

Monika Małoszuk

Centrum Nauk Sądowych Uniwersytet Warszawski

ORCID: 0000-0002-1298-0953

Michał Dorosz

Narodowe Centrum Badań Jądrowych

ORCID: 0000-0003-2632-5906

Paulina Głowala

Narodowe Centrum Badań Jądrowych

ORCID: 0000-0002-8777-680X

Karolina Wójciuk

Narodowe Centrum Badań Jądrowych

ORCID: 0000-0002-2707-2990

Tomasz Matulewicz

Wydział Fizyki Uniwersytet Warszawski

ORCID: 0000-0003-2098-1216

PRÓBKI LAKIERÓW SAMOCHODOWYCH BADANE METODĄ NEUTRONOWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ

Samples of car varnish analyzed by neutron activation analysis

Wprowadzenie

Jednym z ważnych zagadnień kryminalistyki jest potrzeba zabezpieczenia potencjalnych materiałów dowodowych i ich analiza. Wykorzystuje ona w tym celu wiele metod i technik, za które odpowiada rozwój nauk ścisłych, m.in. chemii, biologii, fizyki. Niestety, powszechnymi zdarzeniami są wypadki drogowe, których np. w 2019 r. odnotowano ponad 30 tys. Zdarza się, że sprawca wypadku oddala się z miejsca zdarzenia, konieczne staje się wówczas zabezpieczenie dowodów na potrzeby śledztwa oraz postępowania sądowego. Materiałem, który może pozostać na miejscu zdarzenia, są także fragmenty powłok malarskich pojazdu.

Celem badań kryminalistycznych powłok malarskich, lakierowych oraz werniksowych jest ustalenie stopnia podobieństwa między śladem zabezpieczonym na miejscu zdarzenia a tym zabezpieczonym na ubraniu bądź narzędziu należącym do osoby podejrzanej. Analiza identyfikacyjna jest również przepro-

wadzana w celu określenia rodzaju, producenta, roku produkcji oraz przeznaczenia powłoki. Badania fizykochemiczne dotyczą przede wszystkim morfologii, składu chemicznego, pierwiastkowego oraz pochodzenia odłamków. Morfologię powłoki lakierowej określa się z użyciem metod mikroskopii optycznej, z wykorzystaniem światła białego i światła spolaryzowanego, jak również fluorescencji wzbudzonej w próbce, stosując promieniowanie nadfioletowe i z zakresu widzialnego. Mikroskopia skaningowa sprzężona z mikroanalizą rentgenowską oraz spektroskopia w podczerwieni wykorzystywane są do badania składu chemicznego. Do określenia składu pierwiastkowego próbki najczęściej służy metoda fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej. Takie badania zaczęto prowadzić w Polsce ponad dwie dekady temu¹. Można też stosować neutronową analizę aktywacyjną. Jest to metoda wymagająca stosowania reaktora. Jedyny w Polsce reaktor badawczy Maria jest eksploatowany w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku i jest to jedyne miejsce w Polsce, w którym takie badania mogą być zrealizowane. Wyniki przedstawione w tym artykule zostały opisane szerzej w pracy magisterskiej².

Próbki lakierów i techniki badawcze

Współczesna kryminalistyka wykorzystuje wiele różnych metod badań fizykochemicznych do analizy próbek lakierów. Do określenia dokładnej barwy stosowane są mikrospektrometry, natomiast do określenia budowy morfologicznej – mikroskopy optyczne. Spektroskopia w podczerwieni, chromatografia gazowa oraz spektrometria mas służą do badania składu chemicznego. Skład pierwiastkowy można określić za pomocą metody mikroskopii skaningowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską, metody ablacji laserowej sprzężonej ze spektrometrią mas, spektroskopii Ramana, fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej³, jak również metody dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej analizy aktywacyjnej. W ramach tych badań zostały zastosowane i porównane dwie metody badań fizykochemicznych: fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska oraz neutronowa analiza aktywacyjna. Warto podkreślić, że próbka badana obiema metodami nie ulega zniszczeniu.

¹ J. Nieznańska, J. Zięba-Palus, P. Kościelniak, *Physico-chemical study of car paints coats*, „Problems of Forensic Sciences” 1999, nr 39, s. 74.

