



Tommi Möykkynen

Pyrolyysi-kaasukromatografian käyttö maalien tunnistamisessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

31.1.2025

Tiivistelmä

Tekijä:	Tommi Möykkynen
Otsikko:	Pyrolyysi-kaasukromatografian käyttö maalien tunnistamisessa
Sivumäärä:	25 sivua + 4 liitettä
Aika:	31.1.2025
Tutkinto:	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat:	lehtori Miika Kuivikko rikoskemisti Antti Korpi

Rikosteknisen laboratorion maalihiukkasnäytteiden vertailututkimus on suoritettu perinteisesti mikroskooppisin ja spektroskooppisin menetelmin. Mikroskoopilla tutkitaan näytteen väriä ja tiettyjä valon aikaansaamia vaikutuksia, kuten polarisaatiota ja fluoresenssia. Spektroskooppisissa analyyseissä taas tutkitaan näytemolekyylien kemiallisten liitosten ja valon välisiä energiansiirtovuorovaikutuksia, mikä antaa tietoa molekyylin kemiallisesta rakenteesta ja tuottaa spektrin, jota voidaan käyttää näytemateriaalin vertailututkimuksessa. Menetelmät ovat kuitenkin osoittautuneet riittämättömiksi joidenkin maalityyppien luotettavaan tunnistukseen, joten lisäanalyysimenetelmien, kuten kaasukromatografian, käyttöönotolle on selvä tarve. Pyrolyysi-kaasukromatografia hajottaa orgaanisen polymeerisen materiaalin rakenteen lukuisiksi pienemmiksi yhdisteiksi, mikä tuottaa materiaalille yksilöllisen hajoamistuotekirjon, jota voidaan käyttää materiaalien vertailututkimuksessa.

Tässä opinnäytetyössä suoritettiin perinteisin tutkimusmenetelmin haasteellisiksi osoittautuneiden maalinäytetyyppien validointi pyrolyysi-kaasukromatografialaitteistolla. Näytevalikoima sisälsi akrylaatti-, auto-, spray- ja työkalumaaleja, jotka olivat peräisin rikosteknisen laboratorion maalinäytekokoelmasta. Analyysin tuottamia kromatogrammikäyriä vertailtiin toisiinsa visuaalisesti tarkastellen piikkien ajallista esiintyvyyttä ja niiden suhteellisia kokoja. Menetelmällä kyettiin erottamaan kaikki analysoidut maalinäytteet toisistaan. Validoinnin tulosten perusteella kromatografinen analyysi otetaan viralliseksi menetelmäksi maalien vertailututkimuksessa rikosteknisessä laboratoriossa.

Avainsanat: kaasukromatografia, pyrolyysi, FTIR, Raman, maalitutkimus, forensiikka

Abstract

Author: Tommi Möykkynen
Title: The Pyrolysis-Gas Chromatogram in the Identification of Paint Samples
Number of Pages: 25 pages + 4 appendices
Date: 31 January 2025

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Instructors: Miika Kuivikko, Senior lecturer
Antti Korpi, Forensic chemist

Finnish forensic laboratory uses microscopic and spectroscopic analysis to investigate small paint particles. In microscopic analysis, the colour and some other light related phenomena like polarization and fluorescence, are investigated. In spectroscopy, the energy transferring interactions of light and the chemical bonds are analysed, which provides information of the structure of the sample and produces a spectrum which can be used to identify the sample. However, these methods do not produce enough identifiable information on certain types of paints. Therefore, an additional research method, like gas chromatography, is needed to reliably conduct these types of studies. Pyrolysis-gas chromatography breaks up the polymeric material to small molecules, producing an array of brake down products that can be used to identify the material.

In this thesis work, a validation was performed to paint samples, shown to be inadequately identified with microscopic and spectroscopic methods, using pyrolysis gas chromatography. The selection of paint samples in this work included acrylate, car, spray and tool paints. The visual analysis of the resulting chromatograms concentrated on the retention time of the peaks and their relative size.

Gas chromatography method proved to be suitable method for paint particle analysis as all the analysed paints had a distinctive array of brake down products. As a result of the validation, gas chromatographic method of paint sample analysis will be taken in use in forensic laboratory.

Keywords: gas chromatography, pyrolysis, FTIR, Raman, paint analysis, forensic

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Maalien rikostekninen tutkimus	2
2.1	Maali materiaalina	2
2.2	Maalin tutkimusprosessi RTL:ssä	2
2.3	Ongelmalliset maalinäytteet	3
2.4	Analyysimenetelmät	4
2.4.1	Pyrolyysi	4
2.4.2	Kaasukromatografia	5
2.4.3	FTIR-spektroskopia	8
2.4.4	Raman-spektroskopia	10
2.5	Validointi	10
3	Materiaalit ja menetelmät	11
3.1	Validointiin sisältyvät maalinäytteet	11
3.1.1	Näytteiden valmistus	11
3.2	Analyysilaitteistot	12
3.3	Tulosten analyysi	12
4	Tulokset	13
4.1	Spektroskopia	13
4.2	PyGC/MS	15
4.3	Toistokokeet	20
5	Yhteenveto	23
	Lähteet	25

Liitteet

Liite 1: Lista tutkittavista maaleista

Liite 2: Analyysiparametrit

Liite 3: Esimerkkejä huonoista FTIR analyyseistä

Liite 4: Toistokokeiden retentioaikojen tilastollinen testi

Lyhenteet

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance, heikentynyt kokonaisheijastus.</i> FTIR-tekniikka, jossa signaali heijastuu näytteen pinnalta.
FTIR:	<i>Fourier transformation infrared spectroscopy.</i> Spektroskooppinen menetelmä, jossa mitataan infrapunasäteilyn absorptiota näytemolekyyliin. Menetelmän avulla saadaan tietoa molekyylin rakenteesta. Menetelmän nimessä oleva Fourier transformation viittaa matemaattiseen prosessiin, jonka avulla raakadatasta saadaan esille varsinainen spektri.
GC	<i>Gas chromatography, kaasukromatografia.</i> Kemiallisten aineiden analyttinen menetelmä, joka erottelee toisistaan kolonnin (esim. pitkä pooliton lasikapillaari) avulla käyttäen yhdisteiden kuljettimena kaasua.
IR	<i>Infrared, infrapuna.</i> Näkyvää valoa aallonpituudeltaan pitempää sähkömagneettista säteilyä, lämpösäteilyä. Infrapunasäteily kattaa aallonpituusalueen 0,75 – 1 000 μm , ja se jaetaan lähi- (0,75 - 2,5 μm), keski- (2,5 - 500 μm) ja kauko- (500 – 1 000 μm) IR-alueisiin. Tässä työssä oleellisin alue on keski-IR-alue, jolla FTIR- ja Raman-spektroskoopit toimivat. Keski-IR-alue on aaltolukuina ilmaistuna 500 - 4000 cm^{-1} .
KRP	<i>Keskusrikospoliisi</i>
m/z	<i>Massa/varaussuhde.</i> Massaspektrometriassa käytettävä yksikkö, joka kuvaa molekyylin kokoa ja on massaspektreissä vaaka-akselilla. Yksikkö lasketaan jakamalla molekyylin massa Daltonina varauksella.

- pyGC/MS *Pyrolyysi-kaasukromatografia/massaspektrometria*. Menetelmä, jossa kaasukromatografia-laitteistossa on monitoimi-injektori, jonka lämpötilan voi nostaa nopeasti 500 °C:aan, aikaansaaden näyttemateriaalin pyrolyysin eli näytteen pilkkoutumisen pienemmiksi molekyyleiksi. Laitteiston detektorina toimii massaspektrometri.
- RTL *Rikostekninen laboratorio*
- SIM *Selected ion monitoring, valittujen ionien mitta*us. Massaspektrometrin (mm. kvadrupoli-tyyppinen) toimintatila, jossa keskitytään detektoimaan vain tiettyjä yksittäisiä m/z-lukuja, joiden tiedetään olevan analysoitavaan molekyylin hajoamistuote.
- TIC *Total ion chromatogram, kokonaisionikromatogrammi*. Kaasukromatogrammianalyysin tuloskäyrä, johon on piirretty ajan funktiona kolonnista ulos tulleet yhdisteet ylöspäin kohoavina piikkeinä.
- UV/Vis *Ultraviolet/visible light, ultravioletti/näkyvä valo*. Sähkömagneettisen säteilyn alue, joka kattaa näkyvän valon ja sitä korkeaaenergisemmän silmälle näkymättömän UV-alueen. UV-valoa käytetään hyväksi fluoresenssimikroskopiassa sekä UV/Vis-spektrometriassa. UV/Vis kattaa aallonpituusalueen 200 - 750 nm.

1 Johdanto

Rikosteknisessä tutkimuksessa nousee toistuvasti esiin kysymys siitä, onko kaksi tai useampi näyte peräisin samasta lähteestä. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että rikospaikalta kerättyä näytettä ja vertailunäytettä tutkitaan tieteellisin menetelmin, ja pyritään mahdollisimman objektiivisesti joko poissulkemaan tai vahvistamaan näytteiden samankaltaisuus. Rikospaikalle jää helposti pieniä kappaleita erilaisia materiaaleja, kuten kuituja, lasinsirpaleita ja maalihiukkasia, joita voidaan tutkia mikroskooppisesti ja erilaisilla mittausmenetelmillä. Maalihiukkasia, joita kerätään mm. murtojen ja liikennerikosten yhteydessä, voidaan tutkia mikroskooppisen ja spektroskooppisten analyysien yhdistelmällä.

Spektroskooppiset analyysit (fourier transformation infrared (FTIR)- ja Raman-spektroskopia) eivät kuitenkaan sovellu kaikille maalinäytteille, kuten esim. metallihiukkasia sisältäville spray- ja automaaleille, koska metallihiukkaset estävät valon kulun materiaaliin. Lisäksi monet seinämaalit, esim. lukuista eri maalarinvalkeat, ovat rakenteeltaan niin samankaltaisia, että niiden erottaminen toisistaan spektrometrisesti on haasteellista. Edellä mainittujen rajoitteiden takia maalien perusteellisessa rikosteknisessä analyysissä on välttämätöntä hyödyntää muita analyysimenetelmiä, kuten kaasukromatografiaa. Oikein asetetuilla analyysiparametreilla kaasukromatografialaitteisto erottelee näytteet toisistaan pientenkin erojen perusteella mahdollistaen samankaltaisten näytteiden vertailututkimuksen.

Tämän työn tarkoituksena on tutkia, soveltuuko Agilentin valmistama kaasukromatografia/massaspektrometri (Agilent GC 7890A/5977C) ja siihen liitetty OP-TIC-4 -monitoimi-injektori (GL Sciences) maalinäytteiden analyysiin. Rikosteknisessä laboratoriossa on ollut käytössä pyrolyysi-kaasukromatografinen (pyGC/MS) menetelmä maalien analysoimiseksi aiemmin, mutta sen käyttö lopetettiin 2010-luvulla. pyGC/MS-laitteisto validoitiin 2023 3D-tulosteiden tunnistamiseen, mutta sitä ei ole vielä otettu käyttöön tutkimusmenetelmänä. Tässä työssä analysoitavien maalinäytteiden myötä pyGC/MS-analyysimenetelmä voidaan hyväksyä virallisesti polymeeristen materiaalien tutkimiseen

rikosteknisessä tutkinnassa. Työssä tutkitaan, voidaanko laaja joukko näyte-maaleja erottaa toisistaan pyGC/MS-analyysillä ja kuinka toistettavia mittausten tulokset ovat.

2 Maalien rikostekninen tutkimus

2.1 Maali materiaalina

Maali koostuu sideaineesta, liuottimesta, väriaineesta ja lisäaineista. Sideaine polymerisoituu maalin kuivuessa reagoidessaan ilman hapen ja veden kanssa (Turner, 1988: 92) ja muodostaa rakennekerroksen, jossa maalin väripigmentit ovat kiinni. Sideaineen tulee olla riittävän kiinteää, jotta se muodostaa peittävän kerroksen. Liuottimen tehtävä on estää sideanetta polymeroitumasta säilytyksen aikana ja helpottaa maalin levittämistä. Liuotin haihtuu pois maalin kuivumisen yhteydessä. Väriaineet tuottavat maalipintaan värin absorboimalla ja/tai heijastamalla tiettyjä aallonpituuksia. Lisäaineilla voidaan vaikuttaa tiettyihin ominaisuuksiin maalissa, kuten kiiltävyyteen, maalin kuivumisen nopeuteen tai hilseilyn estoon. (Turner, 1988: 92 - 94).

