

自动热脱附气相色谱 - 质谱法分析 火场助燃剂汽油成分

摘要: 目的 建立检验纵火案件现场燃烧残留物中助燃剂汽油成分的方法。方法 利用自动热脱附技术对火灾残留物中的助燃剂进行富集、浓缩、脱附后经气-质联用仪(GC-MS)进行分析,结合现场燃烧环境运用目标化合物法判定是否含有助燃剂汽油成分。结论 该方法简便易行。

关键词: 自动热脱附; 燃烧残留物; 助燃剂; GC-MS

Automatic thermal desorption system and gas chromatography-mass spectrometry for accelerant gasoline identification in fire debris

DIAO Zhong-wen, XING Ruo-kui, WANG Song-cai
(Guangzhou Institute of Forensic Science, Guangzhou, 510030, China)

ABSTRACT: **objective** one method for accelerant gasoline identification in fire debris was provided in the paper. **Method** Ignitable liquid residues from fire debris samples were adsorbed and concentrated by automatic thermal desorption system, then analysed by gas chromatography-mass spectrometry, in order to determine the presence or absence of gasoline, the target compounds of gasoline were studied and fire circumstance was investigated. **Conclusion** the means is simple, convenient and practical.

KEY WORDS: automatic thermal desorption; fire debris; accelerant; GC-MS

火灾现场由于受到燃烧、水溶、氧化及其他变化的影响,导致火场残留物中助燃剂的成分及含量发生变化,特别是轻质矿物油在火场残留很少,因此给火场残留物中助燃剂的检验与认定带来了困难。目前火场残留助燃剂的提取分离方法主要有水蒸气蒸馏法、溶剂萃取法、顶空蒸气法、被动顶空浓缩法、固相微萃取法、动态顶空浓缩法,也即为 ASTM (American Society of Testing Materials, 美国材料实验协会) 标准中认可的六种方法,邱榕^[1]对这些方法的优缺点作了很好的综述。对于助燃剂的检验分析主要依赖于气相色谱法(GC)和气相色谱质谱联用法(GC/MS),其中后者兼有气相色谱高效分离性能和质谱高灵敏度、对有机物直接定性的优点,检测所得到的质谱数据能表示出残留物

作者

刁中文, 邢若葵, 王松才
(广东省广州市刑事科学技术研究所,
广东 广州 510030)

中矿物油基团的特征。最近, ASTM 又修订了 ASTM E 1387《气相色谱分析火灾现场残留物中可燃液体的标准方法》和 ASTM E 1618《气相色谱/质谱联用分析火灾现场残留物中可燃液体的标准方法》两个标准, 分别规定采用气相色谱 GC 和气相色谱-质谱仪 GC/MS 对可燃液体残留物进行分析, 其中 ASTM E 1618 标准中逐个列出了火场残留物鉴定中汽油、中质石油馏分、重质石油馏分等的目标检测组分和谱库检索 CAS 号等。

自动热脱附系统 ATD (automatic thermal desorption) 可以自动化完成挥发性有机物富集、浓缩、脱附, 它是利用填充有吸附材料的吸附样品管去吸附提取挥发性有机物, 然后将吸附样品管在 ATD 中加热使挥发性有机物脱附、冷凝入阱、再加热冷阱使其脱附分流进入 GC 系统进行分析的一种设备, 该技术具有快速、准确、灵敏、不需要有毒有机溶剂的特点。采用热脱附系统对火场残留助燃剂富集、浓缩的研究鲜有报道, 我们利用热脱附系统对火灾残留物中的挥发物富集、浓缩、脱附, 再应用 GC/MS 进行分析, 取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE clarus500 气相色谱-质谱联用仪, PE TurboMatrix 热脱附仪 (ATD650): 美国珀金埃尔默(PerkinElmer)公司产品; TurboMass5.0 软件。93# 汽油为广州石化总厂生产。

1.2 实验条件

1.2.1 气相色谱-质谱条件

PE-5ms 毛细管气相色谱柱(30m × 0.25mm × 0.25 μm); 载气为氦气, 纯度 99.999%, 流速 1.5mL/min; 初始柱温为 40℃, 保持 3min, 以 5℃/min 程序升温至 80℃, 再以 10℃/min 程序升温至 280℃, 保持 5 min, 接口温度 200℃。