² M. Małoszuk, praca magisterska, Centrum Nauk Sądowych, Uniwersytet Warszawski 2020.

³ J. Zięba-Palus, R. Borusiewicz, *Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes*, „Journal of Molecular Structure” 2006, t. 792–793, s. 286.

Próbki lakierów samochodowych

Analizie poddano 30 próbek lakierów samochodowych, pobranych w warsztatach lakierniczych z 22 samochodów, oraz 8 nowych lakierów używanych w pracach naprawczych. Samochody (audi, bmw, fiat, ford, honda, mazda, nissan, opel, peugeot, renault, seat, skoda, toyota, volkswagen, volvo) były wyprodukowane w latach 1994–2007. Kolory lakierów były różne, od jasnego (żółty) do ciemnego (czarny). Próbki poddane analizie metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej mogły być pierwotnych rozmiarów. Do napromieniania w reaktorze użyto tylko fragmentów próbek o masie wynoszącej około kilkudziesięciu miligramów. Próbki do napromieniania umieszczono w pojemnikach polietylenowych o objętości 2,5 mililitra.

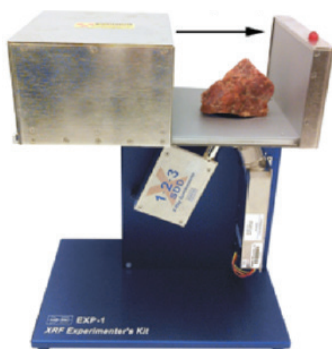
Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska⁴ (ang. *X-Ray Fluorescence* – skrótowo XRF) jest jedną z metod spektroskopii atomowych. Nazywana jest również metodą wtórnej emisji promieni rentgenowskich, polega bowiem na pomiarze charakterystycznych wartości energii fotonów (promieniowania X) emitowanych przez poszczególne atomy, które są wzbudzone pierwotnym promieniowaniem z lampy rentgenowskiej. Każdy atom danego pierwiastka charakteryzuje się unikatową konfiguracją elektronową (zdefiniowane wartości energii poziomów elektronowych). W związku z tym na podstawie zmierzonego widma promieniowania X możliwe jest określenie składu pierwiastkowego badanej próbki. Technika ta jest stosowana do analizy jakościowej i ilościowej. Nie można jej używać do oznaczania najlżejszych pierwiastków ze względu na zbyt niskie energie ich promieniowania charakterystycznego.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano spektrometr Amptek Experimenter's XRF Kit. Jest on zbudowany z lampy rentgenowskiej ze srebrną anodą, filtru wolframowego oraz detektora półprzewodnikowego do rejestracji promieniowania. Urządzenie to, przedstawione na rycinie 1, ma niewielkie rozmiary. Przykładowe widmo zmierzone tym aparatem (rycina 2) pokazuje występowanie wąskich sygnałów związanych z atomowym promieniowaniem charakterystycznym, a więc pozwala na identyfikację składu pierwiastkowego próbki. Na podstawie tego widma stwierdzono występowanie w próbce lakieru (ciemnoczerwony lakier z audi rocznik 2000) następujących pierwiastków: Fe, Ni, Sr, Ag, Ba.

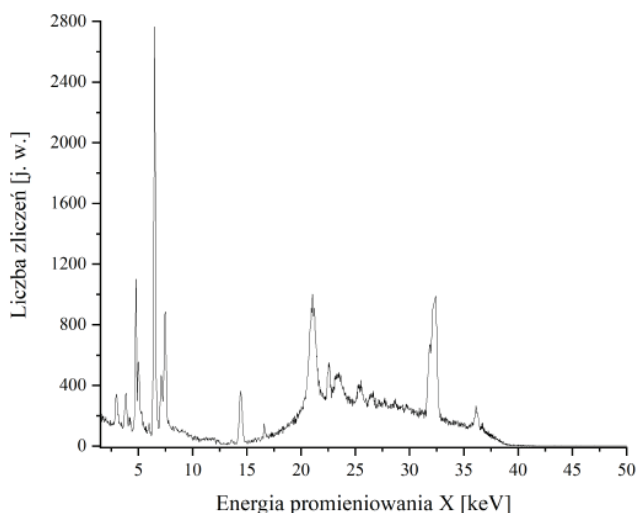
⁴ W. Kwiatek, *Analiza fluorescencyjna*, w: A.Z. Hrynkiewicz, E. Rokita (red.), *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999, s. 366.