Karkeasti jaoteltuna maalit voidaan jakaa vesiliukoisiin, öljymaaleihin ja liuotteettomaan jauhemaalaukseen. Yleensä öljymaalien kuivuminen vie enemmän aikaa kuin vesiliukoisten maalien, koska maalin sideaineena olevat rasvaliukoiset aineet, esim. pitkämolekyyliset hiilivedyt, muuttuvat kuivumisen aikana kiinteäksi osaksi maalin rakennetta. Öljymaalilla maalatut pinnat saavat näin niille tyypillisen kiiltävän pinnan, joka hylkii hyvin vettä. Vesiliukoiset maalit puolestaan kovettuvat, kun liuotin haihtuu pois maalista ja maali reagoi hapen kanssa, mikä on öljymaalien kuivumista nopeampi prosessi. (Turner, 1988: 93)

2.2 Maalin tutkimusprosessi RTL:ssä

Tyypillisessä rikostekniseen laboratorioon (RTL:ään) saapuneessa tutkimuspyynnössä pyydetään selvittämään, onko rikospaikalta tai rikoksentekovälineestä löytynyt maalijäämä samaa materiaalia kuin vertailunäyte. Tyypillinen

tapaus voi olla esimerkiksi murtautumisesta epäillyn hallussa olleesta työvälisestä löydetty maalihiukkanen, jonka epäillään olevan tarttunut työväliseen murtautumiskohteeseen. Vahvin näyttö tällaisen tapauksen vertailututkimuksessa saadaan, kun työvälisestä löytyy samanlaista maalimateriaalia kuin murtokohteessa on ja kun murtokohteeseen on jäänyt samanlaista maalimateriaalia kuin työvälisessä on, eli on tapahtunut ns. ristikkäissiirtymä. Maalien hiukkastutkimus ei koskaan osoita materiaalin olevan samaa, vaan toteaa materiaalin samanlaisuuden tai erilaisuuden.

Maalinäytteiden tutkimus tapahtuu ensin mikroskooppisena tutkimuksena, jossa verrataan maalinäytteen ja vertailumaalinäytteen ulkoisia ominaisuuksia. Näytteistä havainnoidaan maali ja sen värisävy. Jos maalit todetaan samanlaisiksi, näyteparin fluoresenssia ja polarisaatiota verrataan fluoresenssimikroskoopilla, joka on varustettu UV/Vis (ultraviolet/visible) -valolähteellä ja polarisaatiosuotimilla. Jos maalissa on kerrosrakenne, kerrosten lukumäärää, järjestystä ja värisävyä tarkastellaan visuaalisesti.

Mikäli maaleissa ei todeta eroa mikroskooppisessa analyysissä, analyysiä jatketaan FTIR-mittauksilla. Mikäli näytteen ja vertailunäytteen IR-spektreissä ei todeta olevan eroa, analyysiä jatketaan Raman-spektrometrillä. Mikäli tämäkään analyysi ei tuota näytteitä erottelevaa spektriä, näytteet todetaan samanlaisiksi. (RTL:n laatujärjestelmän ohjeistus).

2.3 Ongelmalliset maalinäytteet

Mikroskooppinen ja spektroskooppinen analyysi ei aina ole riittävää kahden maalin erottamiseksi toisistaan. Tällaisia maalinäytteitä ovat mm. metallinkiilto maalit, joiden metallihiukkaset heijastavat näkyvän ja IR-alueen valon takaisin (Burns & Dolan, 2005). Valkeat remonttimaalit, esimerkiksi monien maalinvalmistajien valmistamat maalarinvalkeat, ovat taas liian samanlaisia, jotta FTIR- ja Raman-spektrometri kykenisi erottelemaan ne. Myös punaiset spraymaalit ja työkalumaalit ovat osoittautuneet ongelmalliseksi tunnistaa erityisesti Raman-spektrometrillä, koska ne fluoresoivat usein voimakkaasti laser-valon

vaikutuksesta. Tähän validointiin on sisällytetty kattava valikoima maaleja, joiden luotettava tunnistus ei onnistu pelkästään FTIR- ja Raman-spektroskopiolla, vaan vaatii lisämenetelmiä, kuten pyGC/MS.

2.4 Analyysimenetelmät

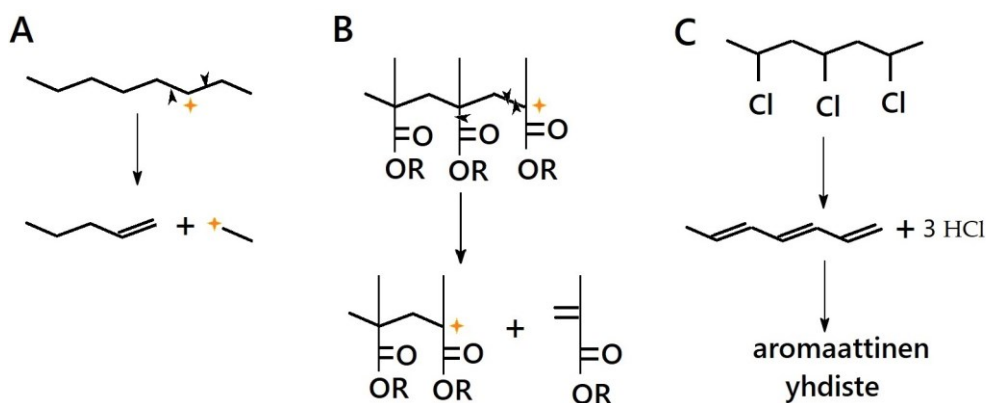
2.4.1 Pyrolyysi

Pyrolyysi on menetelmä, jossa näytemolekyyli pilkotaan pienemmiksi molekyyleiksi kuumakäsittelyllä. Pyrolyysissä ei ole kysymys palamisesta, koska näytteen kuumakäsittely tapahtuu hapettomissa olosuhteissa. Menetelmä perustuu kemiallisten sidosten katkeamiseen lämpöenergian aikaansaamana kohdista, joista tulee epästabiileja molekyylin lämpöliikkeen lisääntyessä. Pyrolyysin tehokkuuteen vaikuttavista tekijöistä tärkein on lämpötila, optimaalisen lämpötilan ollessa 550-700 °C (ENFSI 2022). Alhaisilla lämpötiloilla, 300 °C, toteutettua pyrolyysiä kutsutaan termodesorptioksi. Tässä työssä pyrolyysi suoritettiin 500 °C:ssa, jonka oli todettu olevan soveltuva lämpötila polymeeristen materiaalien vertailututkimuksissa, mm. 3D-muovien validoinnissa (RTL:n laatujärjestelmän ohjeistus).

Pyrolyysissä yhdisteiden sidokset voivat katketa lukuisin eri mekanismein, mutta ne voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: satunnainen katkeaminen, monomeerien palautuminen ja sivuketjujen eliminaatio (kuva 1). Mainittakoon, että edellä luetellut sidosten katkeamistavat on käännetty englanninkielisistä termeistä random scission, monomer reversion ja side group elimination. Erityisesti alkaanit katkeavat satunnaisen katkeamisen mekanismilla, kun hiilivetyketjuun syntyy radikaali, minkä seurauksena ketju katkeaa. Tällainen katkeaminen johtaa tyydyttymättömän pään ja uuden radikaalin syntymiseen (kuva 1A). Monet polymeerit (esim. polystyreeni) katkeavat monomeerien palautumisen mekanismilla, jossa polymeeri pilkkoutuu radikaalin syntymisen seurauksena tyydyttymättömäksi pieneksi molekyyliksi ja uudeksi radikaaliksi (kuva 1B). Sivuketjuja sisältävät yhdisteet, esim. polyvinyylidikloridi, pilkkoutuvat pyrolyysissä sivuketjujen eliminaation mekanismilla. Polyvinyylidikloridista lohkeaa ensin HCl-

molekyylejä, jolloin muodostuu konjugoitunut hiilivety, joka puolestaan voi muuttua aromaattiseksi yhdisteeksi, kuten bentseeniksi, tolueeniksi ja naftaleeniksi (kuva 1C). (Guideline for the forensic examination of paint, 2022)

Pyrolyysin lämpötilan noustessa materiaali pilkkoutuu yhä pienemmiksi fragmenteiksi. Matalassa lämpötilassa pyrolyysi tuottaa pienen määrän suurikokoisia molekyylejä. Keskilämpötilassa molekyylit pilkkoutuvat useammin ja tuloksena on pienempiä pilkkoutumistuotteita. Korkeassa lämpötilassa näyte pilkkoutuu pieniksi molekyyleiksi ja tuottaa suuren määrän pilkkoutumistuotteita. Maalin tunnistamisen kannalta keskilämpötila, n. 500 °C, on soveltuvin lämpötila, koska silloin pyrolyysi tuottaa riittävän suuren määrän erimittaisia yhdisteitä, jotka erottuvat hyvin kromatografisessa analyysissä. (Guideline for the forensic examination of paint, 2022)).



Kuva 1. Polymeerien katkeamistavat. (A) satunnaisen katkeaminen, (B) monomeerien palautuminen ja (C) sivuketjujen eliminaatio. (Guideline for the forensic examination of paint, 2022: 4, muokattu)

2.4.2 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia -laitteistolla (GC) pystytään tunnistamaan lukuisia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä (kuva 2). Ainoana edellytyksenä analyysille on se, että tutkittava aine höyrystyy tai siitä saadaan irtoamaan höyrystyviä komponentteja. Kantajakaasu, tässä työssä helium, kuljettaa yhdisteet kolonniin, jonka seinämään yhdisteet adsorboituvat, eli tarttuvat kiinni lyhyeksi ajaksi.

Maali ei kiinteänä materiaalina sovellu sellaisenaan GC -analyysiin. Sitä voidaan kuitenkin esikäsitellä ennen GC/MS-analyysiä pyrolyyttisesti, jolloin siitä irtoaa lukuisa määrä erilaisia orgaanisia komponentteja, jotka etenevät kantaja-kaasun mukana kromatografiakolonneihin.

Nykyaikainen teollisesti tuotettu maali on homogeeninen materiaali, minkä seurauksena sen analyysi, mukaan lukien pyrolyyttinen hajotus, tuottaa toistettavia tuloksia. Pyrolyysi vaatii kaasukromatografialaitteiston erikoisnäytteensyöttäjän, joka voidaan kuumentaa ja jäähdyttää nopeasti (kuva 2B). Pyrolyysiyksikkö voi olla saumattomasti laitteistoon integroitu laitteiston osan tai fyysisesti erillään oleva laite. Tässä työssä pyrolyysi suoritetaan pyGC/MS-laitteiston näytteen-syöttäjässä, jonka injektorin sisäputkessa näyte on pienessä lasisessa näyteputkessa (kuva 3).

Nykyään kaasukromatografialaitteiston analysaattorina toimii usein massaspektrometri, joista yleisimmin käytössä oleva laite on tyypiltään kvadrupoli. Kvadrupoli-tyyppinen massaspektrometri on edullinen, se ei vaadi kovin alhaista tyhjiötä ja se on suhteellisen nopea ja yksinkertainen. Kvadrupolin heikkoutena on heikko massaresoluutio, joka on 1 Da-luokkaa. Massa-analysaattorit mittaavan m/z -suhdetta (massa/varaussuhde), joten molekyyli pitää ionisoida ennen kuin se etenee kvadrupoliin.