离子源类型 EI, 源温 200℃, 传输线温度 200℃, 质量扫描范围:m/z 15-300amu。

1.2.2 热脱附条件

两阶模式脱附: 第一阶吸附样品管脱附, 脱附温度 300℃, 脱附时间 5min; 冷阱捕集温度 - 30℃, 捕集时间 3min; 第二阶冷阱脱附, 脱附温度 300℃, 脱附时间 1min, 升温速率 40℃/s; 六通阀温度 250℃, 传输线温度 200℃, 柱流速 1.5ml/min, 阱前分流流速 97ml/min。

1.3 样品采集

将火场提取的检材和美国 SUPELCO 公司的 Tenax TA 吸附样品管放入一个尼龙薄膜袋中, 不要使用一般的塑料物证袋, 以免汽油残留物成分溶渗出, Tenax TA 吸附样品管两端用滤纸包裹以免被污染, 然后用封口机将尼龙薄膜袋封口密封, 置于室温下扩散吸附两天, 从尼龙薄膜袋中取出 Tenax TA 吸附样品管, 接在 ATD 系统可同时放置 50 个样品管的自动进样盘上进行自动热脱附分离和供 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附管类型及吸附条件的选择

ATD 系统有多种类型吸附样品管, 如 Tenax TA 吸附样品管、Carbotrap 300 吸附样品管、Air Toxics 吸附样品管等, 不同的吸附管里面填充的吸附材料或填充方式有所区别, 并且应用范围也不一样^[2], 如 Carbotrap 300 吸附样品管里面依次填充有三种吸附材料(见图 1), 以扩大吸附挥发性物质范围, Tenax 吸附样品管适合分析在 n-C7 到 n-C26 之间的芳香族、非极性挥发性低的化合物。吸附条件(吸附温度、吸附时间)会影响采集到的样品成分和含量, 一般延长吸附时间或升高吸附温度会增加吸附的样品含量, 详细的研究正在进行中。

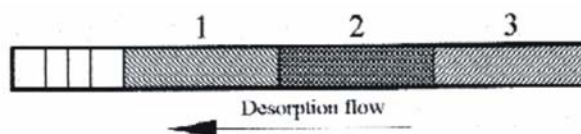


图 1、1 为 Carbotrap C 材料 (适于分析 C12-C20), 2 为 Carbotrap B 材料 (适于分析 C5-C12), 3 为 Carbosieve S III 材料 (适于分析 C2-C5)

2.2 目标化合物法分析汽油残留物成分

火场中常见的助燃剂为汽油、柴油和煤油等物质, 它们均含有丰富的碳氢化合物, 其中国内有文献^[3]、^[4]报道检测出汽油含有 94 种组分(国外文献检出 124 种组分), 柴油检出 67 种组分, 这给火场中助燃剂的定性分析带来了困难。1991 年, Keto 和 Wineman 就建立了分析包括汽油、中质的石油馏分 and 重质石油馏分在内的各类可燃液体目标化合物的方法^[5], ASTM 标准方法中分析火灾残留物也是运用目标化合物方法。参考 ASTM E 1387 和 ASTM E 1618 标准方法, 文献^[5]给出了新鲜无铅汽油的色谱图(见图 2), 以及被用作判定依据的目标化合物(表 1), 其中 C2- 烷基苯和 C3- 烷基苯的出峰先后顺序与章虎等人^[3]的研究结果一致。检验时依据这些目标化合物

的出现情况来判定是否含有汽油，通常做法：一、从色谱图外观匹配性上分析，依据已知汽油的标准色谱图来判断出检材的总离子流色谱图上的目标化合物，再通过质谱图库去检索进行证实，一般所有主峰都要进行检索和记录；二、为了减少杂质（或其他背景挥发物）的干扰作用，可借助提取离子色谱图，某些离子可以代表某一特定种类的化合物，典型碳氢化合物的质谱特征离子如表2所示。选择适当的特征离子，然后把其提取离子色谱图进行复合，用复合的提取离子色谱图与已知的汽油标准色谱图进行比对，除了考察目标化合物的出现与否，还要比对他们相对含量情况异同。

