



A REVIEW OF FIBRE BLEND ANALYSIS FROM A FORENSIC PERSPECTIVE

Tsuey Lynn WONG¹, Umi Kalthom AHMAD¹, Selven THARMALINGAM²

¹ *Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Johor, Malaysia*

² *Royal Malaysia Police Headquarters, Perak Contingent, Ipoh, Perak, Malaysia*

Abstract

The use of blended clothing has become popular in recent years. As a result, analysis of fibre blends is performed more frequently than previously. Different analytical techniques are suitable for analysing different fibre types. The analysis of fibre mixtures has to be carried out in an appropriate manner in order to avoid misinterpretation. Some of the common approaches to fibre blend analysis are microscopy, spectroscopy, and solubility testing. This review discusses several methods employed in fibre blend examination for forensic purposes as well as tools that have potential to be included in such analyses. A critical review is also included to highlight the pros and cons of each technique.

Key words

Fibre blend; Forensic analysis; Analytical techniques.

Received 4 May 2016; accepted 18 June 2016

1. Introduction

The production of fibre blends began as early as in the 1950s, due to the commercialization of manufactured fibres (Cyniak, Czekalski, Jackowski, 2006). Since then, a variety of fibres have been mixed to enhance the properties of textile products. Fibre blends are composed of either different fibre types in a yarn, as in “intimate blends”, or different types of yarns in a fabric, as in “union fabrics” (Espinoza, Przybyla, Cox, 2006). Intimate blends have different fibre types mixed together in a single yarn, while union fabrics have different fibre types for warp and weft yarns (Mather, Wardman, 2011). The fibres to be mixed have to meet several requirements, including compatibility of fibre constituents, cost effectiveness, performance and visual appeal (Deopura, Padaki, 2015). Although it is possible for a blended product to be made of numerous fibre types, it is uncommon to encounter more

than two fibre types in the product (Sengupta, Deb-nath, 2012). Among the various types of fibre blends, a cotton/polyester mixture is the most popular material for clothing (Davis, El-Shafei, Hauser, 2011). This scenario implies that forensic analysts have to analyse fibre blends frequently, since there is a higher possibility of finding fibre blends (than individual fibres) at a crime scene as well as in a suspect’s belongings.

Although forensic characterization of (single) fibres is well-studied, difficulties still remain in the analysis of fibre blends (Espinoza, Przybyla, Cox, 2006). Fibre blends have to be analysed carefully to avoid misinterpretation as single fibres (Espinoza, Przybyla, Cox, 2006). Samples have to be taken from several areas on blended fabrics, but the amount of samples available for analysis is mostly small (Appleyard, 1976), which is particularly true for forensic analysis. Correct fibre listing on clothes is required in some countries because of labelling regulations such as the Textile Fiber

Products Identification Act (TFPIA) in United States of America, Textile Products (Labelling and Fibre Composition) Regulations in the United Kingdom and the Household Goods Labeling law in Japan. However, labels on apparel may not reflect the true fibre composition, as noted by De Wael, Baes, Lepot and Gason (2011). Such a situation is even worse for luxury fibres, since many high value textiles are mixed with other cheaper fibres. Therefore, great attention has been paid to the quantitative analysis of fibre blends, especially in the case of luxury fibres, enabling the authorities to find accurate and objective ways to detect and prevent fraud. Forensic investigators also have to pay attention to this phenomenon during collection of samples for comparison with questioned fibres. Furthermore, differential shedding of fibres from blended clothing results in a difference in the proportion of fibres transferred *vis a vis* the percentage (proportion) of fibre types listed on the label. These different fibres may also have different dye content, and thus fibre discrimination through dye composition is attracting interest. Blended fibres are frequently separated mechanically into individual fibres prior to analysis. However, methods that can be applied directly on the fabrics are very much preferred, since less time will be consumed. In addition, it is known that different instruments perform differently when applied to the analysis of different types of fibres.

2. Analytical techniques

2.1 Fibre identification

Various techniques can be employed in fibre examination to obtain information, which can be broadly subdivided into fibre identification, dye composition and quantitative analysis. The details required vary from case to case, depending on the purpose of the analysis. In forensic cases, finding the origin of fibre evidence is one of the aims, whereas the objective in manufacturing industries is quality assurance. Forensic analysts also prefer non-destructive methods, since often there is only a small amount of available samples.

Forensic fibre examination involves fibre identification and comparison (Grieve, 1990). In order to identify fibres, a number of approaches can be adopted, including microscopy, infrared spectroscopy, and analysis of biological and physical properties, as well as other techniques.

2.1.1 Microscopy

The microscope is a conventional tool for detecting a fibre mixture (Robertson, Grieve, 1999). Often, the first step in forensic fibre examination is microscopic analysis (Bell, 2006). Unlike in the case of the dissolution technique, animal fibres can be identified with a microscope, since many natural fibres have different longitudinal features as opposed to man-made fibres, which have regular structures (Appleyard, 1976; Luniak, 1953).

It is a minimum requirement that a stereomicroscope, a comparison microscope and a polarized light microscope (PLM) have to be used in fibre identification and comparison (SWGMAT, 2011). It has been recommended that stereomicroscopy should be carried out first before any other analyses (ASTM International, 2010). It provides a preliminary examination, allowing observation of the physical characteristics of fibres, such as colour and lustre. It is possible to detect the presence of a fibre mixture, especially when fibres of different types have a dissimilar colour. The comparison microscope was reported to be the most discriminating by Tilstone, Savage and Clark (2006) and it allows side-by-side visual comparison. Fibre components present in blends can be compared directly without separating components. Many synthetic fibres have birefringence, which can be examined using PLM. However, fibres that are deeply pigmented or dyed cannot be identified accurately, because light cannot penetrate through the fibres (Robertson, Grieve, 1999). On the other hand, a fluorescence microscope provides additional information based on the fluorescence activity of fibres. Grieve (1990) cautioned that an inference based solely on a difference in fluorescence activity may not be accurate, as washing and exposure to sunlight can alter fluorescence.

You, Hu and Hu (2011) opted for microscopy to identify the fibre types of decorative textiles in Tibet. The identification was carried out based on a cross sectional shapes as well as longitudinal appearances of the fibres. Some textiles were found to have different fibre types for their warp and weft fibres. A transmitted light microscope was employed by Brinsko (2010) to observe cross sections of chitin composite/cotton blend and to remove the chitin composite fibres for analysis. Although the cross sections of the fibres appeared to be dissimilar, it was not always easy to differentiate the fibres.

Scanning electron microscopy (SEM) is one of the tools frequently employed to analyse luxury animal fibres. A gold coating is applied on non-conductive analytes to enable the SEM to scan through the surface.

It provides a clear view of characteristics of the fibre surface since it possesses a great depth of field and high resolution (Nayak, Padhye, Fergusson, 2012). Therefore, it was thought to be more reliable than light microscopy, especially for blends of wool and specialty fibres (Wortmann F. J., Wortmann G., 1992). It can also differentiate different breeds of the same species (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). Nevertheless, observation of internal structure and further analysis cannot be performed because of the thin coating (Nayak, Padhye, Fergusson, 2012). Besides, the results obtained with SEM vary depending on the expertise of the analysts and the processing level of the fibres (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009; Vineis, Tonetti, Paoella, Pozzo, Sforza, 2014). Quantitative analysis with microscopy was thus thought to be less effective since the accuracy of analysis of animal fibre blends depends on how well the examiner is able to distinguish between various types of sources based on the microscopic features.

2.1.2 Infrared spectroscopy

Some of the methods can be carried out without mechanical separation of fibre blends. One such method is the application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Absorption of light by molecules experiencing change in dipole moment results in the presence of peaks in infrared spectra. Most of the time, mid-IR are of interest for identification purposes, since this “fingerprint region” provides clues on the identity of compounds. However, blends with multi-components have many peaks in this region, causing difficulties in telling the fibres apart. Infrared spectroscopy generally does not detect dyes (Lepot, De Wael, Gason, Gilbert, 2008), which means that dyes do not interfere with the spectra of fibres. However, this causes a loss of some discriminating values, because the dye structure (if it was detected) could be used to differentiate fibre samples.

