400 linii/mm dla lasera 514 nm i 1200 linii/mm dla laserów 633 i 785 nm. Czas akwizycji wyniósł 10 s, zakres pomiarowy 200–2500 cm^{-1} .

Pomiar wykonywano trzykrotnie dla każdej z badanych próbek. Identyfikację pigmentów przeprowadzono przez porównanie uzyskanych widm z widmami wzorcowych barwników i pigmentów z biblioteki widm.

3. Wyniki

Podjęto próbę identyfikacji składu pigmentowego próbek lakieru samochodowego metodami spektrometrycznymi. Pokazano na wybranych przykładach możliwość identyfikacji pigmentów zastosowanymi metodami oraz rozróżnienia lakierów o tym samym zabarwieniu, lecz nieco odmiennym odcieniu barwy.

3.1. Identyfikacja pigmentów

Na rycinie 1 przedstawiono przykładowo widmo w podczerwieni pomarańczowego lakieru samochodowego. Główne pasma absorpcyjne w widmie pochodzą od żywic: akrylowej i uretanowej modyfikowanych styrenem, tworzących spoiwo polimerowe. Obecność słabego szerokiego pasma w zakresie 650–800 cm^{-1} pochodzącego od TiO_2 sugeruje obecność jednego pigmentu nieorganicznego w próbce, tj. bieli tytanowej. Nie są natomiast widoczne pasma wskazujące na obecność pigmentów nadających pomarańczowe zabarwienie powłoce lakierowej. Widma ramanowskie próbki otrzymane przy liniach wzbudzenia 514 i 633 nm wskazywały na fluorescencję i nie nadawały się do interpretacji. Natomiast na widmie Ramana (rycina 2) otrzymanym przy linii wzbudzenia 785 nm widoczne są intensywne pasma pochodzące od 3 różnych pigmentów obecnych w lakierze, a mianowicie czerwieni żelazowej (PR 101), oranżu benzimidazolowego (PO 36) oraz rutyłu (PW 7). Spektrometria ramanowska nie tylko potwierdziła zatem obecność bieli tytanowej wykrytej również na podstawie widma IR, ale i dostarczyła pełniejszej informacji o składzie pigmentowym badanej próbki w porównaniu do spektrometrii IR, gdyż ujawniła istnienie organicznego barwnika pomarańczowego oraz czerwieni żelazowej, nadających barwę próbce lakieru. Dodatkowo analiza składu pierwiastkowego metodą SEM/EDX wykazała zawartość tytanu, żelaza i tlenu w próbce (rycina 3), a więc potwierdziła obecność zarówno bieli tytanowej, jak i czerwieni żelazowej w badanym lakierze.

Na rycinie 4 pokazano widma IR warstw wierzchnich trzech odłamków lakierowych o barwach: czarnej, szarej i białej oraz o podobnym składzie spoiwa (spoiwo alkiłowo-melaminowe). W widmie lakieru białego oprócz pasm pochodzących od spoiwa polimerowego widoczne jest mocne pasmo absorpcyjne pochodzące od bieli tytanowej, a w widmie lakieru szarego pasma pochodzące od bieli tytanowej, siarczanów i talku. Widmo lakieru czarnego złożone jest natomiast wyłącznie z pasm ab-

sorpcji pochodzących od spoiwa. W składzie pierwiastkowym białego i szarego lakieru wykryto głównie tytan i tlen (rycina 5), co sugerowało obecność bieli tytanowej jako podstawowego pigmentu. W lakierze szarym potwierdzono również obecność baru, siarki i tlenu, wskazujących na siarczan baru zastosowany jako wypełniacz oraz krzemu pochodzącego od krzemianów obecnych w lakierze (rycina 6). Także w próbce lakieru czarnego wykryto niewielkie ilości krzemu, glinu, tlenu i magnezu mogących pochodzić od glinokrzemianów użytych jako wypełniacze. Analiza widm ramanowskich (rycina 7) wykazała obecność bieli tytanowej (PW 7) w dwóch próbkach i pozwoliła ujawnić obecność czarnego pigmentu (*carbon black*) w widmie trzeciego z badanych lakierów (czarnego). Nie udało się natomiast ustalić tą metodą rodzaju pigmentu nadającego szarą barwę badanemu lakierowi.