Ryc. 1. Spektrometr Amptek Experimenter's XRF Kit. Błazniana pokrywa jest zamykana na czas pomiaru



Źródło: <https://www.amptek.com/internal-products/obsolete-products/complete-xrf-experimenter-kit>

Ryc. 2. Widmo energii promieniowania rentgenowskiego emitowanego z jednej z próbek lakieru samochodowego



Źródło: <https://www.amptek.com/internal-products/obsolete-products/complete-xrf-experimenter-kit>

Neutronowa analiza aktywacyjna

Neutronowa analiza aktywacyjna⁵ (NAA) jest techniką wykorzystującą pochłanianie neutronu przez jądro atomowe. Powstały cięższy izotop danego pier-

⁵ R. Greenberg, P. Bode, E. De Nadai Fernandes, *Neutron Activation analysis: A primary method of measurement*, „Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy” 2011, nr 66, s. 193.

wiastka może okazać się radioaktywny. W końcowej fazie przemiany promieniotwórczej może nastąpić emisja promieniowania gamma. Tak jak w przypadku poziomów elektronowych w atomie, poziomy jądrowe stanowią unikatową konfigurację charakterystyczną dla danego izotopu. Stąd pomiar energii emitowanego promieniowania gamma pozwala na jednoznaczne zidentyfikowanie izotopu występującego w próbce.

Nie wszystkie pierwiastki można oznaczać metodą neutronowej analizy aktywacyjnej. Na przykład najbardziej rozpowszechniony izotop węgla ^{12}C po wychwycie neutronu utworzy izotop ^{13}C , który też jest izotopem stabilnym. Jeśli powstaje izotop niestabilny, to ograniczeniem jest także czas połowicznego rozpadu (nie może być zbyt długi ani zbyt krótki). Czulość metody zależy silnie od prawdopodobieństwa, że dane jądro atomowe wychwyci neutron. Czulość neutronowej analizy aktywacyjnej podsumowano w tabeli 1, w której pierwiastki zostały pogrupowane według minimalnej ich zawartości w próbce. Warto zwrócić uwagę na ogromną czulość tej metody.

Tab. 1. Oszacowana czulość detekcji pierwiastków metodą neutronowej analizy aktywacyjnej⁶ dla reaktora o strumieniu neutronów termicznych wynoszącego 10^{13} neutronów/cm²s

Czulość	Pierwiastek
1 pg	Dy, Lu
1–10 pg	In, Lu, Mn
10–100 pg	Au, Ho, Ir, Re, Sm, W
0,1–1 ng	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Yb
1–10 ng	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
10–100 ng	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
0,1–1 µg	F, Fe, Nb, Ne
10 µg	Pb, S

Użyte jednostki: 1000 µg = 1 mg, 1000 ng = 1 µg, 1000 pg = 1 ng.

Badania metodą neutronowej analizy aktywacyjnej zostały przeprowadzone w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku. Wykorzystano jedyne w Polsce reaktor jądrowy Maria. Jest to reaktor badawczy o mocy cieplnej

⁶ M. Glascock, *Overview of Neutron Activation Analysis*, https://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html (dostęp 7.12.2020).