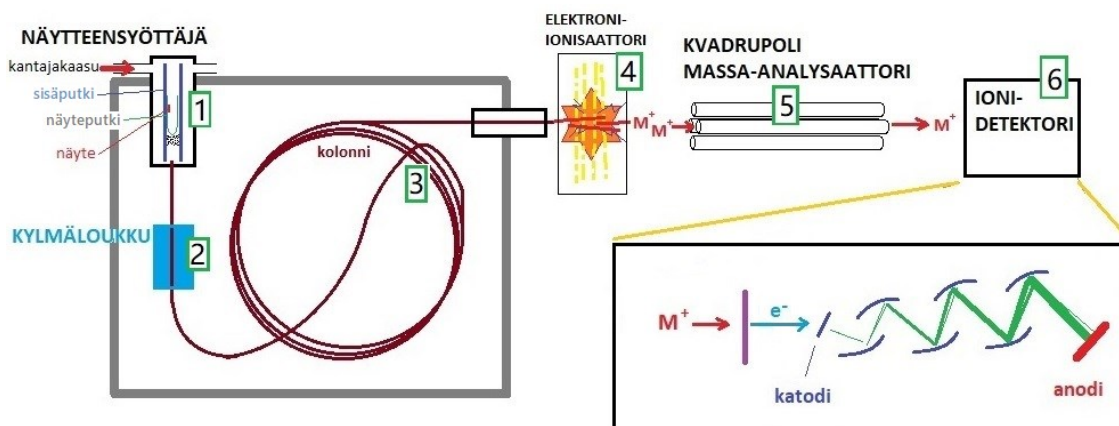
Tässä työssä käytetyssä laitteistossa (Kuvat 2 ja 3) oli käytössä elektronisuihku-ionisaattori, jossa kaasukromatografian kolonnista ulos tulevat yhdisteet törmäävät kohtisuoraan elektronisuihkuun, joka ensinnäkin ionisoi yhdisteen tehden siitä positiivisesti varautuneen ja voi pilkkoa yhdisteen pienemmiksi molekyyleiksi. Ionisoidut yhdisteet etenevät seuraavaksi neljän kvadrupolin sauvan väliin, joka toimii yhdisteiden lentoratana, jonka päässä niitä odottaa detektorina toimiva elektronimonistin putki. Kvadrupolin sauvoissa kulkee vaihtovirta- ja tasavirtapulsseja, joiden taajuusasetukset sallivat vain tietyn, tarkasti rajatun, molekyylipaino-joukon päästä läpi detektorille kulloisenakin hetkenä. Vaihtamalla sauvojen virran taajuusasetuksia saadaan skannattua laaja molekyylipainoalue, jonka kvadrupoli tekee muutaman kerran sekunnissa. Käytännössä suurin osa

molekyyleistä suistuu suoralta lentoradalta päätyttyä detektorille, mikä huonontaa kvadrupoli-tyyppisen detektorin sensitiivisyyttä. Sensitiivisyyttä voidaan parantaa käyttämällä selected ion monitoring (SIM)-metodia, jolloin detektori asetetaan mittaamaan vain muutamaa tiettyä molekyylipainoa, joiden on osoitettu olevan tutkittavasta molekyylisestä ionisaation yhteydessä syntyneitä hajoamistuotteita.

Molekyylien detektio tapahtuu tässä työssä käytössä olleessa massaspektrometrissä elektronimonistinputken avulla (kuva 3). Molekyyli saapuu detektorille törmäten dynodiin, minkä saa aikaan elektronin irtoamisen. Signaalia vahvistetaan elektronimonistinputkessa, jossa on sarjaan asetettuna dynoneita, joiden jännite kasvaa aina kahden dynonin välillä irrottaen jokaisella elektronin törmäyksellä dynoniin enemmän elektroneita vahvistaen signaalia. Lopuksi signaali digitoidaan ja vietään tietokoneen prosessoitavaksi ja tallennettavaksi. Elektronimonistinputken yhtenä etuna on se, että putken sisäosa voidaan sulkea tyhjäksi ja säilyttää puhtaana, mikä lisää laitteen käyttöikää (Dubois, 1997). Tässä työssä käytetyssä massaspektrometri-detektorissa ioneja käännetään sähkökentässä kolme kertaa ennen kuin ne törmäävät elektronimonistinputkeen, jolloin ionivirrasta saadaan erotettua epäpuhtaudet pois, mikä vähentää kohinatasoa (Agilent 5975C TAD Series GC/MSD System Data Sheet).



Kuva 2. Agilent 7890A GC-laitteisto (A), jossa detektorina on massaspektrometri 5970C sekä (B) OPTIC-4 -monitoiminäytteensyöttäjä. Monitoiminäytteensyöttäjällä on oma kontrollilaitte ja ohjelmisto, jotka on yhdistetty keskustelemaan GC/MS-laitteiston kanssa.

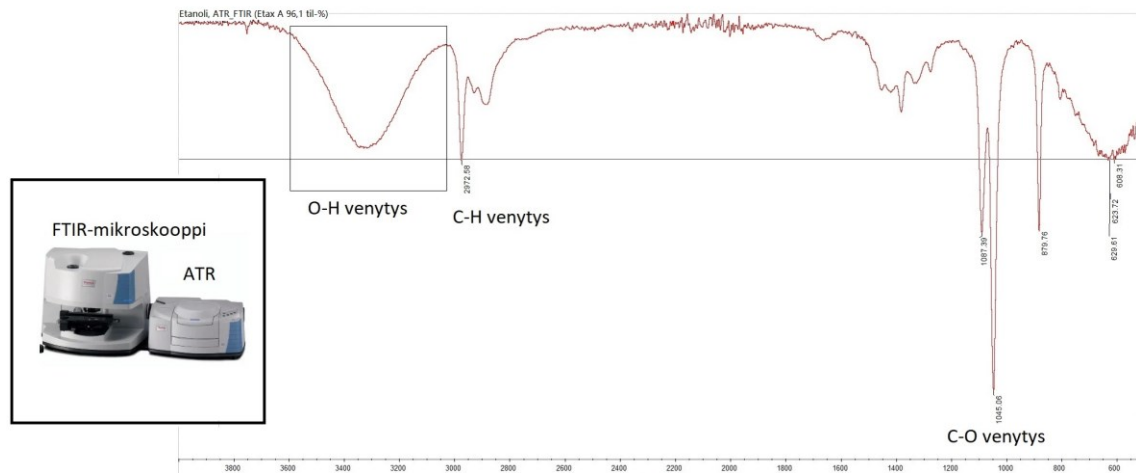


Kuva 3. kaavakuva pyrolyysi-kaasukromatografialaitteen toiminnasta ja osista. 1. Näytteensyöttäjässä maalihiukkanen kuumennetaan nopeasti 500 °C:een, joka saa näytteen hajoamaan pyrolyyttisesti eli pilkkoutumaan pienemmiksi molekyyleiksi. 2. laitteistossa oleva kylmäloukku pidättää pyrolyysin tuottamat molekyylit, kunnes sen lämpötila nostetaan nopeasti 290 °C:een, jolloin molekyylit pääsevät etenemään kantajakaasun mukana kolonniin. 3. 15 metriä pitkä pooliton DB-5 kolonni erottelee yhdisteet toisistaan sen perusteella, mikä on niiden sitoutumistaipumus poolittomaan faasiin. 4. Elektronisuihku pilkkoo ja ionisoi kolonnista ulos tulevat yhdisteet. Yhdisteet saavat ionisaatiossa positiivisen varauksen ja lentävät massaspektrometrin tyhjiössä kohti detektoria. 5. Massaspektrometri analysoi ionisoidut yhdisteet skannaten läpi määrätyn massa-alueen muutaman kerran sekunnissa. 6. Ionidetektorin havaitsee ionin muuttamalla sen elektronimonistinputken avulla sähköiseksi signaaliksi. Ionidetektorin elektronimonistinputken toimintaperiaate on esitetty laatikossa. M^+ = ioni, e^- = elektroni.

2.4.3 FTIR-spektroskopia

FTIR-spektroskopia (kuva 4) on menetelmä, jossa näytettä tutkitaan infrapunasäteilyllä (aallonpituus: 2,5 – 20 μm = lämpösäteily). Näyte absorboi IR-säteilyä, koska näytteen molekyyliden sidokset, joissa on pysyvä tai hetkellinen dipolimomentti, alkavat värähdellä säteilyn seurauksena, mikä luonnollisesti sitoo energiaa termodynamiikan ensimmäisen lain mukaisesti. Tyypillisiä atomien välisiä sidoksia, jotka absorboivat IR-säteilyä ovat mm. -C=O, -OH, -C=N, -C=C- ja -CH. Tavallisesti vahvemmat sidokset ja kevyemmät atomit värähtelevät korkeammalla taajuudella (Infrared Spectroscopy). Kukin sidos absorboi sille tyypillistä säteilyn aallonpituutta, joten IR-spektriä tutkimalla voi päätellä mitä sidoksia

yhdisteessä on. Esimerkiksi hiilivetyjen -OH-ryhmä näkyy aaltolukualueella 3 000 – 3 700 cm^{-1} laajana ja tylppänä piikkinä (kuva 4).

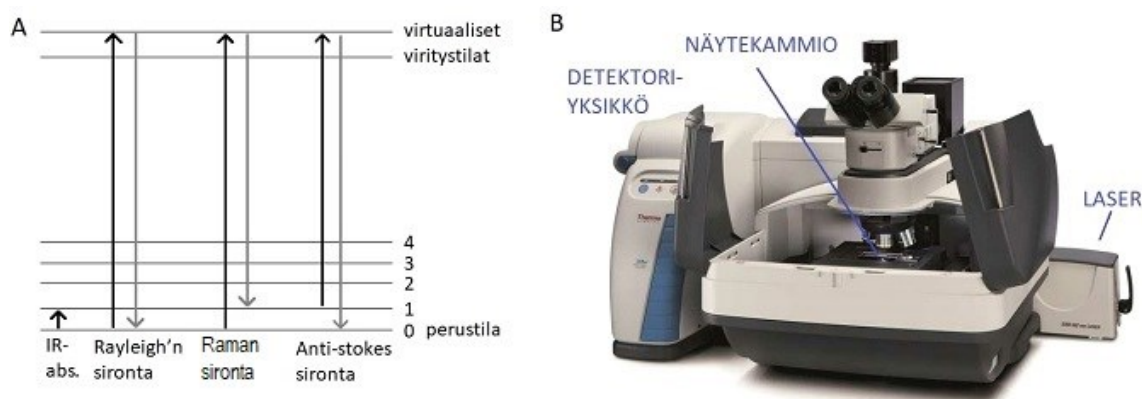


Kuva 4. FTIR-mikroskooppi. Työssä käytetty FTIR-mikroskooppi (Thermo Scientific Nicolet iN10nx), jossa on lisälaitteena ATR-yksikkö (valokuvassa). Käyrä esittää etanolin ATR-FTIR-tekniikalla mitattua spektriä. Spektriin merkityt piikit antavat tietoa molekyylin rakenteesta. Alkoholeille tyypillinen laaja harjanne aaltolukualueella 3 600 - 3 000 cm^{-1} on merkitty neliöllä. Hiilivedyille tyypillinen C-H-venytys on nähtävissä 2 970 cm^{-1} kohdalla ja C-O-venytys on havaittavissa aaltoluvulla 1 045 cm^{-1} .

IR-spektroskopia eroaa perinteisestä UV/Vis-spektroskopiasta siinä, että valoa ei hajoteta eri aallonpituuksiksi ennen kuin valo kulkee näytteen läpi, vaan koko IR-säteily menee näytteen läpi kerrallaan. Valoa käsitellään valotien alussa jakamalla se kahtia ja moduloimalla toisen IR-säteiden aaltovaihetta liikkuvalla peilillä. IR-spektrometrit detektoivat absorptioita käyttäen interferometriä, jossa eri vaiheissa olevat IR-valon säteet yhdistetään ja niiden interferenssikuvio rekisteröidään. Kun interferenssi-signaali analysoidaan tietokoneella käyttäen Fourier-muunnokseksi kutsuttua frekvenssianalyysiä, saadaan aikaan spektri-käyrä, jossa eri aallonpituuksilla tapahtunut absorptio tulee havaittavaksi aaltoluvun funktiona. FTIR-spektri kuvataan yleensä käyrissä, niin että transmissio-% esitetään pystyakselilla ja aaltoluku (cm^{-1} : $\text{cm}/\text{aallonpituus}$) vaakakselilla, kuten kuvassa 4. (Harris & Lucy, 2020: 536-538)

2.4.4 Raman-spektroskopia

Raman-säteily on näytteestä siroavaa säteilyä, joka aiheutuu, kun molekyyllissä oleva elektroni virittyy korkeammalle, virtuaaliselle, energiatasolle monokromaattisen laser-valon virittämänä ja palautuu takaisin alemmalle, mutta lähtötasoaan korkeammalle, energiatasolle (kuva 5). Raman-säteily on siis alkupe-
räistä virittävää laser-sädettä energialtaan matalampaa. Virittävä laser-valo on 500 - 800 nm, kun taas emittoiva valo on IR-säteilyä. Raman-säteily on lisäksi harvinaista tapahtuen arviolta yhden kerran miljoonassa virittymistapahtumassa. Raman-säteilyn lisäksi virittyneet elektronit emittoivat Rayleigh- ja anti-stokes-sirontaa, jolloin virittynyt elektroni palaa lähtötasolleen, joten niillä on sama energia kuin virittävällä laser-valolla, eli ne voidaan suodattaa pois. (Harris & Lucy, 2020: 463)



Kuva 5. Raman-spektroskopia. (A) Kaavakuvassa tasojen energia kasvaa ylöspäin kuljettaessa: Alimpana perustila ja sen yläpuolella viritystilat sekä lyhytaikaiset ja havaitsemattomat virtuaaliset energiatilat. (B) Thermo scientific DXRxi Raman imaging -mikroskooppi kuvattuna näytekammion suojuukset auki.