Podsumowując, zastosowane metody analityczne dostarczyły uzupełniających się wzajemnie informacji o składzie badanych próbek lakieru i umożliwiły identyfikację obecnych w nich podstawowych pigmentów i wypełniaczy.

3.2. Porównanie lakierów o zbliżonej barwie

Porównano próbki dwóch czerwonych lakierów o bardzo zbliżonych odcieniach pochodzące z dwóch różnych pojazdów (Fiat Uno, Rover) celem stwierdzenia, czy metodami spektrometrycznymi można je odróżnić. Widma Vis obu próbek otrzymane techniką refleksyjną (rycina 8a) posiadały różny przebieg, co sugeruje różnicę w barwie (odcieniu) obu lakierów, a zatem różnicę w składzie pigmentowym. Dla uśrednionych widm obliczono parametry określające barwę wartości L^* , a^* , b^* (wartości trójbodźcowe, współrzędne trójchromatyczne) i wyznaczono na ich podstawie diagram chromatyczności (rycina 8b). Obliczona wartość ΔE będąca miarą różnicy barw obu porównywanych próbek w systemie CIELAB wyniosła 20,99, co wskazuje na odmienny skład pigmentowy obu próbek czerwonego lakieru. Punkty 1 i 2 na diagramie chromatyczności, odpowiadające porównywanym próbkom lakieru, są nieznacznie oddalone od siebie, co sugeruje istotną, choć niewielką różnicę w zabarwieniu porównywanych próbek lakieru.

W widmach IR obu czerwonych lakierów (rycina 9) można zaobserwować jedynie pasma absorpcyjne pochodzące od spoiwa lakierowego akrylowo-melaminowego modyfikowanego styrenem. Nie było zatem możliwe wykrycie tą metodą żadnego barwnika lub pigmentu nadającego czerwoną barwę próbkom, a więc nie udało się rozróżnić badanych lakierów. Również skład pierwiastkowy obu próbek był zgodny i nie sugerował rodzaju zastosowanych w badanych lakierach pigmentów nieorganicznych. Natomiast uzyskano dla obu lakierów bogate i istotnie różniące się widma Ramana. Na podsta-

wie widm (rycina 10) otrzymanych przy linii wzbudzenia 785 nm wykryto w każdej z próbek odmienne czerwone barwniki organiczne, tj. diketopyrolopyrole (PR 254) i naphtol red AS (PR 170). Tą techniką wykryto zatem odmienny skład pigmentowy próbek wpływający na nieznacznie odmienny odcień barwy porównywanych lakierów i wykazano, że obie próbki różnią się istotnie między sobą.

Analizowano także dwa niebieskie lakiery o zbliżonym odcieniu pochodzące z dwóch różnych samochodów (Daewoo, Fiat). Na rycinie 11a przedstawiono ich widma Vis otrzymane techniką refleksyjną. Krzywe mają podobny kształt, a różnią się intensywnością pasm oraz niewielkim ich przesunięciem, np. przy ok. 430 nm. Sugeruje to zbliżony, ale nie identyczny skład pigmentowy próbek. Wyliczona wartość ΔE wynosi 7,48 i wskazuje na istotną, choć niewielką różnicę w barwie obu próbek. Na diagramie chromatyczności (rycina 11b) punkty 1 i 2 odpowiadające porównywanym próbkom leżą bardzo blisko siebie, a więc różnica w odcieniu ich barwy jest niewielka.

Na podstawie widm IR prócz bieli tytanowej nie zidentyfikowano żadnych pigmentów w porównywanych próbkach niebieskich lakierów. Niemniej jednak kształt widma, tj. obecność słabych pików na tle pasm absorpcyjnych pochodzących od spoiwa, sugeruje obecność w próbkach innych niż TiO_2 pigmentów, najprawdopodobniej organicznych.