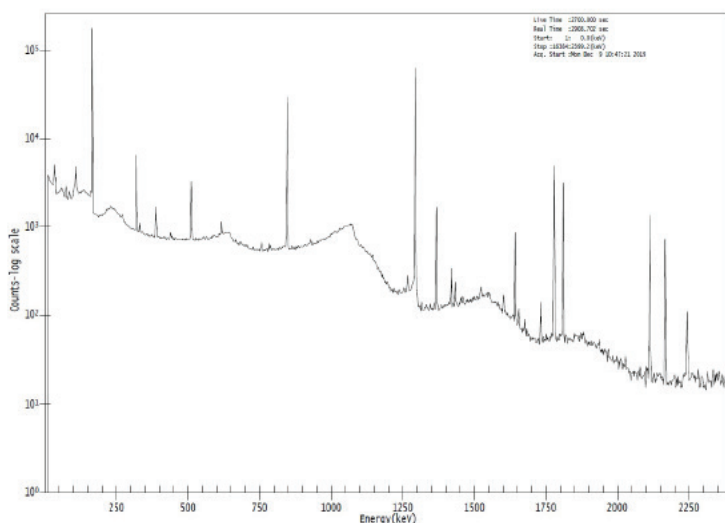
30 MW. Od momentu uruchomienia w roku 1974 był wielokrotnie modernizowany i spełnia światowe standardy bezpieczeństwa (obecna licencja na użytkowanie jest ważna do 2025 r. i planuje się dalszą eksploatację reaktora przez następne dekady). Jest stosowany do badań fizycznych i materiałowych oraz wytwarzania izotopów (głównie do celów medycznych). Pręty paliwowe zawierają uran wzbogacony w izotop ^{235}U do poziomu 19,9%. Strumień neutronów termicznych w rdzeniu reaktora wynosi około 3×10^{14} neutronów/cm²s. Przy tym strumieniu neutronów próbki lakierów były napromieniane w rdzeniu przez dwie minuty.

Napromienianie próbek przeprowadzono z zastosowaniem układu poczty hydraulicznej reaktora badawczego Maria, w dwóch seriach pomiarowych. Po wykonaniu napromienienia próbki podlegały standardowej procedurze ekspedycji, składającej się z następujących etapów:

- rozcinanie zasobnika,
- wydobywanie próbek,
- przełożenie próbek do zasobnika nienapromienionego,
- ekspedycja próbki do pomiarów (z wykorzystaniem detektora HPGe).

Dodatkowo w czasie ekspedycji próbki na zewnątrz komory izotopowej wykonywane są pomiary dozymetryczne w celu zapewnienia bezpieczeństwa personelu uczestniczącego w eksperymencie.

Ryc. 3. Widmo energetyczne promieniowania gamma emitowanego z próbki lakieru naświetlonego neutronami w reaktorze Maria



Źródło: <https://www.amptek.com/internal-products/obsolete-products/complete-xrf-experimenters-kit>

Pomiar aktywności próbek niezbędny do wykonania Instrumentalnej Neutronowej Analizy Aktywacyjnej wykonano na półprzewodnikowym detektorze germanowym wysokiej czystości (High Purity Germanium HPGe) GC3018 firmy Canberra, przy wykorzystaniu oprogramowania Genie 2000. Widmo energetyczne promieniowania gamma było mierzone w czasie 1 godziny. Przykładowe widmo dla wybranej próbki przedstawione jest na rycinie 3. Można zaobserwować wyraźne wąskie maksima odpowiadające energiom promieniowania gamma charakterystycznego dla danego izotopu. Analizując widmo jednej z próbek (srebrzysty lakier, skoda rocznik 2005) przedstawione na rycinie 3, stwierdzono występowanie izotopów następujących pierwiastków: Mg, Cl, K, Ti, Mn, Zn, Cr, Sn, Ba, Ce, Tb, Ho, W, Tl, Bi.

Analiza wyników

Pomiary dokonane opisaną wcześniej metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej pozwoliły na identyfikację (części) pierwiastków chemicznych występujących w próbkach lakierów samochodowych. Stwierdzono, że dwie próbki lakieru wykazują obecność identycznych pierwiastków. Są to próbki lakieru koloru czerwonego z samochodów wyprodukowanych w tym samym roku (1998), ale różnych marek (ford i seat). Poza wspomnianymi dwiema próbkami żadna para pozostałych próbek nie wykazuje identycznego składu pierwiastkowego.

Neutronowa analiza aktywacyjna dostarczyła także informacji o składzie izotopowym próbek. Wyniki otrzymane dzięki tej metodzie poszerzyły zakres wykrywanych izotopów i, jak się okazało, nawet te dwie dyskutowane wyżej próbki lakierów miały różny skład pierwiastkowy. Można więc uznać, że neutronowa analiza aktywacyjna jest metodą bardziej czułą niż rentgenowska analiza fluorescencyjna.

Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi⁷, można wyróżnić pierwiastki typowe dla poszczególnych kolorów. W przypadku koloru srebrnego są to: mangan, nikiel, cynk, żelazo i cyna, a dla koloru czarnego: nikiel, cynk, wapń, żelazo. Kolor niebieski składa się z wapnia, żelaza i cynku, a kolor zielony z żelaza, cynku, wapnia i cyny. W przypadku koloru czerwonego typowymi pierwiastkami są: cynk, żelazo, nikiel, koloru szarego: żelazo oraz cyrkon, a koloru żółtego: żelazo i cynk.

Dysponując dość dużą liczbą przebadanych próbek lakierów samochodowych, można się pokusić o ilościowe porównanie obu zastosowanych metod identyfikacji. Sygnaturą podobieństwa dwóch lakierów może być wartość współ-

⁷ J. Nieznańska, J. Zięba-Palus, P. Kościelniak, op. cit., s. 74.

czynnika f_{ij} zdefiniowanego jako iloraz liczby pierwiastków występujących jednocześnie w obu próbkach, oznaczonej N_{ij} , wobec całkowitej liczby pierwiastków zaobserwowanych w obu próbkach

$$f_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_i + N_j - N_{ij}}$$

gdzie N_i (N_j) oznacza liczbę pierwiastków występujących w próbce i (j). Dwie próbki o całkowicie różnym składzie pierwiastkowym będą miały wartość $f_{ij}=0$, natomiast te o identycznym składzie będą miały wartość $f_{ij}=1$ (wartość 1 charakteryzowałaby więc tylko jedną parę próbek lakierów mierzonych metodą XRF). Mniejsza wartość tego współczynnika oznacza, że próbki badane daną metodą są bardziej zróżnicowane.

Można także przeanalizować wyniki składu pierwiastkowego, uwzględniając liczbę pierwiastków indywidualnie występujących w dowolnej parze porównywanych próbek lakieru; liczbę tę oznaczymy jako g_{ij} :

$$g_{ij} = N_i + N_j - 2N_{ij}$$

Użyto oznaczeń tożsamy jak w poprzednim wzorze. Im większa jest wartość g_{ij} , a więc im bardziej dwie próbki będą się różniły składem pierwiastkowym, tym silniej dana metoda będzie je różnicować.

Uśredniając wartości zaproponowanych współczynników po wszystkich parach próbek lakierów, otrzymano rezultaty przedstawione w tabeli 2. Z analiz tych wynika ilościowo, że metoda neutronowej analizy aktywacyjnej NAA jest bardziej czuła niż analiza fluorescencyjna XRF, współczynnik f dla NAA jest bowiem mniejszy niż dla XRF (stosunkowo mniej wspólnych pierwiastków), a parametr g jest większy (większe zróżnicowanie w liczbie występujących pierwiastków). Ilościowo można stwierdzić, że metoda NAA pozwala zróżnicować próbki lakierów aż o trzy pierwiastki więcej niż metoda XRF.

Tab. 2. Zestawienie parametrów f i g ilościowego porównania zdolności różnicujących metod XRF i NAA

Metoda	XRF	NAA
Parametr f (frakcja identycznych pierwiastków)	0,40±0,21	0,35±0,13
Parametr g (liczba różnych pierwiastków)	5±2	8±3

Podano wartości średnie parametrów oraz odchylenia standardowe dla wszystkich par 30 przebadanych próbek lakierów samochodowych.

Wyłącznie wyznaczenie składu pierwiastkowego próbek lakierów samochodowych okazało się wystarczające do ich pełnego zróżnicowania. Obie zastosowane metody są także metodami ilościowymi. Oznacza to, że nawet dwie próbki, które cechowałyby się identycznym składem pierwiastkowym, mogą wykazywać inne proporcje występowania pierwiastków. Dla przedstawionej analizy nie było to konieczne.

Podsumowanie

Przeprowadzono analizę jakościową składu pierwiastkowego trzydziestu próbek lakierów samochodowych (powłok oryginalnych i nakładanych obecnie w warsztatach lakierniczych) z użyciem dwóch metod fizykochemicznych: fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) oraz neutronowej analizy aktywacyjnej (NAA). Badania metodą XRF zrealizowano za pomocą zestawu Amptek Experimenter's XRF Kit. Naświetlania neutronami konieczne do metody NAA wykonano w reaktorze badawczym Maria w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że skład pierwiastkowy pomiędzy próbkami (o różnych kolorach) istotnie się różni. Tyko jedna para próbek lakierów badana metodą XRF wykazała identyczny skład pierwiastkowy. Metoda NAA w pełni zróżnicowała wszystkie próbki lakierów. Przeprowadzono ilościowe porównanie zdolności różnicujących obu metod. Jednoznacznie wykazano, że neutronowa analiza aktywacyjna jest metodą bardziej czułą niż fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska.