Analysis of blends using ATR-FTIR was first reported by Basch and Tepper (1973). Lang, Katon, O’Keefe and Schiering (1986) suggested scanning a number of fibres in a bundle for infrared microscopic analysis, instead of calculating the ratio of non-overlapping peaks generated by placing the fabric on both sides of the ATR element, as done in the past. Recently, Espinoza, Przybyla, Cox (2006) utilized horizontal attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy and subtracted a reference spectrum of the major constituents from the unknown spectrum to identify the fibre components in blended fabrics. Moreover, the application of infrared spec-

troscopy together with Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA) was found to be sufficient to identify fibres in fibre blends accurately (Dozono, Ishizawa, Tokutake, Takei, Miki, 2011). Apart from qualitative analysis, Koyama, Morishima, Miyauchi and Ishizawa (2013) also successfully developed a quantitative method for various mixture ratios using Partial Least Squares Regression (PLSR) and the infrared spectra of cotton/polyester samples. These developments indicated that the information gained from infrared spectroscopy can be improved through advanced interpretation techniques instead of attempting to apply new instruments.

Unlike near-IR and mid-IR, far-IR or terahertz (THz) spectroscopy measures scattering properties. Naftaly, Molloy, Lanskie, Kokh and Andreev (2013) recorded transmission from absorption and scattering, instead of the dielectric constant that is normally measured in THz spectroscopy, which can be influenced by fabric thickness. In the study, blended fabrics had distinct transmission spectra but the fabric construction was found to have an effect on spectral features. Molloy et al. (2014) employed THz spectroscopy together with near- and mid-IR spectroscopy as well as Raman spectroscopy. They suggested the use of data from pre-processed THz and differential scanning calorimetry in combination with other spectroscopies for a reliable identification of fibre mixtures.

2.1.3 Biological and physical properties

The deoxyribonucleic acid (DNA) method has received wide attention due to its specificity. Similarly to SEM, such an approach is affected by the chemical treatment undergone by the fibres, since such processes can damage DNA (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). On the other hand, Fei et al. (2013) believed that such (chemical) treatments had less effect on DNA than on cuticle scales, which is often observed under the microscope. They also commented that quantitative analysis based on DNA analysis was more precise and accurate than conventional analysis by microscope. In addition, blends of luxury fibres such as yak, cashmere and wool could be differentiated, whereas the identification of those fibres could not be carried out using a microscope (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). A method based on the polymerase chain reaction (PCR) was successfully applied to the identification and quantitation of mixtures of cashmere and wool (Ji, Bai, Ji, Yang, 2011). A PCR-based assay was also found to be superior to analysis by an optical microscope in distinguishing cashmere from shahtoosh – which is wool from a Tibetan ante-

lope – in a mixture: optical microscopy was unable to differentiate these two fibres (Fei et al., 2014).

Other than the biological approach, analysis of physical properties such as density and melting point can aid in the determination of fibre content. Fibres can be identified based on the melting point. The melting behaviour of different fibre types in intimately blended yarns can be observed sequentially under a hot stage microscope (Fan, 2005). Czekalski and Patejuk-Duda (2004) found that it was possible to determine the blending ratio of cotton/flax bicomponent blends based on humidity and density data. The samples have to be conditioned under normal environmental conditions before analysis. You, Hu Y., Hu S. (2011) also performed a burning test to identify fibre types other than those that could be identified by the optical projection microscope, as mentioned in section 2.1.1. The burning test was reported to be able to detect mixtures of cellulose and synthetic fibres.

2.1.4 Other techniques

Because of the effect of chemical processing on the results of DNA methods as mentioned above, some researchers have turned to other tools such as liquid chromatography-mass spectroscopy (LC-MS). Blends of cashmere, sheep and yak fibres were tested with LC-MS using marker peptides to identify the animal fibres (Ataku, Nishijima, Mori, Fujita, Sasaki, 2015). Ultra-Performance Liquid Chromatography/Electrospray-Mass Spectrometry (UPLC/ESI-MS) was also established as an accurate technique to differentiate and quantify three very similar fibres: wool, cashmere and yak fibres (Vineis, Tonetti, Paoletta, Pozzo, Sforza, 2014). Yak fibres were not distinguishable from the other two fibres under SEM – as the fibres appeared to be similar. However, cashmere and yak fibres could be distinguished from each other using the protein fingerprint method with the application of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF; Kim, Kim, Choi, 2013). Studies on chemically treated fibres can also be conducted using the available instruments – or new instruments can be sought – to check whether it is possible to pinpoint certain manufacturers, as not all fibres are processed with the same chemicals.

There are several techniques that have characteristic peaks for each fibre constituent in a fibre mixture. One of them is Pyrolysis Gas Chromatography (Py-GC). The individual fibre components of blended fibres, including wool/polyester and cotton/polyester, were identified on the basis of diagnostic peaks in pyrograms instead of pattern (Perlstein, 1983). The

simultaneous pyrolysis of polymers in a blend generates a pyrogram that has pyrograms of pure substances superimposed on one another. Nevertheless, the individual peaks for the fibres are still visible (Wampler, 2007). X-ray Diffractometry (XRD) also yields peaks for the individual fibres in a fibre blend. The diffractograms of cotton/polyester blends were compared with a diffractogram of the fabric from a crime scene and it was found that the fabric was unblended polyester cloth (Abraham, Shukla, Singh, 2007). Likewise, X-ray Fluorescence (XRF) was also able to show differences between samples. It was able to differentiate black artificial leather specimens in work by Sano and Suzuki (2009) through the difference in types of elements detected and the intensities. In these samples, Microspectrophotometry (MSP) did not provide good discrimination. Lately, solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy has been used to characterize fibre blends (Patterson, 2015). The peaks in the spectra could be used to elucidate the chemical structures of the compounds present. It also had less extensive overlapping peaks than infrared spectroscopy. Therefore, the author believed that solid state NMR spectroscopy could characterize a fibre blend better than IR spectroscopy.

2.2 Dye composition

Other than fibre identification, dye composition can also be examined. Raman spectroscopy offers *in-situ* analysis of dyes. In Raman spectroscopy, light scattering of molecules is recorded when the vibration is caused by a change in polarizability. A Raman spectrum can be affected by fluorescence, since fluorescing dyes emit fluorescence that has a greater intensity than the Raman signal (Molloy et al., 2014). Lepot, De Wael, Gason, and Gilbert (2008) suggested the use of confocal Raman spectroscopy with a green excitation laser to reduce such a problem. In addition, Microspectrophotometry (MSP) can be used to determine colour objectively. However, MSP has lower specificity than Raman spectroscopy, which means that if MSP cannot distinguish between two samples, it cannot be inferred that they are the same.

Wiggins and Holness (2005) reported the analysis of nylon/viscose samples using comparison microscopy, ultraviolet (UV) and visible (Vis) MSP and thin layer chromatography (TLC). UV and visible MSP and comparison microscopy were unable to detect the dye variation in different batches. Nevertheless, TLC showed bands with different colours for certain batches. The authors also highlighted that dye batch varia-

tion is important when interpreting fibre evidence, and that the usefulness of TLC cannot be disregarded.

In a case reported by Lepot, De Wael, Gason, and Gilbert (2008), a suspect's pants, containing a cotton and polyester blend, were analysed with MSP and Raman spectroscopy. MSP produced spectra with a slight difference for cotton and polyester fibres with indigo colourant. The Raman spectra of the two fibres confirmed the disparity of the dye structures due to the chemical environment of the fibres. Raman spectroscopy proved to be a powerful discriminating tool in forensic fibre examination. It can provide *in situ* analysis with high sensitivity. They recommended the use of both Raman spectroscopy and MSP.