Różnice między próbkami można natomiast zaobserwować w widmach Ramana (rycina 12) otrzymanych przy różnych długościach lasera wzbudzającego. Przy długości fali 514 nm jedna z próbek wykazuje fluorescencję, a na widmie drugiej widoczne są pasma pochodzące od barwnika ftalocyjanianowego. Widma otrzymane przy 633 i 785 nm wydają się zgodne, a widoczne pasma można przypisać barwnikowi ftalocyjanianowemu. Dokładna obserwacja zakresu widma $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ oraz $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ pozwala jednak zauważyć istotną różnicę między próbkami. W widmach obu próbek widoczne są pasma pochodzące od dwóch różnych pigmentów ftalocyjanianowych, a mianowicie ftalocyjaniny miedzi (PB 15) i chlorowanej ftalocyjaniny miedzi (PG 7). Porównywane lakiery zawierają więc mieszaninę obu pigmentów, przy czym ich stosunek ilościowy jest różny, na co wskazuje różna intensywność pasm charakterystycznych dla obu tych pigmentów (rycina 13).

Metodami mikrospektrometrii Vis i Ramana rozróżniono zatem badane lakiery barwy niebieskiej i zidentyfikowano w nich podstawowe pigmenty. Zauważyć należy, że na podstawie jedynie widm IR oceniono by obie próbki jako nierozróżnialne.

4. Wnioski

Pokazano, że w ustalaniu składu pigmentowego lakieru korzystne jest zastosowanie wszystkich z zastosowanych metod spektrometrycznych. Każda z nich, korzystając z innego rodzaju promieniowania elektromagnetycznego i innego mechanizmu oddziaływania tego promieniowania z próbką, dostarcza odmiennych informacji o pigmentach i wypełniaczach obecnych w lakierze.

Pomiary spektrometryczne w zakresie widzialnym już na wstępie wskazują bądź na występowanie różnic w odcieniu barwy porównywanych próbek, bądź też przemawiają za ich brakiem. Sugerują zatem różnicę w składzie pigmentowym próbek lub jej brak, choć nie umożliwiają identyfikacji poszczególnych pigmentów nadających zabarwienie próbkom. Potwierdzenia tej wstępnej hipotezy (wyliczonej matematycznie wartości ΔE) dostarcza dopiero identyfikacja pigmentów obecnych w próbce.

Spektrometria IR, spektrometria rentgenowska oraz znajomość rodzaju pigmentów stosowanych przez przemysł lakierniczy umożliwiają wykrycie i identyfikację głównych nieorganicznych pigmentów i dodatków (np. wypełniaczy) obecnych w lakierze. Pigmenty występujące w mniejszej ilości (<5%) – zwłaszcza pigmenty organiczne – są widmie IR niewidoczne wskutek maskowania ich pasm absorpcyjnych przez pasma spoiwa polimerowego. Czasem jednak ich obecność zaznacza się na widmie w postaci pasm o małej intensywności widocznych na tle pasm spoiwa lub też jako zmiana obrysu pasm spoiwa polimerowego.

Niezastąpiona w identyfikacji pigmentów organicznych jest spektrometria Ramana. Niewielkie ilości pigmentów organicznych lakieru są często aktywne przy badaniu tą techniką. Nawet drobne różnice w budowie pigmentów organicznych należących do jednej klasy chemicznej mogą być zauważone na widmie ramanowskim w postaci występowania oddzielnych (izolowanych) pasm. Zastosowanie różnych linii wzbudzających pozwala niejednokrotnie wykryć w lakierze różne pigmenty. Należy jednak zauważyć, że nie wszystkie barwniki i pigmenty uwidaczniają się na widmie ramanowskim. Zdarza się, że próbka lakieru wykazuje fluorescencję i nie można uzyskać żadnych informacji o składzie pigmentowym próbki na podstawie widma. Wówczas zastosowanie pozostałych metod może być pomocne w porównaniu składu pigmentowego próbek lakieru.

Podziękowanie

Autorzy dziękują pani mgr Aleksandrze Michalskiej za pomoc w wykonaniu pomiarów spektrometrycznych próbek.