



ANALYSIS OF HOUSEHOLD WATER-BASED PAINTS FOR FORENSIC PURPOSES

Umi Kalthom AHMAD, Wong Jun WEI, Roliana IBRAHIM

Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Johor, Malaysia

Abstract

House break-ins involving a window or door that has been prised open are often encountered in burglary cases. A paint fragment constitutes trace contact evidence of significant importance in such cases and can help forensic scientists to link a suspect to the crime scene. The origin and the identity of unknown paint fragments are often investigated by comparing with known paint samples. In this study, thirteen household paint samples collected from various sources were examined in terms of their colour, solubility in seven different types of solvents, and by infrared analysis. Most paint samples were found to dissolve in pyridine, dichloromethane and 1,2-dichlorobenzene. Six diagnostic peaks were selected for infrared analyses. The presence or absence of these peaks, corresponding to six functional groups, enabled discrimination between the analyzed paint samples.

Key words

Water-based household paints; Solubility test; Infrared analysis.

Received 16 March 2012; accepted 2 September 2012

1. Introduction

Fragments of household paints constitute important trace contact evidence in cases like burglary, larceny and house break-in. Trace contact evidence tends to give a clue to forensic scientists, serving to link a suspect to the crime scene. Unknown paint fragments are often compared with control paint samples using various methods.

Paint coatings are essentially made up of three main components: pigment, binder, and solvent. Paints that are classified into different end-use categories are made up of different compositions. The type of resin, varying pigment to volume concentration (PVC), non-volatile content by weight, viscosity, opacity, tinting strength, hiding power and other properties determine the characteristics of the paint [2, 17]. For outdoor usage, paint composition is normally in the range from 28% to 32% pigment by volume [26]. Exterior paints contain pigments that are able to withstand extreme weather conditions and UV radiation, while interior

paints nowadays are mostly formulated to nearly zero or zero volatile organic compound (VOC) content [5]. Organic oil-based paints contain much higher total VOC concentration compared to water-based paints, mainly contributed by the aromatic hydrocarbons in paints [5, 29].

Paint also contains additives such as iodopropynyl carbamate derivatives [8] and silver-copper nanoparticles [33] that act as antibacterial and antifungal agents, which inhibit the growth of fungi, algae or bacteria. For paint that is applied to metal, calcium triphosphate is included as an anti-corrosive pigment for better performance in protecting steel objects [25]. The preparation coating of paint, normally known as primer, highly influences the durability of household paint. Primer with a higher volume of pigment in comparison to non-volatile binder has better performance and a higher degree of flexibility [13]. High-gloss paint is due to low PVC, while high concentration of titanium dioxide pigment produces good hiding power of water-based paint [24].

Various instruments and techniques are available for the analysis of chemical components of paints. The micro-Raman spectroscopy technique was utilized to determine the pigment/dye content in paint samples [31]. Another comprehensive study on architectural paints involved five different techniques for discriminating between paint samples [28]. The techniques included stereomicroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). Py-GC/MS was also used in the forensic examination of spray paints [16].

Infrared (IR) spectroscopy is one of the effective tools used for characterization of paints [3, 4, 6, 19, 20, 21], in terms of their organic and inorganic components. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) allowed the detection of pigments and binders in paintings and art works [15, 23]. IR spectroscopy has been used to determine the type of binder and extender in spray paints [3, 7] and car paints [30].

Several studies on the analysis of household paints have been performed. The concentration of lead in paints [14, 18, 22] for environmental studies and the effects of household water-based paints on human health [27] have been reported. However, there have only been very limited studies concerning household paint analysis (and especially few for forensic purposes). Previous studies on forensic paint analyses have only focused on automobile paints [32] and architectural paints [11, 28]. This work was therefore undertaken to discriminate between household paint samples, employing solubility tests and infrared analysis.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

Chloroform (CHCl_3), 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB), pyridine and acetone were laboratory grade, while dichloromethane (DCM), dimethylformamide (DMF), and methanol (MeOH) were analytical grade. They were purchased from a range of suppliers. Liquid paint samples (thirteen water-based paint samples) were collected from various sources: building site, paint company visit, and also contributions from staff of Universiti Teknologi Malaysia. The details of each paint sample are summarized in Table I.