Streszczenie

Przeprowadzono analizę jakościową składu pierwiastkowego trzydziestu próbek lakierów samochodowych (powłok oryginalnych i nakładanych obecnie w warsztatach lakierniczych) z użyciem dwóch metod fizykochemicznych: fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) oraz neutronowej analizy aktywacyjnej (NAA). Badania metodą XRF zrealizowano za pomocą zestawu Amptek Experimenter's XRF Kit. Naświetlania neutronami konieczne do metody NAA wykonano w reaktorze badawczym Maria w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że skład pierwiastkowy pomiędzy próbkami istotnie się różni. Tyko jedna para próbek lakierów badana metodą XRF wykazała identyczny skład pierwiastkowy. Metoda NAA w pełni zróżnicowała wszystkie próbki lakierów. Przeprowadzono ilościowe porównanie zdolności różnicujących obu metod. Jednoznacznie wykazano, że neutronowa analiza aktywacyjna jest metodą bardziej czułą niż fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska.

Słowa kluczowe: lakier samochodowy, fluorescencja rentgenowska, neutronowa analiza aktywacyjna

Summary

The qualitative analysis of the elemental compositions of thirty samples of car paints (original varnish and currently applied in car paint workshops) was carried out using two physicochemical methods: X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and neutron activation analysis (NAA). The Amptek Experimenter's XRF Kit was used for XRF studies. The neutron irradiation for NAA was carried out at Research Reactor Maria of the National Centre for Nuclear Research in Świerk. It was found that the elemental composition between the samples differs significantly. Only one pair of varnish samples tested with the XRF method showed the same elemental composition. The NAA method fully differentiated all samples. A quantitative comparison of the sensitivity of both methods to differentiate the samples was performed. NAA method was found to be more sensitive compared to the XRF technique.

Keywords: car varnish, x-ray fluorescence, neutron activation analysis

Bibliografia

Literatura

- Greenberg R., Bode P., De Nadai Fernandes E., *Neutron Activation analysis: A primary method of measurement*, „Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy” 2011, nr 66(3–4).
- Kwiatek W., *Analiza fluorescencyjna*, w: A.Z. Hrynkiewicz. E. Rokita (red.), *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- Małoszuk M., praca magisterska, Centrum Nauk Sądowych, Uniwersytet Warszawski 2020.
- Nieznańska J., Zięba-Palus J., Kościelniak P., *Physico-chemical study of car paints coats*, „Problems of Forensic Sciences” 1999, nr 39.
- Zięba-Palus J., Borusiewicz R., *Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes*, „Journal of Molecular Structure” 2006, t. 792–793.

Źródła internetowe

- Glascock M., *Overview of Neutron Activation Analysis*, https://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html (dostęp 7.12.2020).

Wkład poszczególnych autorów (w przypadku artykułu więcej niż jednego autora)

Tomasz Matulewicz, Wydział Fizyki Uniwersytet Warszawski:

autor korespondencyjny, koordynacja planu pomiarów i analizy, praca nad manuskrytem

Monika Małoszuk, Centrum Nauk Sądowych Uniwersytet Warszawski:

autor założeń, zebranie i przygotowanie próbek, analiza wyników i ich opisanie, praca nad manuskrytem

Michał Dorosz, Narodowe Centrum Badań Jądrowych:

wykonanie pomiarów w reaktorze Maria, analiza wyników, praca nad manuskrytem

Paulina Głowała, Narodowe Centrum Badań Jądrowych:

wykonanie pomiarów w reaktorze Maria, analiza wyników, praca nad manuskrytem

Karolina Wójciuk, Narodowe Centrum Badań Jądrowych:
wykonanie pomiarów w reaktorze Maria, analiza wyników, praca nad manuskrypcją

Konflikt interesów

Brak

Źródło finansowania

Brak