Both of these approaches were also taken by De Wael, Baes, Lepot, and Gason (2011) in a case in which denim jeans containing cotton/elastane, cotton/elastane/polyester, and cotton/polyester were compared with target fibres of a suspect's trousers using optical microscopy, MSP-vis and Raman spectroscopy. They noticed that Raman spectroscopy was less discriminating but could confirm data obtained from MSP-vis, and identified the polymer as polyethylene terephthalate. The researchers recommended a combination of microscopy and MSP-vis in order to have higher discriminating power.

Coyle, Shaw and Stevens (2013) found that a combination of MSP-vis and comparison microscopy yielded much better discrimination for Hi-vis workwear that fluoresces, even for polyester blends. The fabrics could not be differentiated based on microscopic colour, fluorescence and Raman spectra. MSP contributed a little to the fibre discrimination. Examination with a comparison microscope was found to be more useful as it revealed morphological factors of fibres such as delustrant concentration and thickness. They noted that examples of this type of fabric were harder to distinguish from one another, because there was high consistency (of the above mentioned factors) between samples, which may be due to strict regulations. Workwear should also be examined with MSP in the ultraviolet region since the discriminating power of MSP was reported to be increased by 7% after including the ultraviolet region (Palmer, Hutchinson, Fryer, 2009). These authors also ascertained that the application of UV-vis MSP could even discriminate non-denim blue cotton fibres that were thought to have low evidential value.

2.3. Quantitative analysis

Chemometrics is often employed to achieve accurate near-infrared calibrations relating to broad

overtones and combination bands that are measured in Near-Infrared (NIR) spectroscopy (Rodgers, Beck, 2009). Ruckebusch, Orhan, Durand, Boubellouta, and Huvenne (2006) applied chemometric analysis to NIR results to calculate the fibre composition of cotton/polyester. A similar approach was carried out by Sohn, Himmelsbasch, Akin, and Barton II (2005) for linen/cotton blends. Sohn and co-workers discovered that scoured fabrics required a different calibration model. Rodgers and Beck (2009) also studied quantitative analysis specifically for dyed cotton/polyester blended specimens and found that this method was feasible for this purpose. They also noted that the matrix effect, such as the presence of delustering agents, weave or knit pattern and coloration method did contribute to the spectral differences in terms of absorbance and derivative intensity. They normalized the data to minimize the variations due to the non-uniform surface. These disparities may be useful during fibre comparison to screen out those samples that are inconsistent with the questioned fibres, bearing in mind that NIR is a rapid and non-destructive technique with minimal sample preparation.

Dissolution is the most common and also one of the oldest techniques (Czekalski, Patejuk-Duda, 2004). However, it serves no purpose in the identification of animal fibre blends because the fibres have the same chemical composition (Appleyard, 1976). However, for quantitative analysis, selective dissolution allows calculation of blend composition by dissolving the components in suitable solvents and weighing the remaining (insoluble) fibres. Nowadays, fewer studies are conducted using solubility testing since it is deemed as destructive, and harmful chemical products may be produced.

3. Critical review

A critical review of the analytical techniques discussed above is provided in Table 1. The benefits and drawbacks of each method are also included.

4. Conclusions

Fibre blends have to be examined using suitable instruments. There are plenty of analytical techniques available for the analysis of fibre blends. Some of the methods are more applicable to certain samples. The significance of less sophisticated tools such as TLC and microscopy should not be overlooked. At times, they can provide valuable information to investiga-

Table 1
Critical review of analytical techniques used for fibre blends

| Technique | Information that can be obtained | Pros | Cons | References |
|---|---|---|---|---|
| Optical microscopy | – Internal structure and other fibre morphologies such as molten ends | – Ability to identify fibres based on cross-section and longitudinal structure, especially for natural fibres – Non-destructive | – Inability to observe surface morphology – Inability to differentiate readily between synthetic fibres and less reliable for wool and specialty fibres | Wortmann & Wortmann (1992); Brinsko (2010); De Wael, et al. (2011); You, et al. (2011) |
| (a) Stereomicroscopy | – Physical characteristics such as colour and lustre | – Large field of view – No or minimal sample preparation | – Low magnification | Bell (2006) |
| (b) Polarized light microscopy | – Fibre type – Fibre morphologies – Optical properties | – Able to measure optical properties such as birefringence | – Inability to identify deeply pigmented or dyed fibres | Robertson & Grieve (1999); Tilstone, et al. (2006) |
| (c) Fluorescence microscopy | – Fluorescence activity of fibre | – Additional comparable attribute | – Inference based only on difference in fluorescence activity may not be accurate | Grieve (1990) |
| SEM | – Surface morphology | – High depth of field and resolution – Ability to differentiate between varieties of the same species as well as wool and specialty fibres | – Expensive and long analysis time – Results depend on processing stage and expertise – Further analysis is not possible – Inability to observe internal structure | Wortmann & Wortmann (1992); Kerkhoff, et al. (2009); Nayak, et al. (2012); Vineis, et al. (2014) |
| IR spectroscopy (depending on the technique used) | – Fibre type, especially for polymeric fibres | – Rapid and non-destructive – Minimal sample preparation | – Numerous peaks, including overlapping peaks, appear for fibre blends – Inability to exclude presence of fibre type that is not detected – Sensitive to water | Espinoza, et al. (2006); Rodgers & Beck (2009); Koyama, et al. (2013); Naftaly, et al. (2013); Patterson (2015) |
| DNA method | – Species of animal hair | – Ability to differentiate blends of luxury fibres that are hard to distinguish under microscope – More accurate than conventional microscope in quantitative analysis | – Can be affected by chemical processing which can damage DNA | Kerkhoff, et al. (2009); Fei, et al. (2013); Fei, et al. (2014) |
| Melting point (with hot-stage microscopy) | – Melting point | – Able to observe melting behaviour of all fibres consecutively | – Destructive | Fan (2005) |
| Density | – Density | – Able to quantify fibre content | – Needs to be conditioned under normal environmental conditions | Czekalski & Patejuk-Duda (2004) |
| Burning test | – Fibre type | – Able to detect mixture of cellulose and synthetic fibres – Simple | – Destructive | You, et al. (2011) |
| LC-MS | – Fibre type | – Able to analyse chemically-treated fibres | – Time-consuming | Vineis, et al. (2014); Ataku, et al. (2015) |
| Py-GC | – Fibre type | – Shows characteristic peaks for each fibre component | – Possesses variations for day-to-day analysis – Destructive | Perlstein (1983); Wampler (2007) |

| Technique | Information that can be obtained | Pros | Cons | References |
|-----------------------|---|---|--|---|
| XRF, XRD | – Fibre type | – Shows characteristic peaks for each fibre component | – Destructive | Abraham, et al. (2007); Sano & Suzuki (2009) |
| Solid state NMR | – Molecular structure | – Fewer overlapping peaks than IR spectroscopy – Non-destructive | – Cannot exclude presence of fibre type that has not been detected | Patterson (2015) |
| Raman spectroscopy | – Dye components | – Rapid and in-situ analysis with high sensitivity | – Unsuitable for fluorescing items – Better to complement with other instrument | Lepot, et al. (2010); De Wael, et al. (2011); Coyle, et al. (2013); Patterson (2015) |
| MSP | – Objective determination of colour | – Possesses high discriminating power when UV region is included | – Lower specificity than Raman spectroscopy – Can be affected by colour metamerism | Wiggins & Holness (2005); Lepot, et al. (2008); Palmer, et al. (2009); De Wael, et al. (2011) |
| TLC | – Dye components | – Ability to detect dye variation between batches – Cheap | – Requires mostly hazardous solvents – Time-consuming | Wiggins & Holness (2005) |
| Selective dissolution | – Fibre type – Weight percentage of fibre components | – Ability to quantify fibre contents | – Ability to identify animal fibre blends – Produces hazardous chemical products – Destructive | Appleyard (1976) |

tors. It is best to characterise a fibre mixture with more than one approach, beginning with the least destructive ones and proceeding to other methods that can provide the necessary information. Characterisation methods for fibre blends should not depend too much on analysis of single fibres, as fibre blends may have additional properties that can be studied. More studies focusing on fibre blends should be conducted so that fibre mixtures can be characterised more effectively, especially in casework samples.