TABLE I. DETAILS OF PAINT SAMPLES UNDER STUDY

Sample no.	Paint category	Colour	Producer
1	Exterior	Blue	Seamaster
2	Interior	Greenish blue	Nippon
3	Interior	Light blue	ICI Dulux
4	Interior	Light blue	ICI Dulux
5	Interior	White	Seamaster
6	Exterior	White	Seamaster
7	Exterior	White	ICI Dulux
8	Interior & exterior	White	Supertech
9	Interior & exterior	White	Colourland
10	Exterior	Yellowish white	Nippon
11	Exterior	Yellowish white	ICI Dulux
12	Interior	Yellowish white	Nippon
13	Exterior	Gray	Nippon

2.2. Instruments

FTIR spectroscopy for the detection of diagnostic functional groups in paint samples was carried out using a Perkin Elmer Spectrum One (USA) equipped with Spectrum Windows Software version 5.3.1 for data handling, with spectra recorded in the range between 4000 cm^{-1} and 450 cm^{-1} .

2.3. Sample preparation

5 ml of liquid paint was poured onto a metal plate ($11\text{ cm} \times 22\text{ cm}$) and spread out into a thin layer using a brush. The paint was left overnight to dry. The physical appearance of the dried paint was recorded, including parameters such as its colour and glossiness. Paint flakes were collected by scraping the metal plate with forceps and a small amount of these were taken and homogenized using a mortar and pestle for subsequent IR tests.

2.4. Solubility test

100 mg of paint flakes were placed in a test tube containing 5 ml of each solvent. The uncovered test tube was immersed in a water bath placed in a fume hood for 5 minutes. The temperature of the water bath was raised to 35°C for dichloromethane and 50°C for the other solvents.

2.5. Fourier transform infrared spectrophotometry

Paint flakes were prepared in the form of KBr discs for FTIR analyses. A background scanning was performed automatically prior to the sample scan using Spectrum Windows Software. Each sample was measured three times and the best spectrum was selected. Each spectrum was examined for the presence of six diagnostic functional groups (Table II) that are commonly found in household paints as constituents of resins, inorganic fillers and polymer binders. The height of each of the diagnostic peaks (DP) (corresponding to the above mentioned functional groups) was determined by first drawing a line across the base of the peak. Then a vertical line was drawn up from the corresponding peak apex to the (base) line and the peak height was measured. The ratio of the peak height of DP2 to the peak height of DP3 represented the specific DP intensity ratio.

3. Results and discussion

3.1. Solubility test

Three types of paint samples were analyzed: interior, exterior and paints that can be used for both interior and exterior usage (int-ext). A paint sample that showed complete dissolution in a particular solvent was considered to be soluble in that solvent. Pyridine was found to be the best solvent, as it dissolved five samples, including one for exterior usage and a total of four samples for interior usage. 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB) was found to dissolve four interior usage paints. None of the samples was found to be soluble in methanol. Polymers in paint which act as a binder contribute to the solubility behaviour. Household paints are typically based on acrylic and/or vinyl emulsions. Polymers that dissolved in pyridine and 1,2-DCB may possibly include polymethyl methacrylate and polyvinyl chloride [10]. Figure 1 summarizes the results of the solubility test for the thirteen paint samples analysed.

TABLE II. IR DIAGNOSTIC PEAKS USED IN THE STUDY WITH CORRESPONDING WAVENUMBERS [1]

Diagnostic peak (DP)	Wavenumber (cm ⁻¹)	Organic functional group assignments	Possible compounds present
DP1	3100–2800	Methyl stretching	Alkyd, polyester
DP2	1750–1650	C=O stretching	Polyester, alkyds, acrylics, urethane
DP3	1400–1330	Methylene & methyl bending	Alkanes, alkenes, inorganic compounds
DP4	1300–1000	Various C-O stretching bands	Ethers, alcohols
DP5	850–800	C-H bending of cyclic rings & p-substituted aromatics	Melamines, epoxies
DP6	780–700	Phenyl rings	Aromatic compounds, inorganic compounds

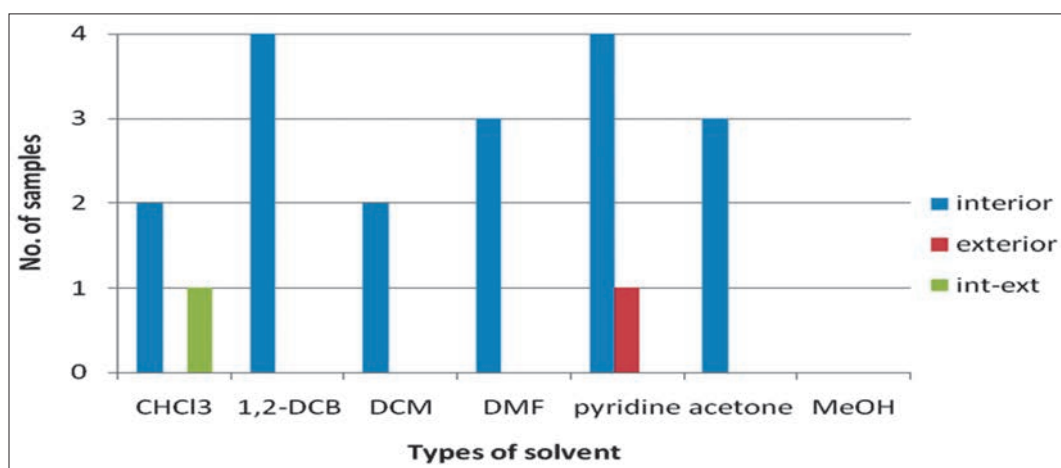


Fig. 1. Solubility of household paints in selected organic solvents.

