

气相色谱 - 质谱联用仪分析火场残留物中的汽油成分

祝兴华, 王新钢, 彭 波

(公安部四川消防研究所, 公安部消防局四川火灾物证鉴定中心, 四川 都江堰 611830)

近年来, 我国纵火案件呈上升趋势^[1]。纵火是一种严重危害公共安全的刑事犯罪。在纵火案中, 火灾现场的纵火剂种类的确定是消防部门分析和认定火灾原因和火灾性质的重要依据之一, 也是刑侦部门及时侦破纵火案件有力的证据之一。常见的纵火剂有燃料油 (如汽油、煤油、柴油等) 和稀释剂 (如香蕉水、天拿水等)。由于纵火剂的助燃效应, 纵火现场存在燃烧速度快、燃烧面广的燃烧特点, 从而导致消防火调人员提取的物证仅含有微量甚至痕量的纵火剂。因此采用仪器分析火场残留物中的纵火剂种类是很有必要的。由于汽油其易燃、便于得到的特点, 成为纵火现场中常用的纵火剂。目前, 国内外通常使用定性方法对火场残留汽油进行检测, 如有薄层色谱法^[2]、紫外光谱法^[3]、高效液相色谱法^[4]、气相色谱法^[5]以及气相色谱 - 质谱联用法^[6]等方法。

相对于其他方法来讲, 气相色谱 - 质谱法 (GC - MS) 不仅可以提供保留时间, 而且还能提供质谱图, 因此在定性方面更加可靠; 同时气相色谱 - 质谱法可以排除气相色谱法中存在的基质干扰, 具有更高的灵敏度和信噪比。因此气相色谱 - 质谱法在国外较为广泛地用于纵火现场残留汽油的分析, 其检测结果一直是法庭上常被采用的技术证据之一。

本文通过对汽油及其燃烧产物等样品进行分析和比较, 同时根据火灾现场背景材料进行模拟火场燃烧情况, 初步探讨了火场中汽油的残留成分, 并将此方法应用到火场残留物中汽油成分的测定。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Agilent 6890 - 5973N GC/MS 气相色谱 - 质谱联用仪。

1.2 样品采集

取适量汽油, 采用正己烷稀释, 室温下自然挥发浓缩, 得汽油标样溶液。

以脱脂棉为载体, 取适量汽油燃烧残留物, 采用正己烷萃取, 室温下自然挥发浓缩, 得汽油燃烧残留物标样溶液。

根据火灾现场情况, 模拟汽油纵火实验, 将得到的汽油残留物, 采用与汽油标样溶液一致的处理步骤, 得模拟火场汽油标样溶液。

取适量某纵火火灾现场起火点处汽车右侧前后轮胎地面燃烧残留物, 采用与汽油标样溶液一致的处理步骤, 得样品溶液。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 HP - 5MS 毛细管色谱柱, 30 m × 250 μm × 0.25 μm, 载气为高纯度氦气, 分流比 10:1; 进样口温度 250, 柱温为起始温度 40, 保持 5 min, 以 3 /min 升温至 100, 保持 5 min, 以 5 /min 升温至 250。

1.3.2 质谱条件 接口温度 250, 离子源温度 200, 四极杆温度 170, 电离方式 EI, 电子能量 70eV, 扫描质量范围为 40 ~ 400 u。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

将“1.2”中所得汽油标样溶液、汽油燃烧残留标样溶液、模拟火场汽油标样溶液以及样品溶液, 采用手动进样方式进行测定, 获得相应的总离子流色谱图 (见图 1~6)。