Acknowledgements

Thanks are due to the Faculty of Science in Universiti Teknologi Malaysia for research facilities, the Royal Malaysian Police for collaboration, and the Ministry of Higher Education (Malaysia) for financial support via MyMaster scholarship to Tsuey Lynn Wong.

References

1. Abraham, J. T., Shukla, S. K., Singh, A. K. (2007). Application of X-ray diffraction techniques in forensic science. *Forensic Science Communications*, 9(2).
2. Appleyard, H. M. (1976). Fibre identification and analysis of fibre blends. *The Analyst*, 101, 593–600.
3. ASTM International, ASTM E 2228-10: *Standard Guide for Microscopical Examination of Textile Fibres*.
4. Ataku, H., Nishijima, K., Mori, A., Fujita, N., Sasaki, K. (2015). Differential identification and quantification of cashmere, sheep and yak fibers in textiles using liquid chromatograph/mass spectrometry. *Seni Gakkaishi*, 141–150.
5. Basch, A., Tepper, E. (1973). The analysis of polyester-wool mixtures by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 27(4), 268–270.
6. Bell, S. (2006). *Forensic chemistry*. New Jersey: Pearson Prentice Hall.
7. Brinsko, K. M. (2010). Optical characterization of some modern “eco-friendly” fibers. *Journal of Forensic Sciences*, 55(4), 915–923.
8. Coyle, T., Shaw, C., Stevens, L. (2013). The evidential value of fibers used in Hi-Vis workwear. *Journal of American Society of Trace Evidence Examiners*, 4(2), 2–16.
9. Cyniak, D., Czekalski, J., Jackowski, T. (2006). Influence of selected parameters of the spinning process on the state of mixing of fibres of a cotton/polyester-fibre blend yarn. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 14(4), 36–40.
10. Czekalski, J., Patejuk-Duda, A. (2004). Methods of determining the fibre content and evaluating the fibre blending in bicomponent cellulose blends. *Journal of Natural Fibers*, 1(2), 25–35.

11. Davis, R., El-Shafei, A., Hauser, P. (2011). Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend. *Surface & Coatings Technology*, 205, 4791–4797.
12. Deopura, B. L., Padaki, N. V. (2015). Synthetic textile fibres: Polyamide, polyester and aramid fibres. (In) R. Sinclair (ed.), *Textiles and fashion: Materials, design and technology*. Cambridge: Woodhead Publishing.
13. De Wael, K., Baes, C., Lepot, L., Gason, F. (2011). On the frequency of occurrence of a peculiar polyester fibre type found in blue denim textiles. *Science and Justice*, 51, 154–162.
14. Dozono, T., Ishizawa, H., Tokutake, S., Takei, Y., Miki, T. (2011). Basis examination for nondestructive qualitative analysis of textile by infrared absorption features. Paper presented at *SICE Annual Conference 2011*.
15. Espinoza, E., Przybyla, J., Cox, R. (2006). Analysis of fiber blends using horizontal attenuated reflection Fourier transform infrared and discriminant analysis. *Applied Spectroscopy*, 60, 386–391.
16. Fan, Q. (ed.). (2005). *Chemical testing of textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
17. Fei, J., Lu, W., Duan, J., Yang, J., Zhou, Z., Yu, J. (2013). Study on precision of a DNA analysis method for quantifying cashmere/wool mixture. *Advanced Materials Research*, 821/822, 243–247.
18. Fei, J., Yang, J., Zhou, H., Tang, M., Lu, W., Yan, A., Hou, Y., Zhang, S. (2014). A novel method for identifying shahtoosh. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 723–728.
19. Grieve, M. C. (1990). Fibres and their examination in forensic science. (In) A. Maehly, R. L. Williams (eds.), *Forensic science progress, vol. 4*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 41–125.
20. Ji, W., Bai, L., Ji, M., Yang, X. (2011). A method for quantifying mixed goat cashmere and sheep wool. *Forensic Science International*, 208, 139–142.
21. Kerkhoff, K., Cescutti, G., Kruse, L., Müssig, J. (2009). Development of a DNA-analytical method for the identification of animal hair fibers in textiles. *Textile Research Journal*, 79(1), 69–75.
22. Kim, Y., Kim, T., Choi, H-M. (2013). Qualitative identification of cashmere and yak fibers by protein fingerprint analysis using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 5563–5571.
23. Koyama, S., Morishima, M., Miyauchi, Y., Ishizawa, H. (2013). Non-destructive identification and mixture ratio analysis of cotton-polyester blended textile products by IR spectroscopy. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, 2(4), 153–160.
24. Lang, P. L., Katon, E. J., O'Keefe, J. F., Schiering, D. W. (1986). The identification of fibres by infrared and Raman microspectroscopy. *Microchemical Journal*, 34, 319–331.
25. Lepot, L., De Wael, K., Gason, F., Gilbert, B. (2008). Application of Raman spectroscopy to forensic cases. *Science and Justice*, 48, 109–117.
26. Luniak, B. (1953). *The identification of textile fibres: Qualitative and quantitative analysis of fibre blends*. London: Sir Isaac Pitman & Sons Ltd.
27. Mather, R. R., Wardman, R. H. (2011). *The chemistry of textile fibres*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
28. Molloy, J. F., Naftaly, M., Andreev, Y. M., Izaak, T. I., Lanskii, G. V., Svetlichnyi, V. A. (2014). Identification of textile fiber by IR and Raman spectroscopy. Paper presented at *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*.
29. Naftaly, M., Molloy, J. F., Lanskii, G. V., Kokh, K. A., Andreev, Y. M. (2013). Terahertz time-domain spectroscopy for textile identification. *Applied Optics*, 52, 4433–4437.
30. Nayak, R. K., Padhye, R., Fergusson, S., (2012). Identification of natural textile fibres. (In) M. K. Ryszard (ed.), *Handbook of natural fibres – Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
31. Palmer, R., Hutchinson, W., Fryer, V. (2009). The discrimination of (non-denim) blue cotton. *Science and Justice*, 49, 12–18.
32. Patterson, A. (2015). *Towards recycling of textile fibers: Separation and characterization of textile fibers and blends*. Master Thesis. Chalmers University of Technology.
33. Perlstein, P. (1983). Identification of fibres and fibre blends by pyrolysis gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 155, 173–181.
34. Robertson, J., Grieve, M. (eds.). (1999). *Forensic examination of fibres*. Boca Raton: CRC Press.
35. Rodgers, J., Beck, K. (2009). NIR characterization and measurement of the cotton content of dyed blend fabrics. *Textile Research Journal*, 79, 675–686.
36. Ruckebusch, C., Orhan, F., Durand, A., Boubellouta, T., Huvenne, J. P. (2006). Quantitative analysis of cotton-polyester textile blends from near-infrared spectra. *Applied Spectroscopy*, 60, 540–544.
37. Sano, T., Suzuki, S. (2009). Basic forensic identification of artificial leather for hit-and-run cases. *Forensic Science International*, 192, e27–e32.
38. Scientific Working Group for Materials Analysis (SWG-MAT). (2011). *SWG-MAT forensic fiber examination guidelines*.
39. Sengupta, S., Debnath, S. (2012). Studies on jute based blended yarns. *Indian Journal of Fibres & Textile Research*, 37, 217–223.
40. Sohn, M., Himmelsbasch, D. S., Akin, D. E., Barton II, F. E. (2005). Fourier transform near-infrared spectroscopy for determining content in linen/cotton blend products. *Textile Research Journal*, 75, 583–590.