2.5 Validointi

Tässä opinnäytetyössä suoritetaan validointi, jonka perusteella varmennetaan, että valitun tyyppiset maalinäytteet soveltuvat mitattavaksi pyGC/MS-menetelmällä. Määritelmän mukaan validointi, varmentaminen, on menettely, jolla varmennetaan, että määritellyt vaatimukset ovat käyttötarkoitukseen sopivia. Validoinnissa arvioidaan menetelmän ja laitteen soveltuvuutta ja suorituskykyä

tiettyyn käyttötarkoitukseen (Hägg, 2016). Toisin sanoen validoinnilla osoitetaan, että menetelmä on tieteellisesti pätevä tiettyjen näytteiden mittaamiseen niissä olosuhteissa, joissa sitä käytetään.

3 Materiaalit ja menetelmät

3.1 Validointiin sisältyvät maalinäytteet

Työssä analysoitiin neljänlaisia maaleja (maalityyppejä): 1. Sisä- ja huonekaluremontteihin tarkoitettuja akrylaattimaaleja, 2. autonvalmistajien tuottamia automaalinäytteitä, 3. spraymaaleja ja 4. työkalumaaleja (liite 1). Kaikki maalit oli maalattu pinoille ennen työn aloitusta, ja olivat peräisin rikosteknisen laboratorion maaliarkistosta. Maalinäytteet oli koodattu maaliarkiston omilla koodeilla, eikä niitä täten pysty yhdistämään mihinkään rikostapaukseen eivätkä ne näin ollen sisällä henkilötietolain piirissä olevia tietoja.

3.1.1 Näytteiden valmistus

Akrylaattimaali- ja spraymaalinäytteet olivat mikroskoopin näytelasille maalattuja maalikerroksia, automaalinäytteet olivat autonvalmistajien toimittamia metallille maalattuja maalikerroksia ja työkalumaalinäytteet olivat peräisin sorkkautojen maalatusta pinnasta. Kaikki maalinäytteet olivat peräisin RTL:n näytekirjaston kokoelmista. Ennen preparointia maalipinta pyyhittiin puhtaaksi käänteisosmoosilla puhdistetulla laboratoriovedellä kostutetulla nukkaamattomalla paperipyyhkeellä. Maalipinnoilta preparoitiin irti pieniä ohuita maalihiutaleita kirurgisella veitsellä, skalperilla. Irrotetut hiutaleet olivat kooltaan millimetriluokkaa.

FTIR-analyysiä varten maalihiukkasia litistettiin rullatyökälulla, jotta ne saataisiin tarpeeksi ohuiksi, IR-säteitä läpäiseviksi. py/MSGC- ja Raman-analyysiä varten näytepaloja ei tarvinnut litistää. Litistetyistä maalihiutaleista leikattiin stereomikroskoopin alla pienempiä, alle 1 mm x 1 mm:n paloja, jotka siirrettiin KBr-tabletin pinnalle (tilattu valmiiksi puristettuna, Crystal Ltd) FTIR-mittausta vasten.

Automaaleista pyrittiin erottamaan toisistaan eri maalikerrokset mahdollisimman tarkasti, jotta välttyttäisiin materiaalin sekoittumiselta. Toisistaan erottuvia maali-kerroksia oli automaaleissa 3-4. PyGC/MS-analyysiä varten maalihiutaleista leikattiin stereomikroskoopin alla noin 0,3 x 0,3 mm:n neliömäisiä paloja, jotka siirrettiin mikrokoeputkeen ja analysoitiin.

3.2 Analyysilaitteistot

Jotta saataisiin yleiskäsitys siitä, millaisia maaleja ei voida luotettavasti tunnistaa IR- ja Raman-spektrometreillä, kaikki validointiin sisällytetyt maalit analysoitiin spektroskooppisesti. FTIR-analyysissä käytettiin Thermo Scientific Nicolet iN10MX -mikroskooppi FTIR-laitteistoa (Kuva 4). Raman-säteilyä mitattiin Thermo scientific DXRxi Raman imaging microscope -laitteistolla kahdella laserilla: 532 ja 780 nm:llä (kuva 5B).

Kaasukromatografia-ajot suoritettiin Agilent 7890C -kaasukromatografia-laitteistolla, johon oli liitetty OPTIC-4 -monitoiminäytteensyöttäjä ohjausyksiköineen (GL Sciences) ja 5977B -massaspektrometri (Agilent). Laitteistossa oli myös GL Sciencen valmistama ja OPTIC-4:n ohjaama kylmäloukku. Pyrolyysi suoritettiin OPTIC-4 -monitoimi-injektorissa nostamalla lämpötila nopeasti 500 °C:seen He-kaasukehässä.

Spektrometrian ja kromatografian analyysiparametrit on esitetty liitteessä 2.

3.3 Tulosten analyysi

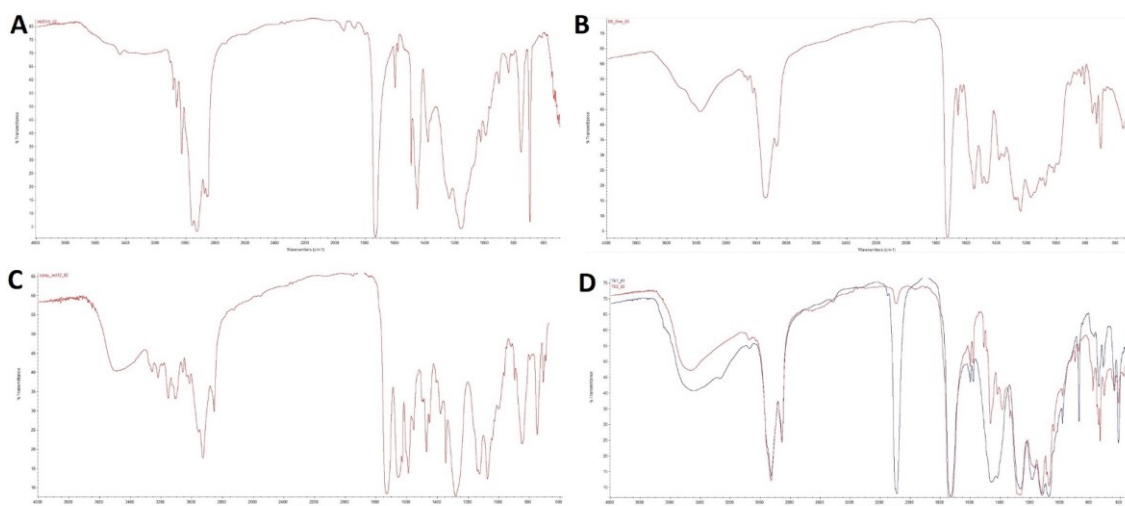
FTIR- ja Raman-spektrometrien katsottiin tuottaneen analyysiin kelpaavat mitauskäyrät, jos spektrikäyrän perustaso oli hyvä ja jos signaalipiikit olivat selvästi perustasostaan erottuvia ja eivätkä ne olleet kärjistä typistyneitä. Spektreille ei suoritettu varsinaista kirjastoanalyysiä, koska näytteiden tunnistaminen ei ollut tässä validoinnissa keskeistä. Kirjastohaku suoritettiin muutamille näytteille mittausten laadun varmistamiseksi, jolloin mitattuja spektrejä verrattiin RTL:n maalikirjastoon.

Kromatografia-ajon tuottamat signaalikäyrät, kromatogrammit, tulostettiin paperille ja niitä vertailtiin keskenään silmämääräisesti. Silmämääräinen tarkastelu keskittyi piikkien/piikkiryhmien retentioaikoihin ja piikkien keskinäisiin korkeuseroihin. Kromatogrammit analysoitiin lisäksi kaasukromatogrammin MassHunter-ohjelmiston analyysiohjelman intergointi-toiminnolla, mikä tuotti luettelon pinta-alaltaan suurimpien piikkien retentioajoista. Piikkejä ei analyysissä pyritty tunnistamaan massaspektrometrin kirjastohaulla muutoin kuin kuriositeetteina.

4 Tulokset

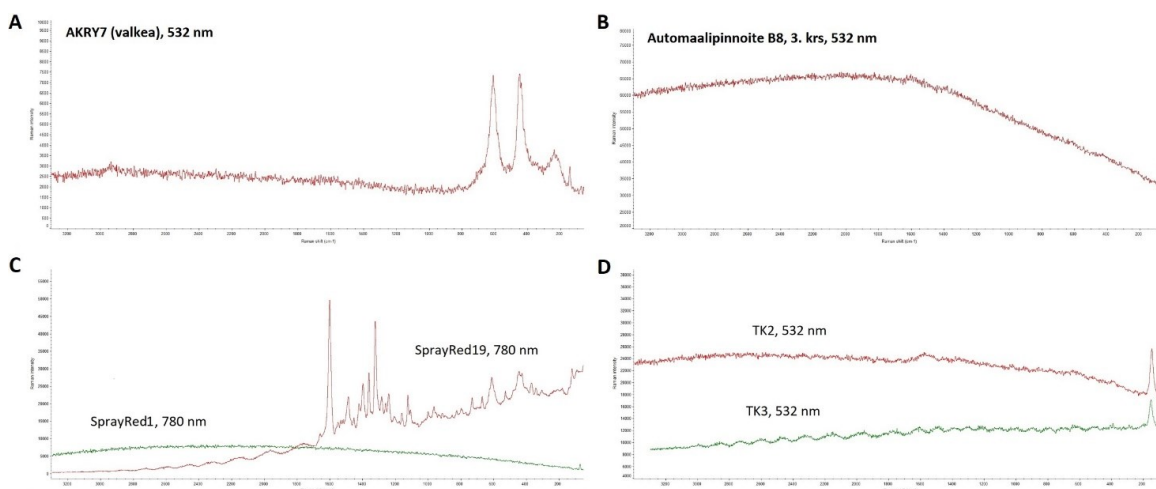
4.1 Spektroskopia

FTIR-mittaukset tuottivat hyväksyttävät kriteerit täyttävät IR-spektrit useimmista mitatuista näytteistä (kuva 6). Akrylaattimaalinäytteistä saatiin mitattua hyvä spektri kaikista muista paitsi yhdestä näytteestä. Automaalien värikerrokset, jotka sisälsivät mikrometriluokan metallihiukkasia, päästivät IR-säteilyä huonosti lävitseen, eikä niistä näin ollen saanut kunnon IR-rekisteröintisignaalia. Näin tapahtui 3/8 mitatuissa automaaleissa. Kaikkien automaalien pintakerroksista ja pohjamaalikerroksista, jotka eivät sisältäneet näitä verraten suuria metallihiukkasia saatiin mitattua hyvä IR-spektri. Spray-maaleista 2 punaista 11:stä ei antanut kunnon IR-spektriä. Lisäksi kahden mitatun spray-maalin spektrit olivat hyvin samanlaiset tehden niiden erottamisen toisistaan haastavaksi. Työkalumaaleista kaikista 6:sta saatiin mitattua hyvä IR-spektri.



Kuva 6. FTIR-spektrejä. Esimerkkikuva akrylaattimaali AKRY9:n (A), automaali-pinnoiteen B8:n 2. kerros eli värikerroksen (B), Spraymaali SprayRed12:n (C) ja kahden työkalumaalin TK1:n ja TK2:n (D) FTIR-mikroskoopilla mitatusta spektreistä. TK1:n ja TK2:n spektrit on kuvattu päällekkäin havainnollistaen maalityypin samankaltaisuuksia ja kahden yksittäisen maalin yksilölliset erot. Kaikissa spektreissä havaittavissa olevat suuret piikit hieman alle 3000 cm^{-1} aaltoluvun alueella ovat hiili-vetysidoksista johtuvia. Kaikissa näytteissä on myös selvä piikki $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ alueella, mikä merkitsee karbonyyli-ryhmää (C=O-ryhmää), joka on tunnusomainen ketoneilla, estereillä ja karboksyylihapoilla.