3.2. IR Spectra of household paints

IR spectra for white paints are shown in Figure 2 (for exterior usage) and Figure 3 (interior and exterior usage). All four IR spectra contained peaks of diagnostic functional groups, designated as DP1, DP2, DP3 and DP6 (Table II). However, the relative peak intensities and peak patterns were totally different. The diagnostic peak in the region of 1430 cm^{-1} (DP3) was found to be the most intense in all samples. The peak could be due to the presence of calcium carbonate as a possible body pigment/extender in the white paints. It is well known that the calcite form of calcium carbonate shows strong absorption peaks at 1430 , 875 and 712 cm^{-1} (attributable to the vibration of $\text{C}=\text{O}$ in the carbonate ion). However, the strong and broad absorption peak at 1430 cm^{-1} may interfere or obscure the presence of organic components corresponding to methylene and methyl bending. As the major white pigment of paint, titanium oxide shows broad absorption peaks between 800 and 470 cm^{-1} [12].

In order to further discriminate between the paint samples, peak intensity ratio was considered as a useful parameter in discriminating between samples which were similar in colour, had the same solubility test results and had the same diagnostic functional groups present in their IR spectra. This can be observed in samples 6, 7, 8 and 9 with peak intensity ratios of 1:1.6, 1:1.1, 1:1.3 and 1:4.3 respectively. None of the peak intensity ratios is the same for the four white paint samples. By combining the physical colour, solubility in particular organic solvents, diagnostic peak height ratio of DP2:DP3, and the presence or absence of IR diagnostic groups, the paint samples could be differentiated from one another. The four combined parameters are also useful in real casework that may involve the comparison of case paint fragment samples with control paint samples taken from the crime scene. Table III summarizes the analytical results of paint samples analyzed.

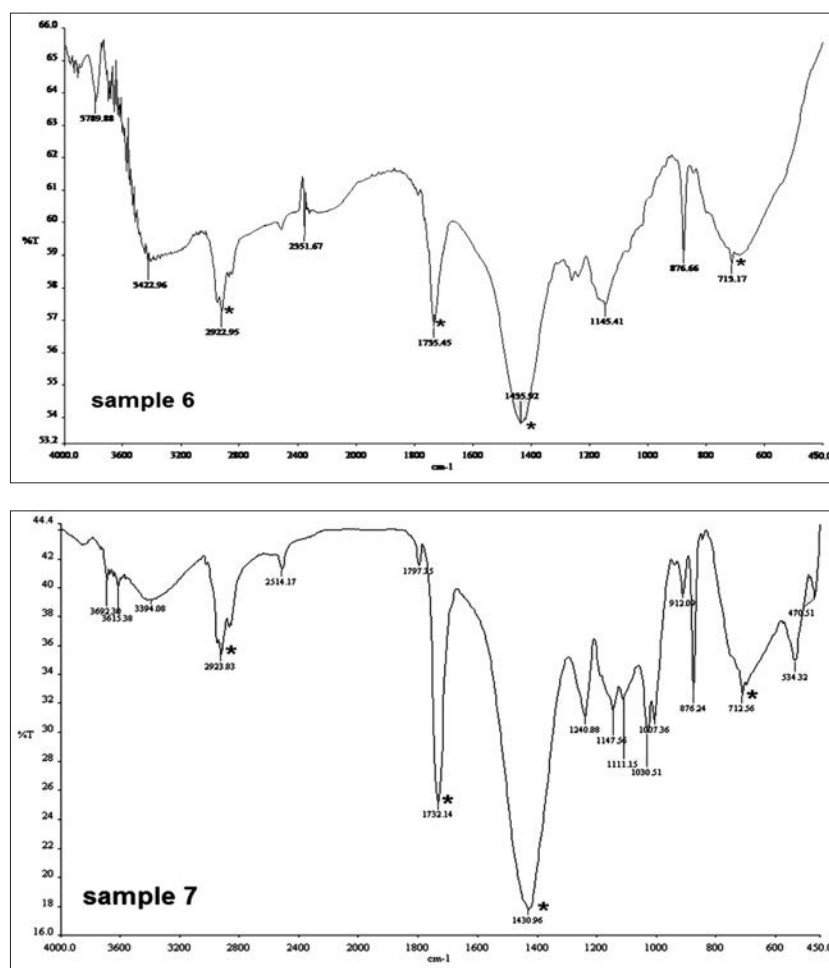


Fig. 2. IR spectral profile of white paints for exterior usage.