41. Tilstone, W. J., Savage, K. A., Clark, L. A. (2006). *Encyclopaedia of forensic science: An encyclopedia of history, methods, and techniques*. California: ABC-CLIO.
42. Vineis, C., Tonetti, C., Paoletta, S., Pozzo, P., Sforza, S. (2014). A UPLC/ESI-MS method for identifying wool, cashmere and yak fibres. *Textile Research Journal*, 84, 953–958.
43. Wampler, T. P. (2007). Analytical pyrolysis: an overview. (In) T. P. Wampler (ed.), *Applied pyrolysis handbook* 11–13. Boca Raton: CRC Press.
44. Wiggins, K., Holness, J. A. (2005). A further study of dye batch variation in textile and carpet fibres. *Science and Justice*, 45, 93–96.
45. Wortmann, F. J., Wortmann, G. (1992). Quantitative fiber mixture analysis by scanning electron microscopy – part IV: assessment of light microscopy as an alternative for analyzing wool/specialty fiber blends. *Textile Research Journal*, 62, 423–431.
46. You, F., Hu, Y., Hu, S. (2011). Composition identification of typical decorative textiles in Tibetan historical buildings by burning test and projection microscope test. *Advanced Materials Research*, 143–144, 515–519.

Corresponding author

Tsuey Lynn Wong
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Universiti Teknologi
81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia
e-mail: tsueylynn@gmail.com, umikalthom@utm.my

FIZYKOCHEMICZNA ANALIZA WŁÓKIEN MIESZANYCH – PRZEGLĄD LITERATURY

1. Wstęp

Produkcja włókien mieszanych rozpoczęła się na początku lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia (Cyniak, Czekański, Jackowski, 2006). Od tego czasu różnego rodzaju włókna są mieszane ze sobą w celu uzyskania pożądaných cech wyrobu tekstylnego. Wyroby tekstylne wykonane z włókien mieszanych wytwarzane są na dwa sposoby (Espinoza, Przybyła, Cox, 2006, Mather, Wardman, 2011). W pierwszym przędza wykonywana jest z włókien różnego rodzaju, a w drugim przypadku różnego rodzaju włókna użyte są jako wątek i osnowa. To, jakie włókna są ze sobą mieszane, zależy od tego, czy spełniają kilka wymagań, włączając w to zgodność składu włókien, czaso- i kosztocłonność procesu produkcji oraz wygląd uzyskiwanego wyrobu tekstylnego (Deopura, Padaki, 2015). Pomimo że można wyprodukować tekstylia wykonane z włókien mieszanych, stosując kilka rodzajów włókien, to jednak w praktyce rzadko spotykana jest sytuacja, aby do produkcji takiego wyrobu zastosowano więcej niż ich dwa rodzaje (Sengupta, Deb-nath, 2012). Wśród wielu możliwych do wyprodukowania tekstyliów z włókien mieszanych najczęściej spotykanym materiałem do produkcji odzieży jest mieszanina bawełny i poliestru (Davis, El-Shafei, Hauser, 2011). Sprawia to, że włókna mieszane są często przedmiotem analiz fizykochemicznych w laboratoriach kryminalistycznych, ponieważ mogą być zabezpieczane zarówno na miejscu przestępstwa, jak też od osób podejrzanych.

Pomimo że analiza fizykochemiczna włókien dla potrzeb analiz kryminalistycznych jest powszechnie znana, to jednak ciągle problemem jest analiza włókien mieszanych (Espinoza, Przybyła, Cox, 2006). Wyroby tekstylne wykonane z włókien mieszanych powinny być analizowane na tyle uważnie, aby zapobiec potraktowaniu ich jako wyroby wykonane tylko z jednego rodzaju włókna (Espinoza, Przybyła, Cox, 2006). Dlatego też w przypadku podejrzenia, że wyrób tekstylny wykonany jest z różnych włókien, próbki do badań należy pobierać z różnych jego miejsc. Oczywiście częstym problemem jest fakt, że próbka dostępna do badań jest względnie mała (Appleyard, 1976). Ponadto w wielu krajach wymaga się, aby dokładny skład wyrobu tekstylnego był umieszczany na metkach. Jest to regulowane przez stosowne akty prawne, jak np. Textile Fiber Products Identification Act (TFPIA) w Stanach Zjednoczonych, Textile Products (Labelling and Fibre Composition Regulations) w Wielkiej Brytanii lub rozporządzenie Household Goods Labeling w Japonii. Niemniej jednak należy pamiętać o tym, że informacja na metce nieraz nie jest zgodna

z faktycznym składem wyrobu, co zaobserwowali np. De Wael, Baes, Lepot i Gason (2011). Taka sytuacja występuje szczególnie często w przypadku wyrobów wykonanych z wysokogatunkowych włókien, ponieważ są one nielegalnie mieszane z tańszymi włóknami. Dlatego szczególną wagę przykładają się do rozwijania metod analizy składu ilościowego wysokogatunkowych wyrobów tekstylnych, aby wspomóc stosowne urzędy w zapobieganiu oraz walce z ich fałszowaniem. Biegły sądowy podczas pobierania próbek, szczególnie w przypadku analizy porównawczej, powinien więc uwzględnić to, że taka sytuacja może się pojawić. Ponadto występują różnice pomiędzy proporcją włókien, które są przenoszone w trakcie kontaktu, zabezpieczania i ujawniania, a składem procentowym wyrobu tekstylnego podanego na metce. Podczas analizy porównawczej powinno uwzględniać się również to, że włókna użyte do produkcji włókien mieszanych mogą również zawierać różne barwniki. Metody analizy włókien mieszanych na ogół wymagają, aby przed wykonaniem badań porównawczych mechanicznie je rozdzielić na pojedyncze włókna. Preferowane są jednak metody, które mogą być stosowane do analizy wyrobu tekstylnego bez wydzielania pojedynczych włókien, ponieważ pozwalają one zaoszczędzić czas.

2. Techniki analityczne

2.1 Analiza włókien

Do badania włókien wykorzystywane są różnego rodzaju metody analityczne i można je ogólnie podzielić na służące identyfikacji rodzaju włókien, zastosowanych barwników oraz określeniu składu procentowego wyrobu tekstylnego. To, jak szczegółowo należy analizować materiał tekstylny lub włókno, zależy od tego, co jest celem analizy. W przypadku analizy wykonywanej w laboratoriach kryminalistycznych celem jest ustalenie pochodzenia analizowanego włókna, a w przypadku, gdy analiza wykonywana jest dla potrzeb przemysłu, to jej celem będzie kontrola jakości uzyskiwanych wyrobów. Podczas wykonywania analiz dla potrzeb kryminalistycznych preferuje się, aby zastosowane metody były nieniszczące, ponieważ analizowane próbki są dostępne w małych ilościach, a ponadto powinny być również dostępne do ponownych badań, o ile zajdzie taka konieczność.

Analiza włókien dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości i organów ścigania związana jest z rozwiązaniem problemu ich identyfikacji i/lub problemem porównawczym (Grieve, 1990). W celu rozwiązania tych problemów,

włókna poddaje się analizie, stosując różnego rodzaju techniki, m.in. analizę mikroskopową, spektroskopię w podczerwieni oraz analizę własności fizycznych i biologicznych włókien.

2.2.1 Mikroskopia

Metody mikroskopowe są powszechnie stosowane w analizie wyrobów tekstylnych wykonanych z różnego rodzaju włókien (Robertson, Grieve, 1999). Ten rodzaj analizy jest wykonywany najczęściej w pierwszej kolejności (Bell, 2006). Podobnie jak badania rozpuszczalności, badania mikroskopowe pozwalają rozróżnić włókna. Włókna pochodzenia zwierzęcego mogą być odróżnione podczas analizy mikroskopowej od włókien pochodzenia naturalnego, ponieważ mają różne widoki wzdłużne. Oba rodzaje włókien są odróżnialne od włókien syntetycznych, które mają gładkie powierzchnie, gdy obserwuje się widoki wzdłużne (Appleyard, 1976; Luniak, 1953).