Maalinäytteiden Raman-spektrometria ei tuottanut hyviä tuloksia useimmista näytteistä (Kuva 7). Valkeissa maaleista oli havaittavissa kaksi tyypillistä piikkiä (Kuva 7A), jonka aiheutti todennäköisesti titaanioksidi, valkeaa väriä tuottava yhdiste. Nämä kaksi piikkiä eivät kuitenkaan sisällä riittävästi yksilöivää tunnistetietoa, jotta niitä voitaisiin käyttää erottelemaan valkeita maaleja toisistaan.



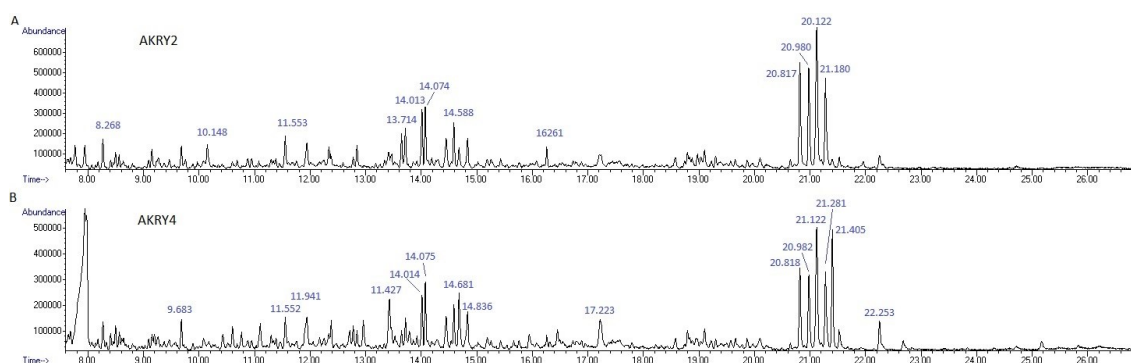
Kuva 7. Raman-spektrejä. Valkean akrylaattimaalin AKRY7:n rekisteröintispekt-rissä (A) on nähtävissä kaksi suurta piikkiä, jotka ovat todennäköisesti titaanidi-oksidiasta johtuvia. Automaalipinnoitteiden maalikerrokset eivät yleensä tuotta-neet hyvää Raman-signaalia, kuten nähtävissä B8-näytteen pohjamaalikerrok-sen (B) rekisteröinnissä. Spraymaalien Raman-mittauksista (C) on esitetty hyvä (tummanpunainen) ja huono (vihreä) spektri. Työkalumaalien spektreissä ei ol-lut tarpeeksi yksilöivää tietoa, kuten paneelissa D on nähtävissä. Kuvissa käy-rien vieressä olevat luvut osoittavat virityslaserin aallonpituuden.

Yhteenvedona spektrometrisistä mittauksista voidaan sanoa, että validointiin va-litut maalinäytteet edustavat kattavasti maaleja, joiden luotettava tunnistus ny-kysisillä mittaussmenetelmillä on haastavaa. Liitteessä 3 esitetään kaksi esimerk-kiä maalinäytteiden FTIR-analyseistä, joiden IR-signaalit eivät olleet luotetta-vaan tunnistukseen kelpaavia. Tällä hetkellä RTL:ssä käytössä olevassa mene-telmässä hyvätasoisien FTIR-analyysin katsotaan olevan riittävä maalinäyttei-den vertailututkimuksessa tilanteessa, jossa Raman-spektrometri ei tuota kun-nollista signaalia (RTL:n laatu järjestelmän ohjeistus).

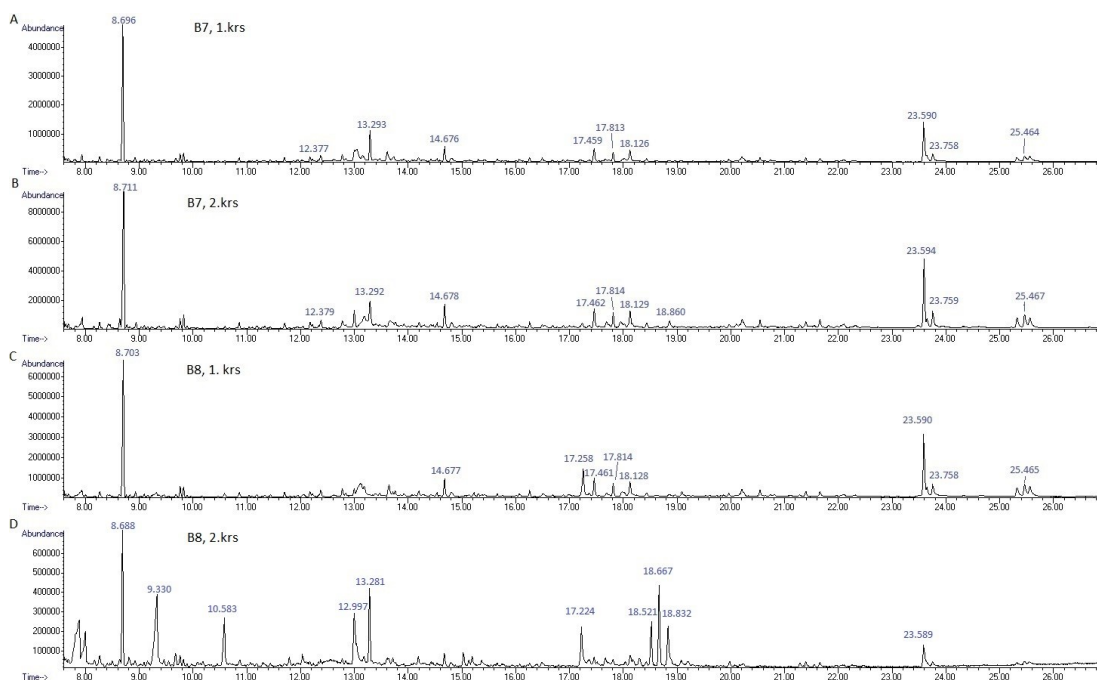
4.2 PyGC/MS

PyCG/MS-mittaukset tuottivat kaikista tutkituista maaleista TIC-kromatogrammit (total ion chromatogram), joiden perusteella maalit voitiin erottaa toisistaan re-tentioaikojen ja piikkien suhteellisten kokojen perusteella visuaalisessa tarkaste-lussa. Kuvissa 7-10 jokaisen maalityypin (1-4) GC- ajoista on esitetty esimerkin omaisesti 2-4 kromatogrammia, jotka eroavat toisistaan maaliryhmälle

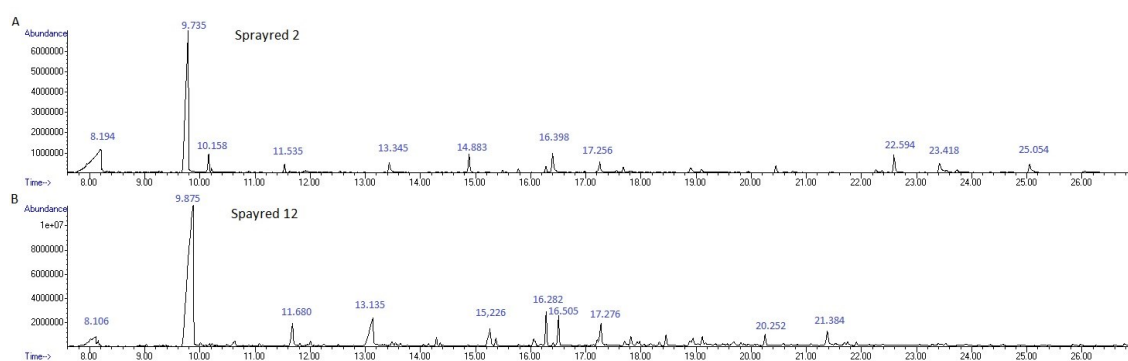
tyypillisellä tavalla. Kromatogrammeissa on piikkejä, jotka esiintyvät vain tietyissä näytteissä, tai näytteissä samassa aikapisteessä olevat piikit ovat selvästi eri kokoisia. Näitä eroja tarkastelemalla maalinäytteet on mahdollista erottaa toisistaan visuaalisella tarkastelulla. Joissakin tapauksissa tiettyyn ryhmään kuuluvissa maaleissa oli havaittavissa piikkiryhmä, joka toistui useissa ryhmän näytteissä, joten pyGC/MS -ajoa voi myös tietyin varauksin käyttää maalin tyyppin tunnistamiseen, ks. Kuvat 8-11. Kun maalien 7 pinta-alaltaan suurimman piikin retentioajat piirrettiin samaan kuvaajaan, saatiin aikaan kuvaaja maalien retentioaikojen kirjoista, jota myös voidaan käyttää maalien yksilöimiseen (kuvat 12-15). Analyysissä ei pyritty tunnistamaan massaspektrometrillä pyrolyysin tuottamia yksittäisiä yhdisteitä, koska maalinäytteestä irronneet yhdisteet ovat niin moninaisia ja epätavallisia, ettei kirjastoon ollut useinkaan taltioitu niiden massaspektriä.



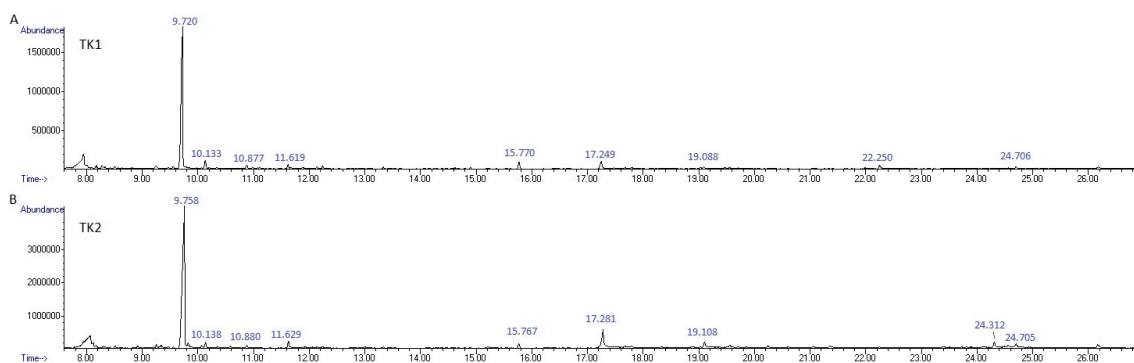
Kuva 8. Akrylaattimaalien AKRY2 (A) ja AKRY4 (B) kromatogrammit. Esimerkeiksi on valittu kaksi akrylaattimaaleja edustavaa näytettä, joissa on nähtävissä samankaltaisuuksia, mutta myös yksilöiviä eroja, joiden perusteella näytteet pystytään erottamaan toisistaan. Molemmissa kromatogrammeissa on piikkiryhmiä, jotka ovat ominaisia akrylaattimaaleille, kuten ryhmät 14 - 15 minuutin kohdalla ja 21 minuutin tienoilla. Kuvassa on näkyvissä pinta-alaltaan suurimpien piikkien retentioajat.



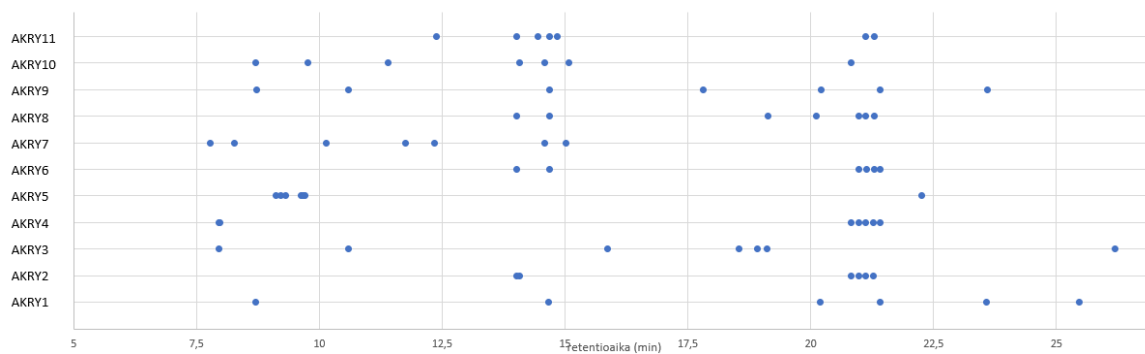
Kuva 9. Automaalipinnoitteiden pyGC/MS ajojen kromatogrammeja. Vihreän metallikiiltopinnoituksen B7 1. maalikerros (pintalakka) (A) ja 2. maalikerros (värakerros) (B) ovat hyvin samanlaisia eroten toisistaan vain muutaman piikin osalta (esim. värimaalikerroksen 18.860 min piikki). Maalikerrokset ovat todennäköisesti kemiallisesti hyvin lähellä toisiaan, värimaalikerroksen (B) ollen oletettavasti saamaa materiaalia kuin pintalakka, johon on lisätty vihreää väriä tuottavaa pigmenttiä ja metallihiukkasia. Tummanpunaisen metallikiiltopinnoituksen B8:n pintalakkakerroksen (C) TIC oli myös lähellä B7:n 1. ja 2. maalikerroksen TIC:iä ollen todennäköisesti kemialliselta rakenteeltaan samankaltainen. B8:n värimaalikerros (D) eroaa edellisistä kerroksista huomattavasti ollen todennäköisesti kemialliselta rakenteeltaan selvästi erilainen.