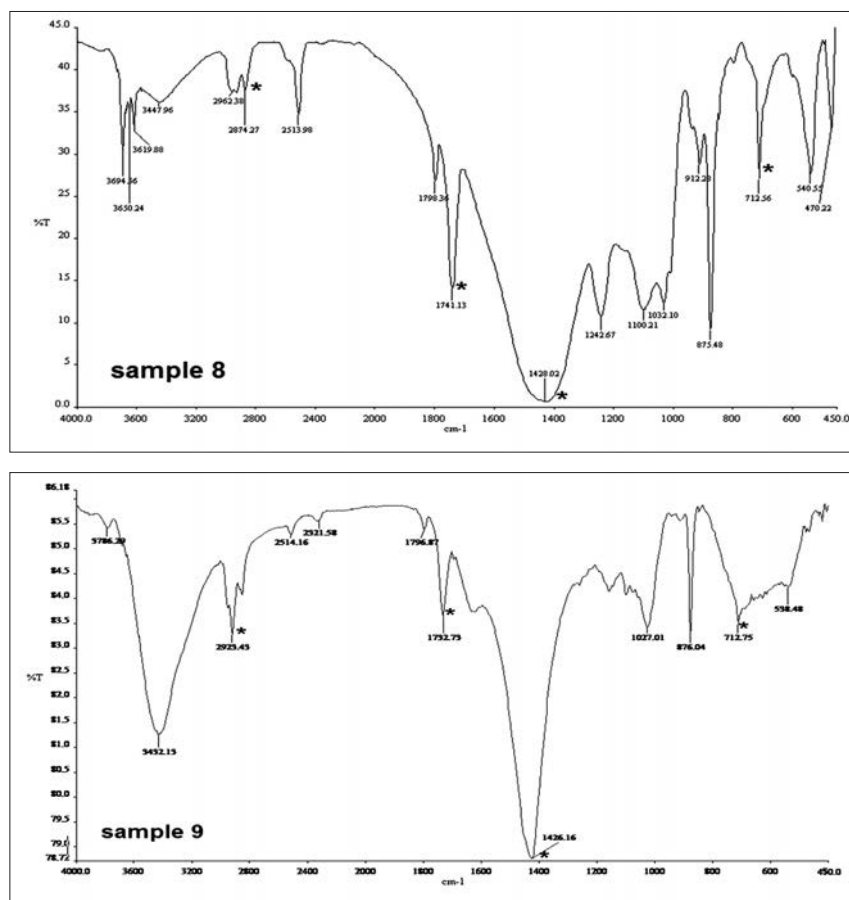


Fig. 3. Comparison of IR spectral profile of white paints for interior & exterior usage.

TABLE III. COLOUR, SOLUBILITY, PRESENCE OF DIAGNOSTIC PEAKS AND PEAK INTENSITY RATIO OF PAINT SAMPLES

Sample no.	Paint category	Colour	Solubility in pyridine	IR diagnostic peaks						Peak intensity ratio (DP2:DP3)
				DP1	DP2	DP3	DP4	DP5	DP6	
1	E	Blue	–	✓	✓	✓	ND	ND	ND	1:5.0
2	I	Greenish blue	✓	✓	✓	✓	ND	ND	ND	1:2.0
3	I	Light blue	✓	✓	✓	✓	ND	✓	✓	1:1.5
4	I	Light blue	✓	✓	✓	✓	✓	ND	ND	1:1.2
5	I	White	–	✓	✓	✓	ND	✓	✓	1:3.0
6	E	White	–	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:1.6
7	E	White	–	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:1.1
8	IE	White	–	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:1.3
9	IE	White	–	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:4.3
10	E	Yellowish white	–	✓	✓	✓	ND	ND	ND	1:0.7
11	E	Yellowish white	✓	✓	✓	✓	✓	ND	✓	1:0.6
12	I	Yellowish white	✓	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:0.5
13	E	Gray	–	✓	✓	✓	ND	ND	✓	1:2.5

ND – not detected; E – exterior; I – interior; IE – interior & exterior.