W badaniach porównawczych analiza włókien powinna być przeprowadzona przynajmniej z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego, porównawczego i polaryzacyjnego (PLM; SWGMAT, 2011). Analiza z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego jest rekomendowana jako ta, która powinna zostać wykonana w pierwszej kolejności (ASTM International, 2010). Metoda polega na obserwacji cech fizycznych włókna, takich jak kolor i połysk. Jest wówczas możliwe ustalenie, czy mamy do czynienia z próbką, w której występują różnego rodzaju włókna, szczególnie w przypadku, gdy różnią się one barwą. Natomiast analiza z wykorzystaniem mikroskopu porównawczego uważana jest za metodę najbardziej dyskryminującą (Tilstone, Savage, Clark, 2006), ponieważ umożliwia jednoczesne porównanie analizowanych próbek. Stosując tę metodę, włókna mieszane mogą być porównane bezpośrednio bez konieczności ich rozdzielania na odrębne próbki. Wiele włókien syntetycznych wykazuje dwójłomność, która może być wykorzystana podczas analizy z wykorzystaniem PLM. Niemniej jednak silnie zabarwione włókna (duża zawartość barwników lub pigmentów) nie mogą być poddane tej analizie, ponieważ nie są one transparentne (Robertson, Grieve, 1999). Z innej jednak strony mikroskop fluorescencyjny dostarcza informacji o tym, czy włókno ma właściwości fluorescencyjne, czy też nie. Grieve (1990) zauważył jednak, że wnioskując o wspólnym pochodzeniu włókien na podstawie analizy z wykorzystaniem mikroskopu fluorescencyjnego, należy uwzględnić fakt, że na wyniki analizy mają wpływ takie czynniki, jak ten, czy wyrób był prany lub czy był wystawiony na działanie światła słonecznego.

You, Hu i Hu (2011) zastosowali analizę mikroskopową do identyfikacji włókien ozdobnych tkanin produkowanych w Tybecie. Identyfikacja opierała się na analizie ich przekrojów poprzecznych oraz powierzchni widoków wzdłużnych. W przypadku kilku wyrobów tek-

stylnych wątek i osnowa wykonane były z różnego rodzaju włókien. Mikroskop transmisyjny był zastosowany również przez Brinsko (2010) do obserwacji przekrojów poprzecznych wyrobów tekstylnych wykonanych ze składników chitynowych i bawełny oraz w celu wyodrębnienia składników chitynowych do dalszej analizy. Należy podkreślić, że w przypadku, gdy zaobserwujemy różnice między porównywanymi przekrojami poprzecznymi, nie stanowi to informacji, która kategorycznie pozwala stwierdzić, że mamy do czynienia z różnego rodzaju włóknami.

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) jest jednym z narzędzi stosowanych powszechnie w analizie wyrobów tekstylnych wykonanych z wysokogatunkowych włókien pochodzenia zwierzęcego. Włókna są materiałem nieprzewodzącym i dlatego w celu analizy z wykorzystaniem SEM konieczne jest napylenie ich warstwą złota. Analiza z wykorzystaniem SEM pozwala uzyskać obraz, na którym można zaobserwować, dzięki możliwości uzyskania wysokiej rozdzielczości i głębi obrazu, charakterystyczne cechy na powierzchni analizowanych włókien (Nayak, Padhye, Fergusson, 2012). Dlatego też ten rodzaj analizy dostarcza zdecydowanie bardziej wiarygodnych wyników niż mikroskopia w świetle widzialnym, szczególnie w przypadku analizy mieszanin wełny i włókien specjalnych (Wortmann F. J., Wortmann G., 1992). Analiza taka pozwala również rozróżnić włókna zwierzęce pochodzące z różnych ras tego samego gatunku (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). Niemniej jednak w przypadku włókna poddanego napyłaniu nie jest możliwe, aby wykorzystać go do dalszej analizy, tj. analizy jego struktury wewnętrznej, jak też analizy z wykorzystaniem innych metod (Nayak, Padhye, Fergusson, 2012). Oprócz tego rezultaty otrzymane przy użyciu SEM zależą od wiedzy osoby wykonującej analizę i stopnia przetworzenia włókna (Kerkhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009; Vineis, Tonetti, Paoletta, Pozzo, Sforza, 2014). Analiza ilościowa składu włókien mieszanych na podstawie badań mikroskopowych jest mało efektywna szczególnie w przypadku analizy włókien pochodzenia zwierzęcego, ponieważ zależy ona od tego, czy osoba wykonująca badanie jest w stanie rozróżnić ich rodzaje, opierając się wyłącznie na wynikach obserwacji mikroskopowej.

2.1.2 Spektroskopia w podczerwieni

Część metod wykorzystywanych w analizie włókien mieszanych nie wymaga, aby włókna je tworzące były mechanicznie oddzielone. Jedną z takich metod jest fuorierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR). Absorpcja promieniowania przez cząsteczki powoduje zmianę ich momentu dipolowego, co jest widoczne na widmie w postaci odpowiednich pasm. Najczęściej zakres średniej podczerwieni jest wykorzystywany do określenia składu włókien.

Niemniej jednak w przypadku analizy włókien mieszanych uzyskujemy widmo z wieloma nakładającymi się pasmami, co utrudnia identyfikację poszczególnych składników mieszaniny. Spektroskopia w podczerwieni na ogół nie pozwala zidentyfikować barwników (Lepot, De Wael, Gason, Gilbert, 2008). Powoduje to utratę części informacji, która mogłaby się przyczynić do rozróżnienia próbek pochodzących z różnych źródeł.

Po raz pierwszy wykorzystanie ATR-FTIR do analizy włókien opisane zostało w pracy Basch i Tepper (1973). Lang, Katon, O'Keefe i Schiering (1986) sugerowali, aby wykonywać niezależną analizę włókien pobranych z przędzy zamiast obliczać stosunek niepokrywających się pasm na widmach uzyskanych podczas analizy próbki w różnych jej miejscach, jak to wcześniej robiono. Espinoza, Przybyła, Cox (2006) wykorzystali spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni i wyekstrahowali widmo referencyjne z głównymi składnikami, na podstawie którego określili skład włókien tworzących przędzę. Ponadto zastosowanie spektroskopii w podczerwieni wspartej interpretacją danych z użyciem metody Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA) pozwoliło na identyfikację rodzajów włókien tworzących wyrób tekstylny (Dozono, Ishizawa, Tokutake, Takei, Miki, 2011). Koyama, Morishima, Miyauchi i Ishizawa (2013) zastosowali do interpretacji widm w podczerwieni uzyskanych dla różnych mieszanin typu bawełna/poliester metodę regresji częściowych najmniejszych kwadratów (Partial Least Squares Regression; PLSR). Pozwoliło to na określenie ich składów. Wspomniane badania wykazały, że zastosowanie odpowiednich metod interpretacji widm w podczerwieni pozwala na uzyskanie użytecznej informacji bez konieczności ulepszania aparatury.

Zarówno bliska, średnia jak i daleka podczerwień oraz spektroskopia terahercowa (THz) oparte są na pomiarze promieniowania odbitego. Naftaly, Molloy, Lanskii, Kokh i Andreev (2013) mierzyli natomiast transmitancję i rozproszenie zamiast stałej dielektrycznej, która jest standardowo mierzona w spektroskopii THz i na której wartość ma wpływ grubość włókna. W tych badaniach próbki wykonane z włókien mieszanych dostarczały różnych widm transmisyjnych. Stwierdzono również, że konstrukcja wyrobu tekstylnego ma wpływ na uzyskiwane widma. Molloy i in. (2014) zastosowali spektroskopię THz oraz analizę w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni, jak też spektroskopię Ramana. Zasugerowali, że dane uzyskane ze spektroskopii THz i skaningowej kalorymetrii różnicowej w połączeniu z danymi z innych metod spektroskopowych pozwalają na skuteczną identyfikację włókien mieszanych.

2.1.3 Analiza cech biologicznych i fizycznych

Analiza kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA) zyskała popularność ze względu na jej dużą specyficzność.