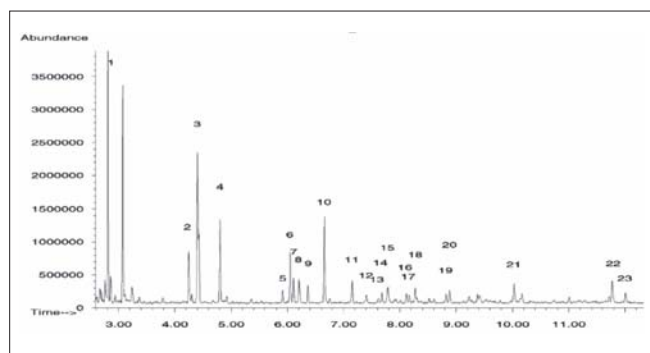


图2. 新鲜无铅汽油色谱图

序号	目标化合物
1	Toluene (甲苯)
2	Ethylbenzene (乙苯)
3	m-Xylene, p-xylene (间二甲苯, 对二甲苯)
4	o-Xylene (邻二甲苯)
5	Propylbenzene (丙苯)
6	1-Ethyl-3-methylbenzene (1-乙基-3-甲基苯)
7	1-Ethyl-4-methylbenzene (1-乙基-4-甲基苯)
8	1,3,5-Trimethylbenzene (1, 3, 5-三甲苯)
9	1-Ethyl-2-methylbenzene (1-乙基-2-甲基苯)
10	1,2,4-Trimethylbenzene (1, 2, 4-三甲苯)
11	1,2,3-Trimethylbenzene (1, 2, 3-三甲苯)
12	Indane (1, 2-二氢茚)
13	1,3-Diethylbenzene (1, 3-二乙苯)
14	1-Methyl-3-propylbenzene (1-甲基-3-丙基苯)
15	1,4-Diethylbenzene (1, 4-二乙苯)
16	4-Ethyl-1,3-dimethylbenzene (4-乙基-1, 3-二甲苯)
17	4-Ethyl-1,2-dimethylbenzene (4-乙基-1, 2-二甲苯)
18	2-Ethyl-1,3-dimethylbenzene (2-乙基-1, 3-二甲苯)
19	1,2,4,5-Tetramethylbenzene (1, 2, 4, 5-四甲基苯)
20	1,2,3,5-Tetramethylbenzene (1, 2, 3, 5-四甲基苯)
21	Naphthalene (萘)
22	2-Methylnaphthalene (2-甲基萘)
23	1-Methylnaphthalene (1-甲基萘)

由于火场现场的情况十分复杂，燃烧蒸发的程度影响轻组分的含量，因此不能依据相对较轻组分和相对较重组分（在汽油中绝对含量少）目标化合物的缺失来排除助燃剂汽油的存在，但中间组分C3-烷基苯和C4-烷基苯的缺少基本可以排除汽油的存在。另外，虽然汽油燃烧残留物的总离子流色谱图一般情况下符合轻组分相对含量变少、重组分相对含量增加的规律，但实际案例中由于燃烧介质不同、燃烧环境（燃烧时间、程度）不同，均会影响燃烧介质中助燃剂组分的含量，从而总离子流色谱图也会有所不同^[7]。

表 2. 特定种类化合物的质谱特征离子

种类 (Families)	特征离子 (m/z)
烷烃 (Aliphatic)	43, 57, 71, 85, 99
环烷烃、烯烃 (Alicyclic olefinic)	41, 55, 69, 83, 97
苯系物 (Simple aromatic)	91, 105, 119, 133
萘系物 (Naphthalene alkylnaphthalenes)	128, 142, 156, 170

图3A为向脱脂棉加入微量汽油后用ATD气相色谱质谱法分析的汽油总离子流色谱图，图3B为其提取91, 105, 119, 128, 142离子色谱复合图。总离子流色谱图外观上与图2高度匹配，基于苯系物和萘系物的提取离子复合图外观上与总离子流图也十分相象，因此分析汽油纵火案件可利用这些离子的提取离子色谱复合图与汽油色谱图进行比较。图4、5为一起纵火案件利用ATD气相色谱质谱法分析助燃剂残留物色谱图，由图可以看出未烧塑料瓶盖的色谱图外观上与汽油十分匹配，且同一组分（如C2-烷基苯、C3-烷基苯）的相对含量情况也匹配，只是不同组分的相对含量有差别，这或许与汽油的品种有关；燃烧塑料残骸由于燃烧环境影响和塑料高温裂解，其总离子流图很复杂，难以从外观上判断与汽油色谱图的匹配性，但考察其提取离子色谱复合图，与汽油的色谱图还是相当匹配，只是因为燃烧作用其轻组分含量相对减少，重组分含量相对增加，符合汽油燃烧残留物的变化规律。