4. Conclusions

Analyses of household water-based paint samples encompassed examination of their colour, solubility in seven different types of solvents, and infrared analysis. Only five out of thirteen paint samples were found to dissolve well in pyridine. The dissolved components were probably polymer binders of acrylic or vinyl. Six commonly occurring functional groups in household paints were selected as diagnostic peaks for the infrared analyses. The presence or absence of peaks and peak intensity ratio of two specific functional groups were found to be useful in discriminating between the analyzed paint samples and may therefore be employed in the forensic comparison of casework paint samples.

Acknowledgement

Thanks are due to Colourland and Seamaster Paint Company of Malaysia for paint samples, and the Faculty of Science and Faculty of Computer Science & Information System of Universiti Teknologi Malaysia, for research facilities. Financial assistance from the Ministry of Higher Education Malaysia via myMaster scholarship to Wong Jun Wei is also gratefully acknowledged.

References

- Bell S., Forensic chemistry, Pearson Education Inc., Upper Saddle River 2006.
- Broome T. T., Exposure studies of exterior house paints containing kaolin clay pigments, *Journal of Coatings Technology* 1997, 69, 13–28.
- Buzzini P., Massonnet G., A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, *Science & Justice* 2004, 44, 123–131.
- Garrigues S., Guardia M., Fourier transform infrared analysis of paint solvents, *Analytica Chimica Acta* 1991, 242, 123–129.
- Geurts J., Bouman J., Overbeek A., New waterborne acrylic binders for zero VOC paints, *Journal of Coatings Technology and Research* 2008, 5, 57–63.
- 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.
- Govaert F., Roy G., Decruyenaere B. [et al.], Analysis of black spray paints by Fourier transform infrared spectrometry, X-ray fluorescence and visible microscopy, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 47, 333–339.
- Gruening R., Development of iodopropynyl carbamates as preservatives for paint and coatings, *Journal of Coatings Technology* 1998, 70, 85–88.
- Guo H., Murray F., Characterization of total volatile organic compound emissions from paints, *Clean Products and Processes* 2000, 2, 28–36.
- Hansen C. M., The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance in surface coating formulation, Danish Technical Press, Copenhagen 1967.
- Hvilsted S., Analysis of emulsion paints, *Progress in Organic Coatings* 1985, 13, 253–271.
- Jackson K. D. O., A guide to identifying common inorganic fillers and activators using vibrational spectroscopy, *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy* 1998, 2.
- Jacobsen A. E., Physical study of two-coat paint systems, *Industrial and Engineering Chemistry* 1938, 30, 660–667.
- Madany I. M., Ali S. M., Akhter M. S., Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints, *Environment International* 1987, 13, 331–333.
- Mazzeo R., Prati S., Quaranta M. [et al.], Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008, 392, 65–76.
- Milczarek J. M., Zięba-Palus J., Examination of spray paints on plasters by the use of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic purposes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009, 86, 252–259.
- Mohamed H. A., New waterborne paints with different binders and corrosion, *Journal of Coatings Technology and Research* 2010, 7, 85–89.
- Montgomery M., Mathee A., A preliminary study of residential paint lead concentrations in Johannesburg, *Environmental Research* 2005, 98, 279–283.
- Muehlethaler C., Massonnet G., Esseiva P., The application of chemometrics on infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints, *Forensic Science International* 2011, 209, 173–182.
- Poliskie M., Clevenger J. O., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for coating characterization and failure analysis: Effective technique for initial identification of resins and other organic additives in paint systems, *Metal Finishing* 2008, 106, 46–49.
- Spring M., Ricci C., Peggie D. A. [et al.], ATR-FTIR imaging for the analysis of organic materials in paint cross sections: case studies on paint samples from the National Gallery, London, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008, 392, 37–45.
- Sturges W. T., Harrison R. M., An assessment of the contribution from paint flakes to the lead content of some street and household dusts, *Science of the Total Environment* 1985, 44, 225–234.
- Szafarska M., Woźniakiewicz M., Pilch M. [et al.], Computer analysis of ATR-FTIR spectra of paint samples for forensic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2009, 924/926, 504–513.