Podobnie do analizy SEM, na jej wyniki ma wpływ to, czy na włókno działano odczynnikami chemicznymi, które mogły doprowadzić do degradacji DNA (Kerckhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). Fei i in. (2013) wykazali natomiast, że działanie odczynnikami chemicznymi na włókna ma mniejszy wpływ na DNA niż na kutykulę, co jest obserwowane pod mikroskopem. Donoszą oni również o tym, że ilościowa analiza składu wyrobu tekstylnego na podstawie wyników analizy DNA jest bardziej precyzyjna i dokładna niż wyniki uzyskane po zastosowaniu metod mikroskopowych. Ponadto mieszaniny włókien wysokogatunkowych, jak sierść jaka, kaszmir i wełna, można rozróżnić tą techniką, co nie jest możliwe z wykorzystaniem metod mikroskopowych (Kerckhoff, Cescutti, Kruse, Müssig, 2009). Metoda oparta na reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR) była z powodzeniem wykorzystana do identyfikacji i analizy ilościowej składu mieszaniny kaszmiru i wełny (Ji, Bai, Ji, Yang, 2011). Analiza z wykorzystaniem PCR okazała się bardziej użyteczna niż analiza z zastosowaniem analizy mikroskopowej w przypadku rozróżniania mieszaniny włókien kaszmirowych i szatusz, tj. wełny z antylopy tybetańskiej (sierści antylopy cziru; Fei i in., 2014). W tym przypadku metody mikroskopowe nie pozwoliły bowiem na rozróżnienie włókien.

Oprócz analizy cech biologicznych również własności fizyczne, jak gęstość lub punkt mięknięcia, mogą pomóc w identyfikacji rodzaju włókna. Sposób topienia się różnego rodzaju włókien da się określić podczas obserwacji z wykorzystaniem mikroskopu wyposażonego w stolik grzewczy (Fan, 2005). Czekalski i Patejuk-Duda (2004) ustalili natomiast, że można określić stosunek, w jakim zmieszane są bawełna i len, opierając się na informacji o wilgotności i gęstości analizowanej próbki. W przypadku takiej analizy wymagane jest, aby próbki przed jej wykonaniem były kondycjonowane w warunkach otoczenia. You, Hu Y., Hu S. (2011) wykonywali natomiast testy spaleniowe w celu identyfikacji mieszanin włókien innych niż te, które mogą być rozróżnione dzięki zastosowaniu metod mikroskopowych (patrz rozdział 2.1.1). Test spaleniowy umożliwił ustalenie, że analizowana próbka to mieszanina celulozy i włókien syntetycznych.

2.1.4 Inne techniki

Jak wspomniano wcześniej, na wynik analizy DNA ma wpływ to, czy wcześniej potraktowano włókno związkami chemicznymi. Dlatego też do badania włókien można wykorzystać również inne metody analityczne, takie jak np. chromatografia cieczowa z detekcją mas (LC-MS). Mieszanina kaszmiru i wełny owczej analizowano z wykorzystaniem LC-MS. Na podstawie wyników analizy ustalono, jakie peptydy występują w tych próbkach, co pozwoliło na ich identyfikację (Ataku, Nishijima, Mori, Fujita, Sasaki, 2015). Ultrasprawa chroma-

tografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas, gdy jako metodę jonizacji zastosowano elektrorozpylanie (UPLC/ESI-MS), została uznana za technikę umożliwiającą rozróżnianie i analizę ilościową składu wyrobu tekstylnego złożonego z trzech bardzo podobnych włókien, tj. wełny, kaszmiru i sierści jaka (Vineis, Tonetti, Paoella, Pozzo, Sforza, 2014). Włókna jaka nie były rozróżnialne od dwóch pozostałych włókien przy analizach z wykorzystaniem SEM. Natomiast włókna kaszmirowe i jaka zostały rozróżnione na podstawie badania ich składu proteinowego przy użyciu spektrometru mas z analizatorem czasu przelotu, gdy próbkę poddano desorpcji laserowej z wykorzystaniem matrycy (MALDI-TOF; Kim Y., Kim T., Choi, 2013). Wydaje się, że powinno być możliwe wykonanie analiz włókien poddanych obróbce chemicznej w celu ustalenia, w której fabryce zostały one wyprodukowane, ponieważ nie wszystkie włókna są wykonywane przy użyciu tych samych związków chemicznych. W tym celu mogą być stosowane zarówno obecne metody analizy, jak też należy poszukiwać innych metod ich badań.

Istnieje kilka technik analitycznych, jako rezultat których obserwuje się piki charakterystyczne dla danego rodzaju włókna wykorzystanego do produkcji wyrobu włókienniczego. Jednym z nich jest chromatografia gazowa z użyciem reaktora pirolitycznego (Py-GC). Skład mieszaniny włókien, w tym mieszanin wełna/poliester i bawełna/poliester był określony na podstawie pików widocznych na uzyskanych chromatogramach (Perlstein, 1983). Jednoczesna piroliza polimerów zawartych w mieszaninie powoduje, że na chromatogramie występują piki związane z czystymi składnikami charakterystycznymi dla poszczególnych typów włókien, jak też pochodzące od innych związków powstających podczas procesu pirolizy. Niemniej jednak piki charakterystyczne dla poszczególnych typów włókien są ciągle widoczne (Wampler, 2007). Na widmie uzyskanym metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) również widoczne są piki charakterystyczne dla poszczególnych rodzajów włókien wchodzących w skład mieszaniny. Abraham, Shukla, Singh (2007) opisali przypadek, w którym dyfraktogram uzyskany dla mieszaniny wełna/poliester był porównywany z włóknami zabezpieczonymi na miejscu zdarzenia. Ustalono, że są one różne, ponieważ włókno znalezione na miejscu zdarzenia było włóknem poliestrowym. Spektroskopia fluorescencji promieniowania rentgenowskiego (XRF) pozwalała również na rozróżnienie próbek włókien mieszanych. Zastosowanie tej techniki umożliwiło rozróżnienie próbek czarnej sztucznej skóry na podstawie różnic ich składu pierwiastkowego (Sano, Suzuki, 2009). W tym przypadku analiza wykonana z wykorzystaniem mikrospektrofotometru (MSP) nie umożliwiła rozróżnienia próbek. Patterson (2015) opisał zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego próbek ciał stałych (NMR) do określenia składu włókien

mieszanych. Na podstawie analizy uzyskanych widm można określić chemiczną strukturę związków obecnych w próbce. Widmo takie ma w mniejszym stopniu nakładające się piki, niż jest to obserwowane w przypadku użycia w badaniach spektrometrii w podczerwieni. Dlatego też metoda NMR może w lepszym stopniu przyczynić się do określenia składu wyrobu tekstylnego niż spektroskopia w podczerwieni.

2.2 Analiza barwników

Oprócz analizy identyfikacyjnej włókien, również skład barwnikowy może być przedmiotem analizy. Spektroskopia Ramana oferuje analizę *in-situ* barwników. W spektroskopii Ramana analizowane jest rozpraszanie promieniowania, które można obserwować w przypadku, gdy występuje wibracja wzbudzonych cząsteczek związana ze zmianą ich polaryzowalności. Widmo Ramana może zostać zaburzone przez efekt fluorescencji związany z tym, że intensywność fluorescencji emitowanej przez inne składniki próbki jest większa niż intensywność sygnału ramanowskiego związanego z obecnością barwnika w próbce (Molloy i in., 2014). Lepot, De Wael, Gason i Gilbert (2008) sugerują zastosowanie konfokalnej spektroskopii Ramana z użyciem zielonego lasera jako źródła wzbudzenia w celu rozwiązania tego problemu. Również mikrospektrofotometria (MSP) może być użyta do określenia, w sposób obiektywny, barwy analizowanej próbki. Niemniej jednak MSP ma mniejszą specyficzność niż spektroskopia Ramana, co oznacza, że w przypadku stwierdzenia zgodnych widm MSP między porównywanymi próbkami nie można stwierdzić, że ich barwa została uzyskana z wykorzystaniem tego samego barwnika/barwników.