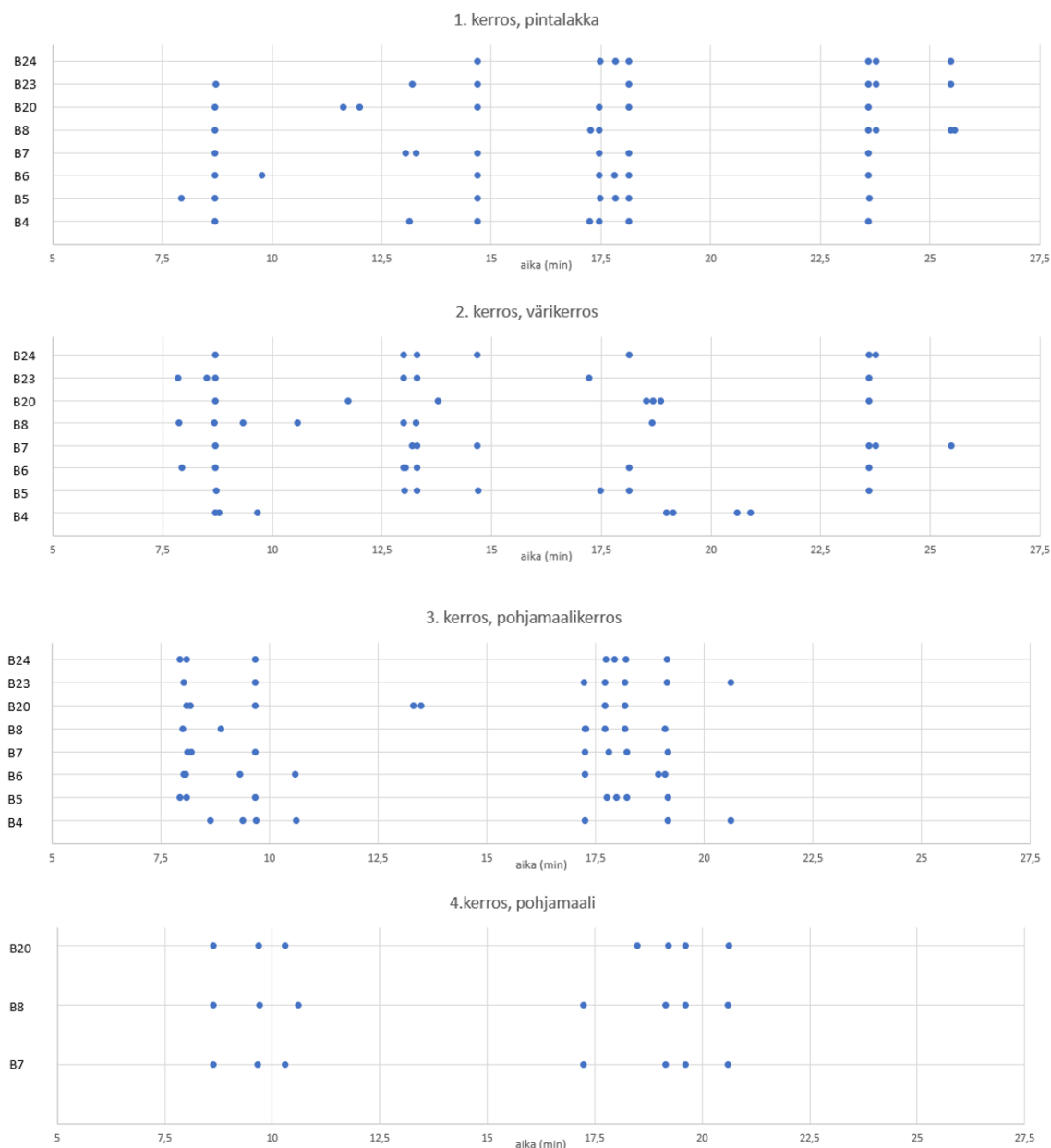
Kuva 10. Spraymaalien kromatogrammeja. Esimerkkikuvat Sprayred 2:n (A) ja sprayred 12:n (B) TIC:eistä. Kromatogrammeissa on selviä samankaltaisuuksia, kuten alkuosassa, mutta selviä eroavuuksia, joiden perusteella maalit erotettavissa toisistaan.



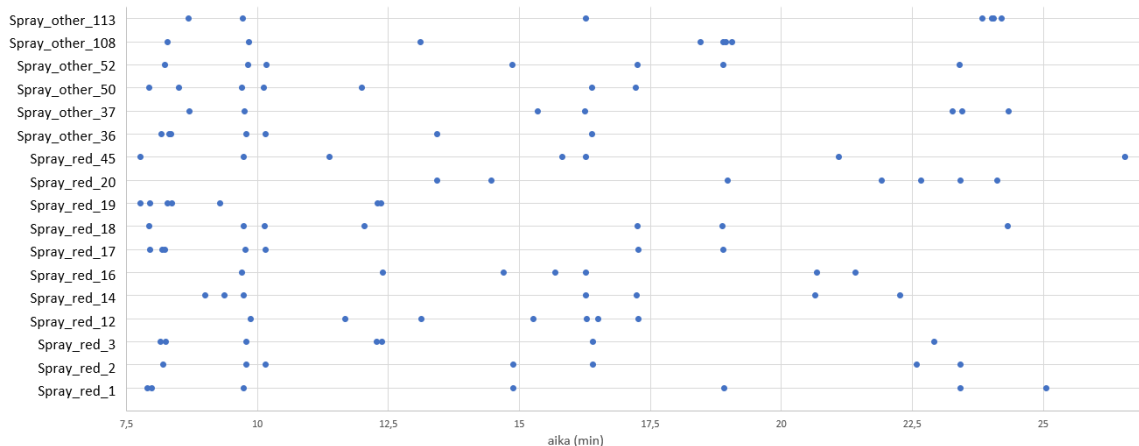
Kuva 11. Työkalumaalien kromatogrammeja. Sinisistä sorkkaraudoista otettujen näytteiden TK1 (A) ja TK2 (B) kromatogrammit. Työkalumaalien GC-analyysin perusteella näyttää, että maaleissa on paljon samankaltaisuutta, mutta ne eroavat kuitenkin toisistaan riittävästi (varsinkin loppuosassa), jotta ne voidaan luotettavasti erottaa toisistaan.



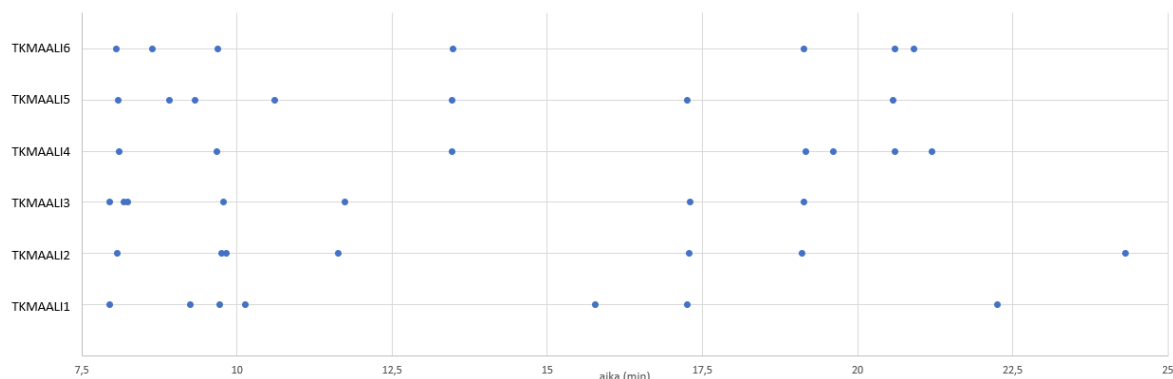
Kuva 12. Akrylaattimaalien kromatografia-ajojen 7 suurimman piikin retentioaikojen jakaumat. Kaikki maalit tuottavat yksilöllisen retentioaikakirjon, jonka perusteella maalit erottuvat toisistaan. Joissakin kromatogrammeissa havaitut piikkiryhmät ovat tunnistettavissa myös tästä kuvaajasta, kuten 3 - 5 piikin keskittymä noin 21 min kohdalla.



Kuva 13. Automaalien kromatografia-ajojen 7 suurimman piikin retentioajat. Kaikista autojen maalipinnoitteista saatiin preparoidessa eroteltua 3-4 maalikerrosta. Analysoitujen maalikerrosten GC-piikit näyttävät asettuvan likimain samoilte retentioajoille, mutta niissä on kuitenkin havaittavissa pieniä yksilöiviä eroja. Maalikerrosten samankaltaisuus ei tässä tapauksessa ole yllättävää, koska pinnoitenäytteet olivat peräisin samalta autonvalmistajalta. Kaikissa mitatuissa näytteissä oli enemmän kuin 7 piikkiä, joiden sisällyttäminen analyysiin olisi tuottanut lisää yksilöiviä eroja.



Kuva 14. Spraymaalien pyGC/MS-ajojen 7 suurimman piikin retentioajat. Spraymaalit erottuvat toisistaan retentioaikakirjon perusteella. Lähes kaikissa spraymaalinäytteissä oli 9,7 min kohdalla suuri piikki, jonka massaspektrometri tunnisti ftalialanhydridiksi. Se on mitä todennäköisimmin syntynyt pyrolyysissä maalin sisältämästä ftalaatti-yhdisteestä.



Kuva 15. Työkalumaalien pyGC/MS-ajojen 7 suurimman piikin retentioajat. TKMAALIT 1-4 ovat sinisistä ja 5-6 ovat keltaisista sorkkaraudoista. Retentioaikakirjoissa on nähtävissä samoja piikkejä, jotka myös tunnistettiin massaspektrometrin avulla samoiksi yhdisteiksi, kuten 9,75 min kohdalla oleva ftalialanhydridin ja 17,28 min kohdalla oleva palmitiinihappo, monissa kemianteollisuuden tuotteissa, myös maaleissa, esiintyvä rasvahappo.