24. Tiarks F., Frechen T., Kirsch S. [et al.], Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints, *Progress in Organic Coatings* 2003, 48, 140–152.
25. Vetere V. F., Deya M. C., Romagnoli R. [et al.], Calcium tripolyphosphate: An anticorrosive pigment for paint, *Journal of Coatings Technology* 2001, 73, 57–63.
26. Weber W. C., Chemicals in the manufacture of paint, *Journal of Chemical Education* 1960, 37, 322–324.
27. Wieslander G., Norback D., Ocular symptoms, tear Wlm stability, nasal patency, and biomarkers in nasal lavage in indoor painters in relation to emissions from water-based paint, *International Archives of Occupational and Environmental Health* 2010, 83, 733–741.
28. Wright D. M., Bradley M. J., Mehlretter A. H., Analysis and discrimination of architectural paint samples via a population study, *Forensic Science International* 2011, 209, 86–95.
29. Yu C. W. F., Crump D. R., Methods for measuring VOC emission from interior paints, *Surface Coatings International* 2000, 11, 548–556.
30. 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.
31. Zięba-Palus J., Wąs-Gubała J., An investigation into the use of micro-Raman spectroscopy for the analysis of car paints and single textile fibres, *Journal of Molecular Structure* 2011, 993, 127–133.
32. Zięba-Palus J., Zadora G., Milczarek J. M. [et al.], Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis as a useful tool in forensic examination of automotive paint traces, *Journal of Chromatography A*. 2008, 1179, 41–46.
33. Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B. [et al.], Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates, *Progress in Organic Coatings* 2011, 72, 193–201.

Corresponding author

Assoc. Prof. Dr. Umi Kalthom Ahmad
Department of Chemistry, Faculty of Science
Universiti Teknologi Malaysia
81310 UTM Johor Bahru, Malaysia
e-mail: umi@kimia.fs.utm.my

ANALIZA PORÓWNAWCZA PRÓBEK FARB STOSOWANYCH W GOSPODARSTWACH DOMOWYCH

1. Wstęp

Niewielkie drobiny farb stosowanych w gospodarstwach domowych mogą stanowić istotny dowód w przypadkach takich przestępstw, jak włamanie czy kradzież. Tego rodzaju dowód staje się wskazówką dla biegłego sądowego, która służy powiązaniu podejrzanego z miejscem przestępstwa i w tym celu dowodowe drobiny farb są porównywane z próbkami pobranymi na miejscu zdarzenia przy wykorzystaniu różnych metod analizy.

Farby są złożone głównie z trzech podstawowych składników, tj. spoiwa, rozpuszczalnika i pigmentów. Dlatego też mogą być one klasyfikowane w różny sposób ze względu na ich skład. Rodzaj stosowanej żywicy, różna zawartość pigmentu (PVC), waga nietlotnych składników, lepkość, przezroczystość, odcień oraz zdolność krycia określają charakterystykę farby [2, 17]. Farby używane do dekoracji wnętrz zawierają pigmenty w ilości od 28 do 32% objętościowych [26]. Farby używane na zewnątrz zawierają pigmenty, które wytrzymują ekstremalne warunki pogodowe i działanie promieniowania UV, podczas gdy farby do dekoracji wnętrz zawierają obecnie niewielkie ilości lotnych związków organicznych (VOC) [5]. Farby, których bazą są różnego rodzaju oleje, zawierają znacznie więcej VOC w porównaniu do farb, których bazą są węglowodory aromatyczne [5, 29].

Farby zawierają również dodatki takie, jak pochodne jodopropynylokarbaminianów [8], a także nanocząsteczki srebra i miedzi [33], które działają antybakteryjnie i antygrzybicznie, zapobiegając rozwojowi grzybów, alg oraz bakterii. W przypadku farb stosowanych do malowania części metalowych jako pigment antykorozyjny dodawany jest tripolifosforan wapnia [25]. Podkład nałożony na powierzchnię przeznaczoną do malowania znacząco wpływa na trwałość zastosowanej farby. Ponadto podkład zawierający dużą ilość pigmentu – w porównaniu z nietlotnym spoiwem – posiada ogólnie lepsze właściwości, w tym elastyczność [13]. Farby o dużym połysku zawierają małą ilość PVC, natomiast farby z dużą zawartością pigmentu w postaci dwutlenku tytanu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami kryjącymi [24].

Podczas badań związków chemicznych wchodzących w skład farb używane są różne techniki analizy instrumentalnej. W literaturze przedmiotu opisano zastosowanie spektroskopii mikroramanowskiej do określania w próbkach farb zawartości pigmentów [31]. W innych badaniach nad możliwością rozróżniania próbek farb dekoracyjnych zastosowano pięć technik [28], a konkretnie wykorzystano mikroskop stereoskopowy, skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) sprzężony z energodys-

persyjnym detektorem promieniowania rentgenowskiego (EDS), metodę fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FTIR), a także pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją mas (Py-GC/MS). Tej ostatniej techniki użyto również do analizy farb w aerozolu wykonanej na potrzeby wymiaru sprawiedliwości [16].