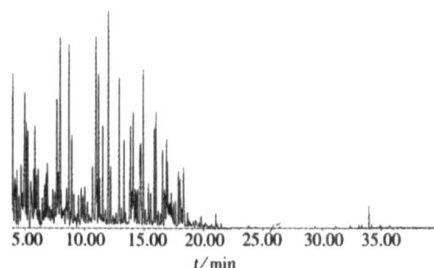


图 1 汽油标样 TIC 图

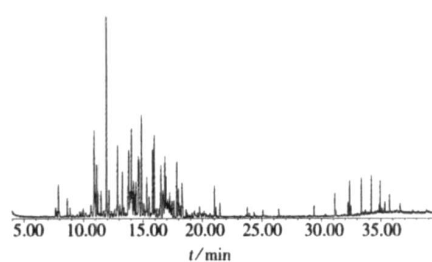


图 2 未完全燃烧汽油标样 TIC 图

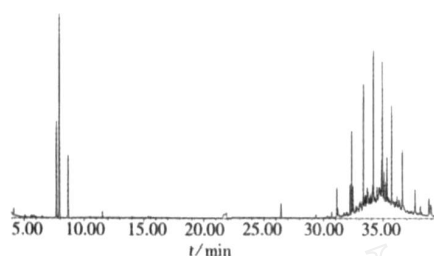


图 3 完全燃烧汽油标样 TIC 图

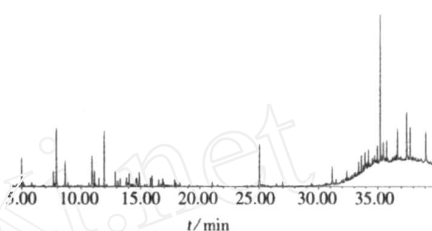


图 4 淋有汽油的汽车轮胎燃烧产物 TIC 图

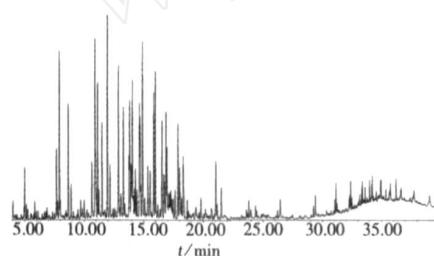


图 5 汽车右前轮胎地面燃烧残留物 TIC 图

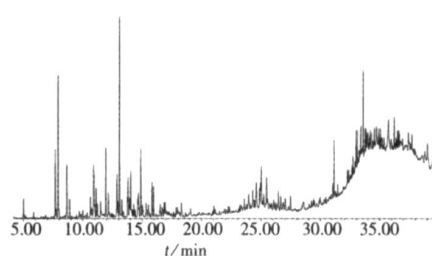


图 6 汽车右后轮胎地面燃烧残留物 TIC 图

2.2 讨 论

虽然不同条件下的样品的总离子流色谱图峰型各异,但是其中有些成分仍然是固定不变的。根据对汽油标样和汽油燃烧残留成分的总离子流图分析,发现汽油燃烧后的残留成分中根据不同的检材有可能检出直链烷烃、 C_3 -苯、 C_4 -苯、茚满、萘、 C_1 -萘、 C_2 -萘、 C_3 -萘、联苯、蒽以及菲等化合物。

将上述规律用于分析模拟火场汽油标样溶液以及汽车纵火火场残留物样品的总离子流图,得到某汽车纵火现场中残留的是汽油成分,为破解此次案件提供了有利的证据。

3 结 论

采用气相色谱-质谱联用仪检测火灾现场的汽油残留物,取得了良好的效果。但是值得注意的是火场残留物成分复杂,不同的背景干扰会给测定结果带来一定的影响,一定要综合现场情况以及以往案例的经验积累等各因素去判断汽油存在与否。

参考文献:

- [1] 公安部消防局编. 中国火灾统计数据年鉴 2003[M]. 北京: 中国人事出版社, 2003
- [2] 林 松, 韦 敏, 用薄板层析法检测火场残留物中的矿物油[J]. 消防科学与技术, 1999, (4): 80-80
- [3] 刘 峰, 花 艳, 张 健. 汽油燃烧烟尘的紫外分光光度分析[J]. 消防科学与技术, 2004, (3): 296-298
- [4] 田桂花, 鲁志宝, 邓震宇. 高效液相色谱 (HPLC) 在火灾原因鉴定中的应用[J]. 消防科学与技术, 2004,

(3): 296 - 298

- [5] 邵建章, 文玉秀, 张 健, 等. 裂解气相色谱法分析火场燃烧残留物的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2004, 40 (7): 378 - 380.
- [6] Chris Lennard Fire Cause & Fire Debris Analysis[R]. 13th INTERPOL Forensic Science Symposium, Lyon, France, October 16 - 19, 2001.

Identification of Gasoline in Fire Debris by Gas chromatography - Mass Spectrometry

ZHU Xing-hua, WANG Xin-gang, PENG Bo

(Sichuan Fire Research Institute of Public Security Ministry, Sichuan Fire Evidence Identification Center
of Fire Department of Ministry of Public Security, Dujiangyan 611830, China)

Abstract: The chemical detection of gasoline traces in fire debris is a challenge requiring highly sensitive, hyphenated analytical systems. The gas chromatography-mass spectrometry is suitable for the task. In this study, GC - MS were optimized to identify gasoline in simulated fire. And it was successful to apply this method to detect the gasoline in fire debris.

Key words: Gasoline; Fire debris; Gas chromatography - mass spectrometry

(上接第 338 页)

- [6] BUTENHOFF J L, GAYLOR D W, MOORE J A, et al [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2004, 39: 363 - 380.
- [7] BUTENHOFF J L, KENNEDY G L Jr STEVEN R, et al [J]. Toxicology, 2004, 196: 95 - 116.

Determination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Its Salts in Fluor-paints by GC - MS

LÜ Gang^{1,2}, WANG Li-bing¹, LIU Shao-cong^{1,2}, LI Shu-fen², LI Xiu-ping¹

(1. Tianjin Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042, China;

2. Institute of Chemical and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Ultrasonic extraction technique was used to extract perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts from fluor-paints. The extract was quantified after filtration and concentration by gas chromatography - mass (GC - MS) method using perfluorodecanoic acid methyl ester as an internal standard. The GC - MS conditions were: HP-Innowax capillary column; oven temperature, 50 (5 min) $\xrightarrow{30^\circ/\text{min}}$ 240 (5 min); splitless mode; injection volume, 1 μL ; negative chemical ion source, reacting gas, CH_4 , 20%; select ion scan mode (SM); Line range was 1.0 - 1.0 $\times 10^5$ $\mu\text{g/L}$; the correlation coefficient was 0.999; the low limit of detection (LOD) was 0.1 $\mu\text{g/L}$. The RSD was 4.24% and 3.58% respectively for low and high concentration of PFOA, and the average recovery was between 86% - 111%.

Key words: Fluor-paint; Perfluorooctanoic acid (PFOA); Ultrasonic extraction; GC - MS