4.3 Toistokokeet

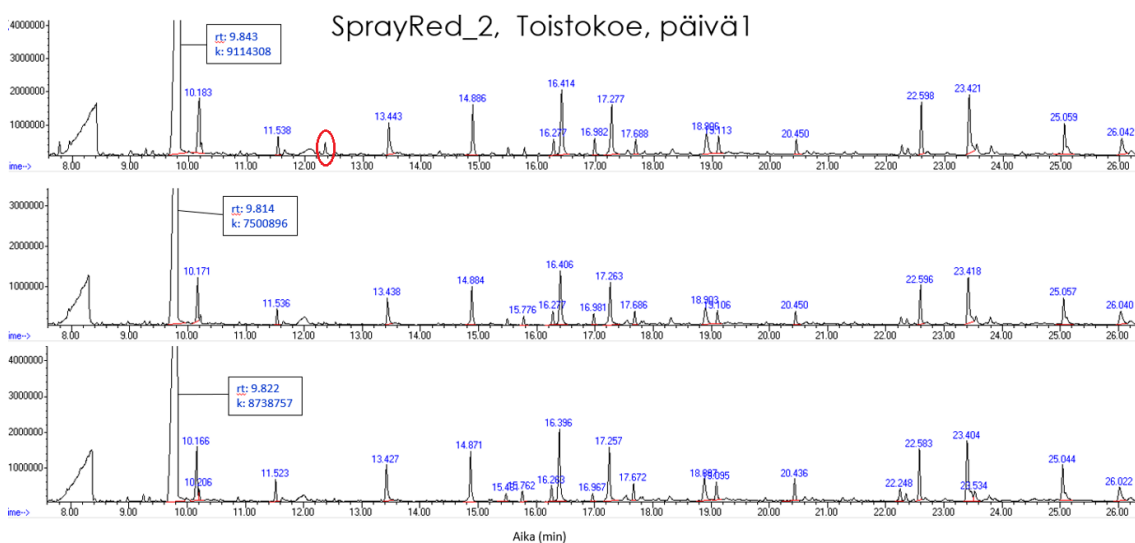
Varsinaiselle mittausepävarmuudelle ei tässä validoinnissa lasketa numeerisia tilastollisia arvoja maalitutkimuksen kvalitatiivisen luonteen ja tulosten visuaalisen arvioimisen takia. Se ei olisi mielekäästä senkään takia, että näytteenvalmistuksessa maalihiukkasten kokoa ei mitattu, vaan niiden kokoa arvioitiin

ainoastaan silmämääräisesti, joten GC-mittauksen piikkien amplitudi vaihteli luontaisesti jonkin verran. Tulosten toistettavuutta arvioitiin toistokokeilla, jossa kaksi erilaista näytettä (sprayred2 ja AKRY9) mitattiin kolme kertaa kolmessa eri mittaussessiossa (joko saman päivän aikana tai 2 peräkkäisenä päivänä), eli yhteensä 9 kertaa. Toistokokeiden kromatogrammeille suoritettiin visuaalinen arviointi, jossa keskityttiin piikkien esiintyvyyteen ja niiden keskinäisiin suhteisiin. Visuaalisen tarkastelun perusteella maalien pyGC/MS-analyysi tuottaa toistettavia tuloksia (kuvat 16 ja 17).

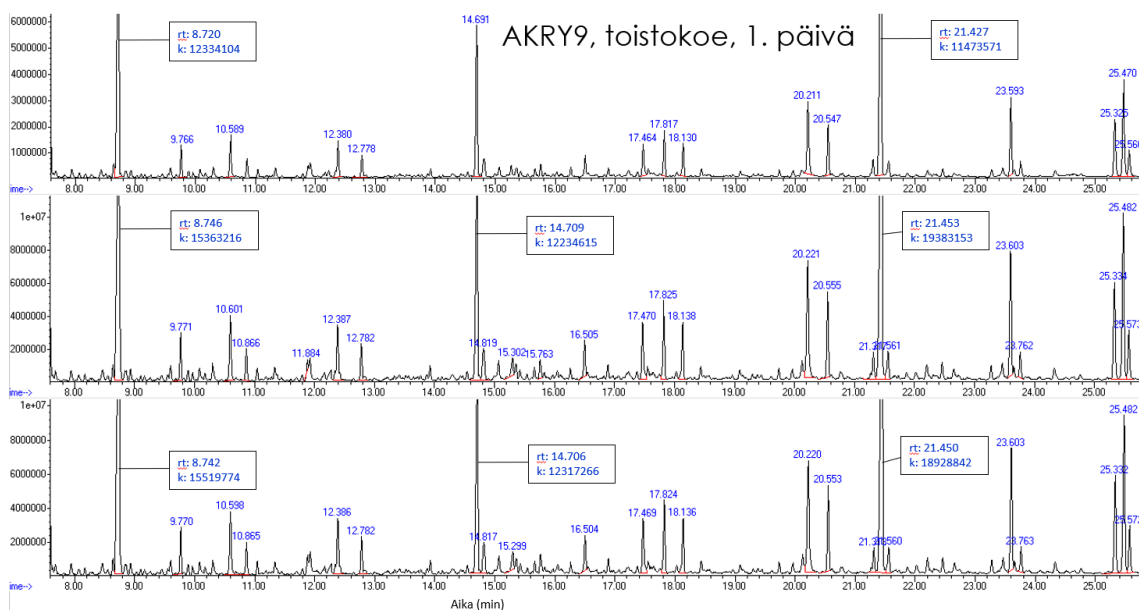
Piikkien retentioaikojen hajonta määriteltiin mittauslaitteiston analyysiohjelmalla. Toistokokeiden kromatogrammilta valittiin 7 piikkiä, joilla oli keskimäärin suurimmat pinta-alat. Nämä piikit integroitiin ja tuloksista tarkastettiin piikkien keskinäinen järjestys, joissa havaittiin olevan hieman vaihtelua. Piikkien retentioajoista laskettiin tilastolliset keskiarvot ja keskihajonnat. Retentioaikojen hajonta oli noin 0,01 min (~0,7 s). Yksittäiset retentioajat poikkesivat keskiarvosta maksimissaan 2,05 keskihajonnan verran. Jokaisen yksittäisen retentioajan poikkeama keskiarvostaan testattiin Grubbsin tilastollisella testillä, joka paljastaa poikkeavia arvoja. Yksikään arvo ei poikennut tilastollisesti merkitsevästi muista arvoista, joten retentioajoissa havaittu vaihtelu arvioitiin merkitykseltään pieneksi. Sprayred2-toistokokeiden visuaalinen tarkastelu osoitti, että yhdessä SprayRed2-näytteen ajossa oli piikki, joka ei ollut havaittavissa muissa ajoissa (Kuva 16). Tämä ei kuitenkaan vaaranna maalinäytteen luotettavaa tunnistusta, koska maalinäytteessä on riittävästi muuta yksilöivää signaalitietoa, mm. retentioajoissa ja suurimpien piikkien keskinäisissä kokosuhteissa.

Toistokokeiden perusteella valittiin menetelmän laadunvarmistusnäytteeksi akrylaattimaali AKRY9 (Tikkurilan KIVA 30 kalustelakka), jolla voidaan säännöllisin väliajoin varmistaa laitteiston tuottavan oikeita tuloksia. Laadunvarmistuksessa maalista leikataan mikroskoopin alla silmämääräisesti noin 0,3 x 0,3 mm:n neliömäisiä paloja. Paloja ei punnita. Maali soveltuu laadunvarmistusnäytteeksi, koska se levittyy tasaisesti lasipinnalle ja siitä on helppo leikata halutun kokoisia paloja. Yhdeksän kerran GC -toistomittauksissa maalin korkeimman piikin intensiteetin vaihtelu oli noin ± 30 % keskiarvosta, minkä katsottiin olevan

hyväksytyjen rajojen sisällä. Maalia on saatavilla RTL:n arkistossa riittävästi arviolta kymmenien vuosien mittaustarpeisiin.



Kuva 16. Sprayred2:n toistokokeet. Kuvassa on yhden mittauspäivän Sprayred2-maalinäytteen kromatogrammit. Ajon alussa esiintyvä suuri piikki on leikattu kuvasta, jotta pienemmät piikit näkyisivät tarkemmin. Laatikossa on ilmoitettu piikin retentioaika, rt ja piikin korkeus, k. Toistomittaukset tuottivat samanlaiset kromatogrammit piikkien esiintyvyyden osalta lukuun ottamatta 12,4 min kohdalla ensimmäisessä kromatogrammissa olevaa piikkiä, jota ei näkynyt muissa analyyseissä (ympyröity punaisella). Siniset luvut ovat pinta-alaltaan suurimpien piikkien retentioajat. Piikkien suhteelliset koot eroavat toisistaan hieman kromatogrammien välillä, mikä on tyypillistä kaasukromatografisissa analyyseissä.



Kuva 17. AKRY9:n toistokokeet. Kuvassa on yhden mittauspäivän AKRY9-maalinäytteen kromatogrammit. Kolme piikkiä on leikattu kuvasta, jotta pienemmät piikit näkyisivät tarkemmin. Laatikoissa on ilmoitettu piikkien retentioaika, rt ja piikkien korkeus, k. Toistomittaukset tuottivat samanlaiset kromatogrammit piikkien esiintyvyyden osalta. Piikkien suhteelliset koot eroavat toisistaan hieman kromatogrammien välillä, mikä on tyypillistä kaasukromatografisissa analyysissä.

5 Yhteenveto

Maalinäytteiden pyGC/MS-analyysi osoittautui menetelmäksi, jolla voidaan tuottaa tarpeeksi yksilöivää tietoa rikospaikkänäytteiden maalivertailussa. Kaikki analysoidut maalinäytteet pilkkoutuivat pyrolyysissä tuottaen pilkkoutumistuotekirjon, joiden perusteella näytteet oli mahdollista erottaa toisistaan. Validoinnissa käytettiin pyrolyysissä 500 °C:ta, eli hieman alemmaa lämpötilaa kuin European Network of Forensic Science Institutesin (ENFSI) suosittama optimaalinen pyrolyysilämpötila, joka on 550 - 700 °C. Lämpötila osoittautui tässä validoinnissa soveltuvaksi. Tässä työssä pyrolyysi toteutettiin nostamalla lämpötila tavoitteeseensa nopeasti 60 °C sekunnissa, mikä oli oleellista pyrolyysin tehokassa toteuttamisessa ja näytemolekyylien pilkkoutumisen toistettavuudessa (liite 2).

Aikaisemmat tutkimuksessa ovat osoittaneet, että varsinkin automaalien rikosteknisessä vertailututkimuksessa pyGC/MS-analyysi soveltuu erityisen hyvin joidenkin maalikerrosten, kuten värimaalikerrosten, kirkkaiden pintalakkojen (Burns & Doolan, 2005) ja pohjamaalikerrosten analyysiin (Milczarek *ym.*, 2009). Tetrametyyliammonium hydroksidilla (THAM) suoritettua derivatisaation osoitettiin lisäävän pyrolyysin tuottamien piikkien määrää ja laatua, mikä helpotti kemialliselta koostumukseltaan samankaltaisten pohjamaalien erotusta (Milczarek *ym.* 2009). Tässä validoinnissa automaalien pohjamaalikerrokset erottuivat toisistaan ilman derivatisaatiota, mutta toisaalta joidenkin maalien pyrolyysi tuotti hyvin samanlaisen pilkkomistuekirjon (kuva 9 A-C). Olisikin mielenkiintoista tutkia voisiko pyGC/MS-maalianalyysiä parantaa olosuhteita, kuten lämpötilaa tai kemiallisella käsittelyllä.

Suurinta osaa pyrolyysin tuottamista yhdisteistä ei pystytty tunnistamaan massaspektrometrillä, koska maalin rakenne hajosi niin moninaisiksi ja sattumanvaraisiksi orgaanisiksi yhdisteiksi, ettei niitä ole taltioitu tunnistuskirjastoon. Useissa tiettyyn ryhmään kuuluvien maalien kromatogrammeissa oli tunnistettavissa tietyllä retentioajalla ulos tullut piikki, joka voitiin tunnistaa massaspektrometrillä. Maalityyppien materiaalin samankaltaisuudet ovat siis havaittavissa pyrolyysin jälkeenkin mahdollistaen maalityypin tunnistuksen GC-ajon perusteella joissakin tapauksissa.

Toistokokeissa kävi ilmi, että yksittäisten piikkien esiintyvyydessä pyGC/MS-ajojen välillä voi olla eroja. Kokeiden perusteella tämä näyttää tapahtuvan vain pienille piikeille, jolloin analyysi sisältää kuitenkin riittävästi informaatiota, jotta luotettavan näytteentunnistuksen kriteerit täyttyvät. Maalinäytteiden pyGC/MS-analyysin perusteella tehtävä näytteentunnistuksessa ei täten tulisi kiinnittää liikaa huomiota yksittäisen piikin ilmaantumiseen tai poissaoloon. Mittausten perusteella voitaneen kuitenkin suositella, että maalien näytteentunnistuksen tulisi perustua kahteen pyGC/MS-ajoon. Mainittakoon lisäksi, että rikospaikoilta kerätyt maalinäytteet eivät ole yleensä yhtä puhtaita kuin tässä validoinnissa käytetyt RTL:n maalivertailukirjaston näytteet, joten näytteiden ajo kahteen kertaan tuonee lisävarmuutta rikosnäytteen ja näytteiden välisessä vertailussa.

Lähteet

Agilent 5975C TAD Series GC/MSD System Data Sheet. 2012. Verkkoaineisto. Agilent technologies. <<https://www.agilent.com/cs/library/datasheets/public/5989-6427EN.pdf>> Luettu 5.12.2024

D. Thorburn Burns & K. P. Doolan 2005. A comparison of pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry and fourier transform infrared spectroscopy for the characterisation of automotive paint samples. *Analytica Chimica Acta* 539: 145–155.

F. Dubois, R. Knochenmuss, Renato Zenobi. 1997. An ion-to-photon conversion detector for mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* Vol. 169–170: 89-98.

GUIDELINE FOR THE FORENSIC EXAMINATION OF PAINT BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY. ENFSI 2022. Verkkoaineisto. <<https://enfsi.eu/wp-content/uploads/2022/11/EPG-GDL-005.pdf>> 27.10.2022. Luettu 5.12.2024.

Daniel C. Harris & Charles A. Lucy. 2020. Quantitive chemical analysis. 10th edition. Macmillan learning.

Margareta Hägg (toim.). 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Metrologian neuvottelukunta, VTT technology 276.

Infrared Spectroscopy. Verkkoaineisto. Libretext chemistry. <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)>. Luettu 12.12.2024.

Jakub Michal Milczare, Marek Dziadosz, Janina Ziêba-Palus. 2009. Way to Distinguish Car Paint Traces Based on Epoxy Primer Layers Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chemia Analityczna* 54:173-185.

G. P. A. Turner. 1988. Introduction to paint chemistry and principles of paint technology, 3rd edition. Chapman and Hall Ltd.

Lista tutkittavista maaleista

AKRYLAATTIMAALIT

1. **AKRY1**, Kiva 10 akrylaatti kalustemaali, [harmaa]
2. **AKRY2**, Taika paint Tikkurila sisääkryyli, [harmaa]
3. **AKRY3**, Siro himmeä kattomaali, [valkoinen]
4. **AKRY4**, Helmi 10 akrylaatti kalustemaali, [valkoinen]
5. **AKRY5**, Teknos superlateksi akrylaatti, [tummanharmaa]
6. **AKRY6**, Harmony Tikkurila (täyshimmeä), [valkoinen]
7. **AKRY7**, Muuri Tikkurila, [valkoinen]
8. **AKRY8**, Lastu (paneelimaali) Tikkurila, [valkoinen]
9. **AKRY9**, Kiva 30, [kirkas]
10. **AKRY10**, Unka Akva lakka, [kirkas]
11. **AKRY11**, Supi saunasuoja akrylaatti, [kirkas]

AUTOMAALIT

1. **B4**, Altweiss, [valkoinen]
2. **B5**, Arktis silber, [metallikiiltohopea]
3. **B6**, Schwarzmet, [metallikiiltomusta]
4. **B7**, Dschungelgrün, [metallikiiltovihreä]
5. **B8**, Orientrot, [metallikiiltopunainen]
6. **B20**, Laser, [punainen]
7. **B23**, Cosmicblue, [metallikiiltosininen]
8. **B24**, Sun green, [metallikiiltovaaleanvihreä]

SPRAYMAALIT

1. **Sprayred1**, Maston lipstrick, [vaaleanpunainen]
2. **Sprayred2**, Maston metallic, [metallikiiltopunainen]
3. **Sprayred3**, Plastic padding spray lack, [punainen]
4. **Sprayred12**, Touchup paint Mazda motor corporation, [punainen]
5. **Sprayred14**, Lackspray paint painture Multona, [metallikiiltopunainen]
6. **Sprayred16**, Maston carcolor 7529, [metallikiiltopunainen]
7. **Sprayred17**, Clash viola collaso, [violetti]
8. **Sprayred18**, Clash rosa lewinski, [vaaleanpunainen]
9. **Sprayred19**, Maalitussi hardcore, [punainen]
10. **Sprayred20**, Maalitussi hardcore, [violetti]
11. **Sprayred45**, Motip autolack acryl, [metallikiiltopunainen]
12. **Sprayother36**, AT aerosolimaali, [valkoinen]
13. **Sprayother37**, Biltema diamond white, [valkoinen]
14. **Sprayother50**, Mtn hardcore blanc divinite, [valkoinen]
15. **Sprayother52**, Maston automix, [valkoinen]
16. **Sprayother108**, Doubletrouble tussikynä, [valkoinen]

17. Sprayother113, Belton molotow signal white, [valkoinen]]

TYÖKALUMAALIT

1. **TKMAALI1**, Sorkkaraudan maali, [sininen]
2. **TKMAALI2**, Sorkkaraudan maali, [sininen]
3. **TKMAALI3**, Sorkkaraudan maali, [sininen]
4. **TKMAALI4**, Sorkkaraudan maali, [tummansininen]
5. **TKMAALI5**, Sorkkaraudan maali, [keltainen]
6. **TKMAALI6**, sorkkaraudan maali, [keltainen]

Analyysiparametrit

FTIR:

analyysi suoritettiin 2500-500 cm^{-1} alueella.

Detektori: MCT, nestetyyppiäähdytetty

Ramanspektrometria:

mittaukset suoritettiin 2 laserilla: 532 nm ja 780 nm. Laserin intensiteetti ja altistumisaika säädettiin jokaisen näytteen kohdalla erikseen.

PYGC-parametrit:

injektio: splitless

pyrolyysi: 45 \rightarrow 500 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$

kryoloukku: -10 $^{\circ}\text{C}$, jäähtytty hiilidioksidilla, pidetään 2 min.

kolonnivirtaus: 1 ml/min helium

GC-uunin lämpötilaohjelma: 40 \rightarrow 280 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, post run: 290 $^{\circ}\text{C}$, 1 min

Rekisteröinti: 27 min

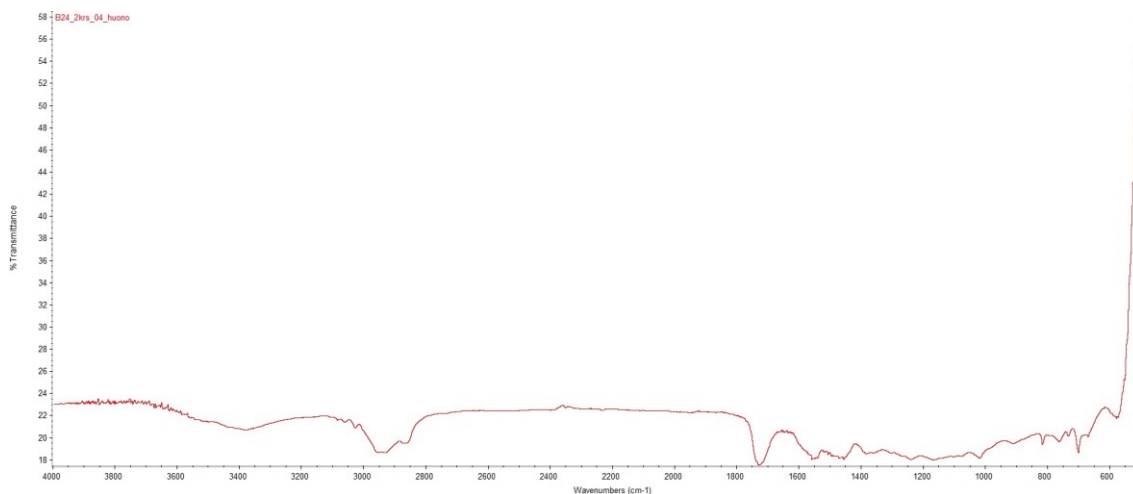
Kolonne: DB-5, 0.25 x 25 μm , 15 m

MS: ionilähde 230 $^{\circ}\text{C}$, kvadrupoli: 150 $^{\circ}\text{C}$, siirtolinja 325 $^{\circ}\text{C}$

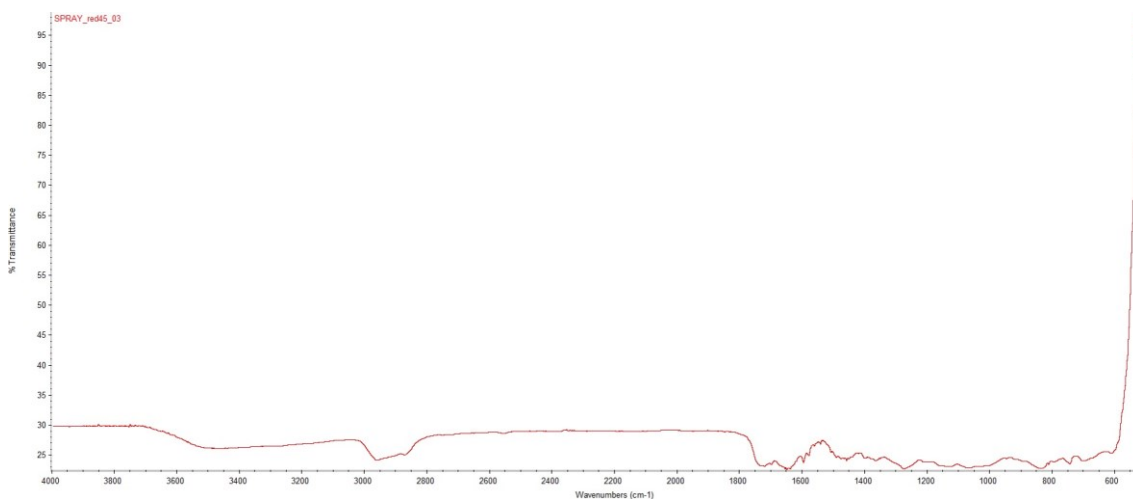
MS-toimintatila: SCAN, 2,9 skannausta/s, skannausalue: 40-550 m/z, solvent

delay: 7,5 min, gain: 1 x

Esimerkkejä huonoista FTIR-rekisteröinnistä



Automaalinäyte B24:n värimaalikerroksen FTIR-rekisteröinti. Rekisteröinnin perustaso on erittäin huono ja piikit ovat matalia ja tylppiä. Automaali oli metallinkiiltovihreää, eli maalin rakenteessa on metallihiukkasia, jotka mitä ilmeisimmin estävät IR-säteilyn pääsyn näytteen läpi, mikä näkyy huonona rekisteröintituloksena.



Punaisen Spaymaali 45:n FTIR rekisteröinti. Rekisteröinnin perustaso on huono ja piikit ovat tylppiä ja matalia.

Toistokokeiden retentioaikojen tilastollinen testi



Grubb'sin testin testiarvot

G-kriittinen = 2,215

ka (min)	9,72	10,06	14,75	16,26	17,14	22,45	23,25
	1,87	0,53	1,25	0,13	0,00	1,12	1,45
	1,61	1,40	1,64	1,97	2,05	1,67	1,69
	0,13	0,48	1,38	1,05	0,68	1,40	1,33
	0,35	0,09	0,30	0,10	0,10	0,40	0,35
	0,13	0,37	0,95	0,91	0,68	0,95	1,07
	0,85	0,91	1,21	1,25	1,56	1,09	1,07
	0,31	0,53	0,95	0,79	0,59	0,95	0,95
	1,28	1,45	0,13	0,01	0,15	0,25	0,14
	1,66	1,56	0,13	0,01	0,15	0,03	0,14

Sprayred2:n toistokokeiden 7 pinta-alaltaan suurimman piikin retentioajat ja Grubb'sin tilastollisen testin tulokset. Taulukossa on laskettuna Grubb'sin testin testi-arvot jokaiselle retentioajalle. Testi osoittaa, etteivät retentioajat poikkea tilastollisesti merkittävästi keskiarvosta (taulukon ylin rivi).



Grubb'sin testin testiarvot

G-kriittinen = 2,215

ka (min)	8,62	14,57	20,09	21,30	23,46	25,19	25,34
	0,26	0,70	0,99	0,46	0,98	1,05	0,92
	1,53	1,48	1,43	1,50	1,39	1,43	1,42
	1,34	1,35	1,38	1,38	1,39	1,34	1,42
	0,16	0,03	0,24	0,08	0,21	0,25	0,21
	0,21	0,02	0,15	0,16	0,13	0,21	0,17
	0,67	0,86	0,85	0,73	0,87	0,83	0,83
	1,26	1,12	1,03	1,25	1,03	1,04	1,08
	1,26	1,16	0,94	1,13	0,99	0,91	0,96
	0,33	0,38	0,59	0,48	0,54	0,58	0,50

AKRY9:n toistokokeiden 7 pinta-alaltaan suurimman piikin retentioajat ja Grubb'sin tilastollisen testin tulokset. Testi osoittaa, etteivät retentioajat poikkea tilastollisesti merkittävästi keskiarvosta (taulukon ylin rivi).