Spektroskopia w podczerwieni (IR) jest jednym z najefektywniejszych narzędzi używanych do analizy farb [3, 4, 6, 19, 20, 21] zarówno przy identyfikacji ich organicznych, jak i nieorganicznych składników. Fourierska spektrometria w podczerwieni z całkowitym wewnętrznym odbiciem (ATR-FTIR) pozwala na przykład na identyfikację pigmentów oraz składników spoiwa w farbach użytych do tworzenia dzieł sztuki [15, 23]. Spektroskopia w podczerwieni zastosowana została również do ustalenia rodzaju spoiwa w farbach w aerozolu [3, 7], jak też w lakierach samochodowych [30].

W literaturze przedmiotu przedstawiono również badania farb stosowanych w gospodarstwie domowym [14, 18, 22], w tym wpływ związków ołowiu zawartych w tych farbach na środowisko oraz zdrowie człowieka [27]. Niemniej jednak publikacje opisujące badania farb używanych w gospodarstwie domowym z punktu widzenia ich zastosowania w analizie porównawczej wykonywanej na potrzeby wymiaru sprawiedliwości są bardzo nieliczne. Przeprowadzono je wyłącznie dla lakierów samochodowych [32] oraz farb stosowanych do malowania elewacji budynków [11, 28]. Badania zrelacjonowane w niniejszym artykule miały na celu analizę porównawczą farb stosowanych w gospodarstwie domowym. Oparto się w nich na wynikach testu rozpuszczalności i analizie wykonanej metodą spektrometrii w podczerwieni.

2. Materiały i metody

2.1. Odczynniki chemiczne i próbki farb

Chloroform (CHCl_3), 1,2-dichlorobenzen (1,2-DCB), pirydyna i aceton, które zastosowano, były o czystości laboratoryjnej, podczas gdy dichlorometan (DCM), dimetyloformamid (DMF) oraz metanol (MeOH) o czystości do analizy (cz.d.a.). Zakupiono je u różnych dostawców. Trzydzieści próbek farb zebrano w różnych miejscach: na budowach, w trakcie wizyt w fabrykach, a także zostały one dostarczone przez pracowników Politechniki Malezyjskiej (Universiti Teknologi Malaysia). Szczegóły dotyczące analizowanych próbek farb zebrano w tabeli I.

2.2. Aparatura

Jako spektrometr FTIR do analizy grup funkcyjnych w próbkach farb zastosowano sprzęt firmy Perkin Elmer Spectrum One (Stany Zjednoczone). Wyposażony był w program Spectrum Windows, wersja 5.3.1, służący do obróbki danych, a widma zbierano w zakresie pomiędzy 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} .

2.3. Przygotowanie próbek

5 ml farby w formie ciekłej наносono za pomocą pędzla cienką warstwą na płytkę metalową ($11\text{ cm} \times 22\text{ cm}$). Tak przygotowaną próbkę zostawiano na noc do wyschnięcia. Wygląd wyschniętej na płytce farby następnie oceniano, zwracając uwagę m.in. na jej kolor i połysk. Próbki farby przeznaczone do dalszej analizy uzyskiwano przez zdarcie jej pęsetą z płytki. Następnie w celu przygotowania pastylki do analizy techniką IR niewielka ilość każdej próbki była homogenizowana w moździerzu.

2.4. Test rozpuszczalności

Do próbki zawierającej 5 ml odpowiedniego rozpuszczalnika dodawano 100 mg farby. Odkryta próbka była następnie zanurzana w łaźni wodnej na 5 min. Temperatura łaźni wodnej wynosiła 35°C dla dichlormetanu i 50°C dla innych rozpuszczalników.

2.5. Analiza metodą fourierowskiej spektrometrii rentgenowskiej

Próbki lakierów do analizy techniką FTIR przygotowywano w formie tabletek KBr. Analiza tła była wykonywana automatycznie przy użyciu programu Spectrum Windows jeszcze przed analizą konkretnej próbki farby. Każda próbka farby była analizowana trzy razy, a do dalszych badań porównawczych wybierano najlepsze widmo. Wyselekcjonowane widma analizowano pod kątem występowania w nim sześciu grup funkcyjnych (tabela II), powszechnie występujących w farbach stosowanych w gospodarstwie domowym. Należą do nich składowe żywic, nieorganiczne wypełniacze oraz polimerowe spoiwa. Wysokości poszczególnych pików uwzględnianych w analizie (DP) ustalano poprzez wykreślenie linii bazowej, a następnie wyrysowanie linii prostopadłej do niej i przechodzącej przez wierzchołek pików. Skrót DP użyty w tym artykule odnosi się do stosunku wysokości pików oznaczonych jako DP2 i DP3.