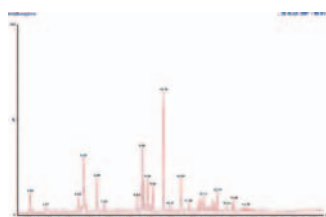


图3A. 汽油挥发气体总离子流色谱图

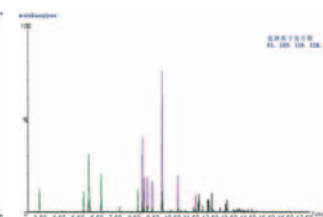


图3B. 汽油选择离子色谱复合图

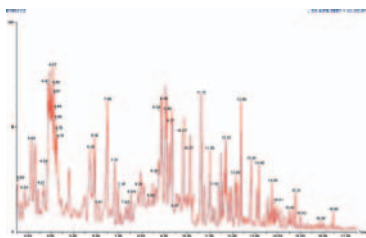


图 4A、塑料残骸挥发气体总离子流色谱图

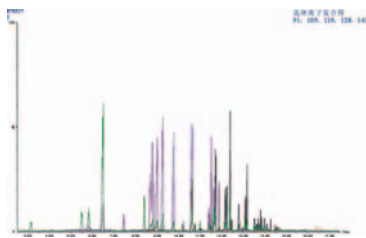


图 4B、塑料残骸选择离子色谱复合图

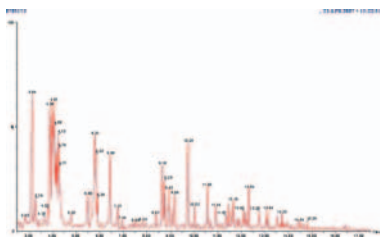


图 5A、未烧塑料瓶盖挥发气体总离子流色谱图

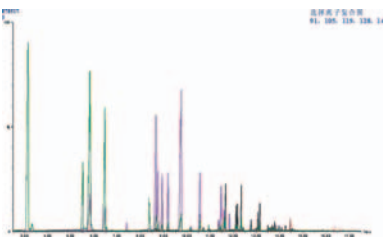


图 5B、未烧塑料瓶盖选择离子色谱复合图

2.3 讨论

ATD系统优点:一是吸附样品管能把吸附到的样品完全进样到色谱柱中供分析(若不分流),灵敏度高,特别适用于低助燃剂残留量的检材分析,有最精确的分析方法之称。也正因如此,用它在分析助燃剂残留物时容易出现饱和和过载现象。二是用一个吸附样品管对一份检材进行样品吸附采集,能够有效地避免交叉污染。三是使用一次可承载50个样品管的自动进样盘进样,自动化运行,操作简便,节省时间。

自动热脱附气相色谱质谱法分析纵火案件助燃剂汽油成分是十分灵敏、高效、省时和避免交叉污染的方法。结合现场燃烧环境,运用目标化合物法基本可以判定助燃剂汽油残留物成分的有无。

参考文献:

- [1] 邱榕.火场残留助燃剂的提取分离及气相色谱/质谱分析[J].中国安全生产科学技术, 2007 (1): 35-39.
- [2] Perkin-Elmer,TurboMatrix Series Thermal Desorbers User's Guide[M].218-225
- [3] 章虎,陈关喜,冯建跃.93号汽油样品组分的GC/MS分析[J].分析测试学报, 2003,22(5):56-59.
- [4] 蔡智鸣,张俊勇,杨科峰,等.色谱/质谱测定市售0号柴油成分[J].同济大学学报,2002,30 (1):124-126.
- [5] Keto R O and Wineman P L. Detection of petroleum - based accelerants in fire debris by target compound gas chromatography/mass spectrometry [J]. Anal. Chem.,1991,63: 1964 - 1971.
- [6] Cavanagh-steer K, Pasquier E D, Roux C, et al. The transfer and persistence of petrol on car carpets[J].2005,147,71-79.
- [7] 姜华.固相微萃取与气相色谱仪联用技术在火场助燃剂检验中的应用[J].刑事技术, 2006, 6.