Wiggins i Holness (2005) opisali analizę próbek mieszaniny nylonu i wiskozy z zastosowaniem mikroskopu porównawczego, metody MSP zarówno w zakresie widzialnym (VIS), jak i nadfiolecie (UV) oraz z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Wyniki uzyskane metodą MSP-UV/VIS oraz przy użyciu mikroskopu porównawczego nie wykazały różnic w składzie próbek pobranych z różnych partii produkcyjnych. Natomiast analiza TLC wykazała różnice w składzie barwników pomiędzy poszczególnymi partiami produkcyjnymi. Autorzy stwierdzili, że informacja, iż występują różnice składu barwników pomiędzy partiami produkcyjnymi, powinna być uwzględniana podczas interpretacji wyników uzyskanych za pomocą techniki TLC.

Lepot, De Wael, Gason i Gilbert (2008) opisują przypadek analizy włókien pobranych ze spodni podejrzanego, które były wykonane z tkaniny będącej mieszaniną bawełny i poliestru. Badania wykonano z zastosowaniem techniki MSP i spektroskopii Ramana. Widma MSP wykazywały tylko małą różnicę między widmami barwnika indygo uzyskanymi dla włókien bawełnianych i polie-

strowych. Widma Ramana otrzymane dla tych włókien potwierdziły różnice w składzie chemicznym barwników wykorzystanych do uzyskania tej samej barwy włókien. Wykazano, że spektroskopia Ramana jest bardzo użytecznym narzędziem do rozróżniania włókien dla potrzeb badań kryminalistycznych oraz że możliwa jest do przeprowadzenia odpowiednio czuła analiza *in situ*. Autorzy stwierdzili również, że obie techniki powinny być stosowane do analizy włókien barwnych.

Technika ta została również użyta w badaniach porównawczych, w których analizowano próbki włókien pobranych z džinsowych spodni zabezpieczonych od podejrzanego, a które wykonano z mieszanki bawełny i elastanu, bawełny, elastanu i poliestru oraz z bawełny i poliestru (De Wael, Baes, Lepot, i Gason, 2011). W badaniach tych wykorzystano spektroskopię optyczną, MSP-VIS i spektroskopię Ramana. Stwierdzono, że spektroskopia Ramana miała mniejszą siłę dyskryminującą, ale potwierdziła wyniki uzyskane za pomocą metody MSP-VIS oraz umożliwiła zidentyfikowanie polimeru, którym był politereftalan etylenu. Autorzy stwierdzili również, w przypadku analizy porównawczej, że w celu uzyskania odpowiedniej siły dyskryminacyjnej stosowanej procedury należy wykorzystać kombinację metod mikroskopowych i MSP-VIS.

Coyle, Shaw i Stevens (2013) stwierdzili, że kombinacja metody MSP-VIS i obserwacji z zastosowaniem mikroskopu porównawczego daje możliwość rozróżnienia włókien używanych do produkcji odzieży ochronnej, która fluoryzuje, również w przypadku występowania w mieszaninie ich z poliestrem. Włókna te nie były rozróżnialne na podstawie wyników analizy barwy z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, mikroskopu fluorescencyjnego oraz widm uzyskanych spektroskopią Ramana. Zastosowanie MSP umożliwiło natomiast identyfikację tych włókien. Badania z wykorzystaniem mikroskopu porównawczego pozwoliły na analizę cech morfologicznych, takich jak połysk i grubość. Stwierdzili oni, że ten rodzaj włókien był szczególnie trudny do rozróżnienia, ponieważ występowała duża zgodność wspomnianych wyżej cech w porównywanych próbkach. Tłumaczono to restrykcyjnymi wymogami stosowanymi przy ich produkcji. Stwierdzili również, że analiza z wykorzystaniem MSP powinna być również prowadzona w zakresie UV, bo to pozwoli na wzrost siły dyskryminacyjnej stosowanej procedury o 7% (Palmer, Hutchinson, Fryer, 2009). Autorzy ci stwierdzili również, że zastosowanie MSP w zakresie UV-VIS może przyczynić się do rozróżnienia niebieskich włókien bawełnianych (innych niż džinsowe), których wartość dowodowa jest uważana za małą.

2.3. Analiza składu włókien mieszanych

Interpretacja widm uzyskanych w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), w której mierzy się sygnał od nadtonów i pasm kombinowanych, wspierana jest na ogół poprzez zastosowanie metod chemometrycznych (Rodgers, Beck, 2009). Ruckebusch, Orhan, Durand, Boubellouta i Huvenne (2006) zastosowali analizę chemometryczną do interpretacji widm NIR w celu określenia składu wyrobu tekstylnego będącego mieszaniną bawełny i poliestru. Podobnie postępowali Sohn, Himmelsbasch, Akin i Barton II (2005) w analizie mieszanki lnu i bawełny. Stwierdzili oni, że różne modele kalibracyjne do określania ich składu powinny być użyte dla pranych i niepranych tkanin. Rodgers i Beck (2009) badali możliwość określania składu barwionych mieszanin bawełniano-poliestrowych. Uznali, że jest to możliwe przy zastosowaniu metod chemometrycznych oraz wykazali, że na uzyskiwane wyniki nie ma wpływu np. obecność środków matujących, fakt, czy jest to tkanina czy dzianina, jak też to, jaką metodą ją barwiono, zarówno gdy widma były rejestrowane jako widma absorpcyjne czy też analizowano je w formie pierwszych pochodnych. W celu zminimalizowania wpływu zmienności związanej z nierówną powierzchnią analizowanych próbek poddawali oni widma normalizacji. Badania te dowiodły, że spektroskopia NIR może być użyteczną techniką do wstępnego rozróżnienia próbek włókien, szczególnie, że analiza tą metodą jest szybka i wymaga w niewielkim stopniu odpowiedniego przygotowania próbki do analizy.

Rozpuszczanie jest jedną z najstarszych, ale wciąż stosowanych technik (Czekalski, Patejuk-Duda, 2004) identyfikacji włókien. Niemniej jednak nie jest możliwa przy zastosowaniu tej metody identyfikacja włókien pochodzenia zwierzęcego, ponieważ mają one ten sam skład chemiczny (Appleyard, 1976). Natomiast możliwe jest jej użycie w celu określenia składu mieszanki włókien. Wówczas rozpuszcza się próbkę w odpowiedniej mieszance i określa masę nierozpuszczonych włókien. Obecnie nieliczne są publikacje, w których opisuje się badania z zastosowaniem tej techniki, głównie ze względu na to, że jest ona niszcząca i wymaga stosowania szkodliwych dla zdrowia rozpuszczalników.

3. Porównanie metod

W tabeli 1 przedstawiono porównanie metod analizy włókien mieszanych, które opisano w rozdziale 2, uwzględniając przy tym zarówno ich pozytywne, jak i negatywne cechy.

4. Wnioski

Wyroby tekstylne wykonane z włókien mieszanych powinny być badane z wykorzystaniem stosownych metod analitycznych. Istnieje wiele takich metod. Część z nich ma zastosowanie tylko do wybranych mieszanin włókien. Należy podkreślić, że względnie mało skomplikowane techniki analizy, jak TLC czy metody mikroskopowe, nie powinny być pomijane, ponieważ w niektórych przypadkach dostarczają one cennych informacji o badanych próbkach. Wskazane jest prowadzenie analizy w taki sposób, aby najpierw stosować metody nieniszczące, a następnie przejść do innych metod, które pomimo iż są niszczące, mogą dostarczyć użytecznych informacji. Ocena przydatności metody stosowanej w analizie włókien mieszanych nie powinna zależeć wyłącznie od wyników uzyskiwanych podczas analizy włókien reprezentujących poszczególne ich rodzaje, których użyto do wyrobu włókna mieszanego. Włókna mieszane mogą bowiem posiadać dodatkowe cechy, jakich nie mają poszczególne rodzaje włókien, z których tkanina się składa.

Podziękowania

Autorzy dziękują Wydziałowi Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Technologicznego (Universiti Teknologi) w Malezji za możliwość prowadzenia badań, Królewskiej Policji Malezyjskiej za współpracę oraz Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego (Malezja) za wsparcie finansowe w ramach stypendium przyznanego Tsuey Lynn Wong.