3. Rezultaty i dyskusja

3.1. Test rozpuszczalności

Analizie poddano po trzy próbki farb stosowanych wewnątrz i na zewnątrz budynków oraz po trzy takich, które można stosować zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz. Przyjęto, że próbka rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku tylko wówczas, gdy proces ten jest całkowity. Najlepszym rozpuszczalnikiem okazała się pirydyna, ponieważ rozpuściła pięć próbek farb, a 1,2-dichlorobenzen (1,2-DCB) cztery próbki farb przeznaczonych do malowania na zewnątrz. Żadna nie rozpuściła się w metanolu. Wpływ na rozpuszczalność próbek miały polimery wchodzące w skład spoiwa, natomiast farby stosowane we wnętrzach oparte są głównie na emulsjach akrylowych lub winylowych. Polimery, które rozpuszczają się w pirydynie i 1,2-DCB, zawierają najprawdopodobniej polimetakrylan metylu oraz polichlorek winylu [32]. Rycina 1 ukazuje wyniki testu rozpuszczalności próbek farb.

3.2. Widma IR farb dekoracyjnych

Widma IR farb białych pokazano na rycinie 2 (farby stosowane do dekoracji wnętrz) oraz na rycinie 3 (farby do użytku zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz budynków). Wszystkie 4 widma zawierają pasma grup funkcyjnych opisanych jako DP1, DP2, DP3 i DP6 (tabela II). Niemniej jednak względne intensywności pasm, jak i ogólny wygląd widm, były zdecydowanie różne. Pik występujący w zakresie 1430 cm^{-1} (DP3) był najbardziej intensywny we wszystkich próbkach. Pochodzi on najprawdopodobniej od węgla wapnia, który stosuje się jako pigment w białych farbach. Wiadomo powszechnie, że węgiel wapnia wykazuje mocną absorpcję w zakresie 1430 , 875 i 712 cm^{-1} , co przypisuje się wibracji wiązania $\text{C}=\text{O}$ w jonach węglanowych. Intensywne i szerokie pasmo absorpcji w zakresie 1430 cm^{-1} może być również związane z interferencją składników organicznych zawierających grupę metylenową oraz podstawniki metylowe. Z kolei najczęściej stosowany w białych farbach pigment, czyli tlenek tytanu, wykazuje szerokie pasmo absorpcji pomiędzy 800 a 470 cm^{-1} [12].

W celu rozróżnienia analizowanych próbek farb uwzględniano także informację o intensywności wytypowanych pasm, ponieważ okazały się one użytecznym parametrem do rozróżniania próbek farb mających ten sam kolor, rozpuszczalność oraz te same pasma na widmach IR (np. próbki 6, 7, 8 i 9). Dla tych farb stosunki intensywności wytypowanych pasm wynosiły odpowiednio 1:1,6, 1:1,1, 1:1,3 oraz 1:4,3, czyli żaden z nich nie był taki sam. Ostatecznie analizowane próbki farb można było rozróżnić po uwzględnieniu informacji o ich cechach zewnętrznych, rozpuszczalności w danym

rozpuszczalniku organicznym, stosunku wysokości pasm oznaczonych jako DP2 i DP3 oraz obecności lub jej braku odpowiednich grup funkcyjnych w widmie w podczerwieni. Należy więc wnioskować, że kombinacja tych parametrów może być również zastosowana wówczas, gdy porównuje się próbki dowodowe i porównawcze zabezpieczone na miejscu zdarzenia. Tabela III podsumowuje wyniki wykonanych analiz.

4. Wnioski

Próbki farb dekoracyjnych były w niniejszym artykule przedmiotem analiz ich koloru, rozpuszczalności w siedmiu rozpuszczalnikach organicznych oraz badań z wykorzystaniem spektrometrii w podczerwieni. Tylko pięć z trzynastu próbek dobrze rozpuszczało się w pirydynie, gdyż zawierały one prawdopodobnie spoiwa akrylowe lub winylowe. Na widmach w podczerwieni wytypowano sześć pasm pochodzących od grup funkcyjnych występujących powszechnie w farbach dekoracyjnych, które jednocześnie uznano za cechy rozróżniające porównywane próbki. Badania wykazały bowiem, że obecność lub brak konkretnego pasma, jak też wartości stosunków intensywności pasm dwóch wytypowanych grup funkcyjnych, okazały się użytecznymi informacjami w procesie rozróżniania analizowanych próbek. Można stwierdzić, że te czynniki mogą być również użyte w analizie porównawczej farb dekoracyjnych wykonywanej dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości.

Podziękowania

Autorzy dziękują przedstawicielom firmy Colourland and Seamaster Paint Company of Malaysia za próbki farb oraz Faculty of Science oraz Faculty of Computer Science & Information System of Universiti Teknologi Malaysia za umożliwienie wykonania badań. Badania sfinansowano ze stypendium myMaster przyznanego Wong Jun Wei przez malezyjskie Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego.