

利用TurboMatrix 650 ATD分析纵火研究中的液体助燃剂

简介

火灾研究涉及多种不同类型的调查分析, 包括从犯罪现场调查到化学分析。如果着火原因可疑, 分析将包括使用气相色谱仪 (GC) 检测是否含有液体助燃剂; 该分析可以包括使用质谱仪 (MS) 作为首选的检测器或者用以确证分析。气相色谱质谱联用仪 (GC/MS) 通过色谱图的指纹图谱来鉴定助燃剂; 质谱检测器可以对指纹图谱的标记化合物及其碎片进行进一步确证。

ASTM分类表将液体助燃剂划分成6个主要的类别 (表1, 第2页), 该表是帮助分析鉴定助燃剂的有用工具。该表的每一行都描述了一类助燃剂, 内容包括化合物的特征和相关的离子碎片。将这些检测到的离子碎片和这些特征化合物相关联则可将实验数据和ASTM关于助燃剂分类联系起来。

GC/MS分析之前, 火灾残骸需要进行样品收集及制备来获得有代表性的样品, 并将其转变成适合GC分析的基体。推荐的样品基体种类、样品收集、储存容器和样品制备的方法可通过文献和美国试验材料学会建立的相关分析方法查阅 (ASTM国际性组织)。文献提供的样品制备方法大致分为三类: 顶空、溶剂萃取、水蒸汽蒸馏。对于GC/MS分析, 经典的样品制备方法是顶空或者溶剂提取。

作者

William Goodman
PerkinElmer, Inc.
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484 USA

Bertsch 和 Zhang的“化学分析纵火案中残骸的样品制备”(Sample preparation for the chemical analysis of debris in suspect arson cases)的文献,讨论了用带有自动热解析(ATD)和动态顶空方式采集样品的方法。该文献指出了普通样品制备方法的优势和不足之处。在这篇文章中,动态顶空和热解析被描述为非常灵敏和洁净的方法,其唯一不利的方面是单个的样品管不能进行多次分析。

本文献研究的目的是减少样品制备中的溶剂使用,并利用ATD的样品回收技术以使得单个样品管可以进行多次分析。本应用文献讨论了多方面的内容,包括样品基体、样品收集和储存、样品容器、样品引入、利用TurboMatrix™ 650 ATD 和 Clarus® GC/MS 系统提供的独特解决方案。

试验

样品采集: 测试的木材样品,在其表面不加和加入了液体助燃剂-汽油,分别进行燃烧,用水浇灭,分别收集样品储存于0.5L的玻璃瓶中。

样品制备: 使用动态顶空萃取技术处理上述木材的燃烧

残骸样品, 以提供GC/MS分析。具体操作步骤为, 加热装有样品的玻璃瓶至80° C, 并在该温度平衡20min。样品玻璃瓶中的物质被50mL/min的干燥、洁净的气流吹到填料为Tenax TA的ATD金属样品采集管中, 采集样品2min, 这时ATD样品管置于加热炉的外面, 温度为室温(21° C)。本应用文献使用Tenax TA 填料的ATD样品采集管, 主要是由于纵火样品通常含有大量的水分, 而Tenax具有良好的疏水性能, 可以大大减少进入分析系统的水份。标准物质是从Restek (Bellefonte, PA) 获得。文献使用的系列汽油标准, 包括未风化汽油, 和25,50,75及99%风化汽油。5µL的标准溶液, 用甲醇稀释, 直接加入ATD样品采用管, 采样管使用50mL/min的干燥、洁净气流吹扫5min, 除去甲醇。

仪器分析: 本应用文献使用配有PerkinElmer® TurboMatrix 650 ATD的Clarus 600 T GC/MS系统分析液体助燃剂。

TurboMatrix 650 ATD的加热区域温度设置为250° C, 以防止高分子的重组份冷凝。根据二级解析技术, 将第二次分流而回收的样品可进行再次分析和/或满足存档的需要。本应用可用过在GC柱温箱增加辅助温度传感器实现恒流模式的控制(表2, 第3页)。

表1 ASTM助燃剂的分类表-ASTM方法E1387-01

表1 ASTM助燃剂的分类表-ASTM方法E1387-01				
Class Number	Class Name	Hydrocarbon Range	Dominant Component Classes	Diagnostic Ions (<i>m/z</i>)
1	Light Petroleum Distillates	C ₄ - C ₈	Alkanes	43,57,71
2	Gasoline	C ₄ - C ₁₂	Alkanes Alkylbenzenes Naphthalene	43,57,71 91,106,120 128,142,156
3	Medium Petroleum Distillates	C ₈ - C ₁₂	Alkanes Alkylbenzenes	43,57,71 91,106,120
4	Kerosene	C ₉ - C ₁₆	Alkanes Alkylbenzenes	43,57,71 91,106,120
5	Heavy Petroleum Distillates	C ₁₀ - C ₂₃	Alkanes Alkylbenzenes Naphthalenes	43,57,71 91,106,120 128,142,156
0	Miscellaneous	Variable	Alkanes	43,57,71
0.1	Oxygenated Solvents		Alkylbenzenes	91,106,120
0.2	Isoparaffins		Alcohols	31,45
0.3	Normal Alkanes		Ketones	43,58
0.4	Aromatic Solvents		Esters	43,73
0.5	Naphthenic/paraffinic solvents		Terpenes	93,136
Adapted from the American Society for Testing and Materials Methods				

如表3所示, 使用一根0.32μm直径的熔融石英传输线连接ATD和Elite-1MS毛细管柱。气相色谱柱的初始温度为35° C, 以15° C/min的速率升至280° C, 气相总的运行时间为20min。质谱仪扫描范围是m/z30-500, 每秒循环扫描4次。质谱加热传输线维持280° C。使用TurboMass™的GC/MS软件控制仪器, 并给出数据报告。

表2 TurboMatrix 650 ATD的操作条件	
热解析单元	PerkinElmer TurboMatrix 650ATD
传输线温度	250°C
阀温度	250°C
采样管温度	250°C
捕集阱温度 (低)	-25°C
捕集阱温度 (高)	250°C
捕集阱升温速率	冲击式
捕集阱保持时间	10 min
解析时间	1 min
解析气流时间	1 min
气相循环时间	30min
入口分流	开
出口分流	开
每个采样管进样	多次
分流模式	流速
热解析模式	2-步解析及再次采集
吹扫	关
载气模式	流速
色谱柱	1mL/min
再次采集流速	50 mL/min
解析	1 mL/min
解析过程中色谱柱设置	1 mL/min
传输线类型	短
采样管类型	金属
采样管填料	Tenax TA

表3 GC/MS操作条件	
气相色谱仪	PerkinElmer Clarus 600GC
分析色谱柱	Elite -1MS (15mX0.25 mmX 0.1 μm)
载气类型	He
柱温箱程序	35°C保持1min, 15°C/min升至280°C保持3min
检测器类型	质谱
质谱仪	PerkinElmer Clarus 600MS
气相进样口温度	280°C
离子源温度	280°C
扫描类型	全扫描
扫描质量范围	m/z30-500
全扫描时间	0.2s
扫描时间延迟	0.05s

结论

在纵火样品的制备时, 使用一系列风化的汽油标准进行分析。图1是风化汽油样品系列的谱图, 由此可看出, 汽油和99%风化汽油的总离子流指纹图谱非常不同。在图2至图4中 (第4页), 每一类ASTM所确定的特征化合物均一一呈现。

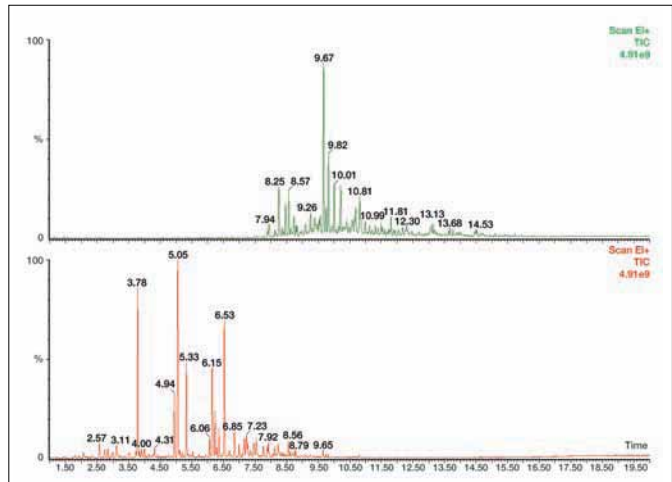


图1 未风化汽油 (下) 和99% 风化的汽油标准 (上) 的总离子流图

图2是烷基苯或者苯系物(苯, 甲苯, 乙苯和二甲苯)的谱图, 正如你所见到的, 这些是未风化的汽油的主要组分。由于其高挥发性和低分子质量, 烷基苯首先被蒸发, 在99%风化的汽油样品中含量很低。相反的, 萘的挥发性小很多(图3), 在未风化的汽油样品中含量很少, 作为99%风化汽油的主要组分在指纹图谱中存在。汽油中的烷烃(图4)具有很宽的挥发性范围, 从而可与高度风化标准的高质量的物质区别。

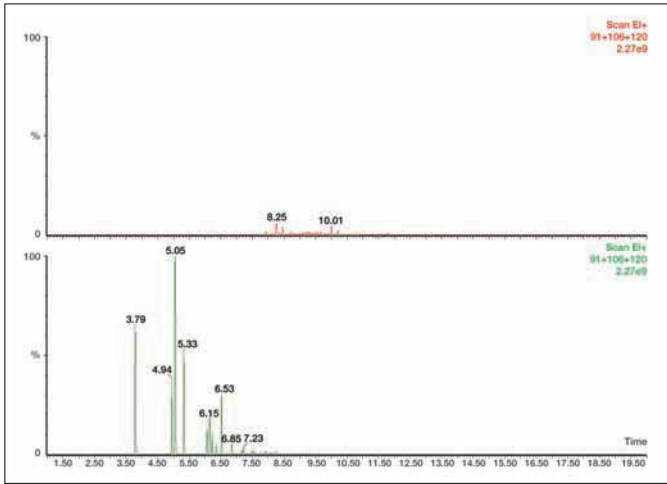


图2未风化汽油样品中烷基苯提取离子 (m/z 91,106,120) 色谱图 (下) 和99%汽油提取离子色谱图 (上) 的比较

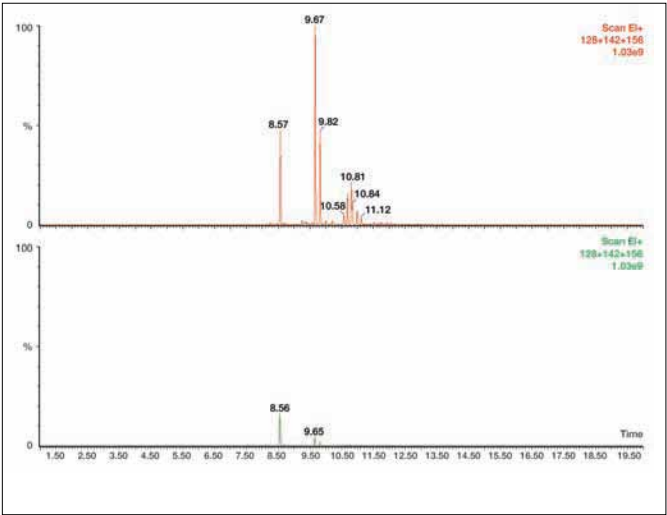


图3未风化汽油样品中萘提取离子 (m/z 128,142,156) 色谱图 (下) 和99%汽油提取离子色谱图 (上) 的比较

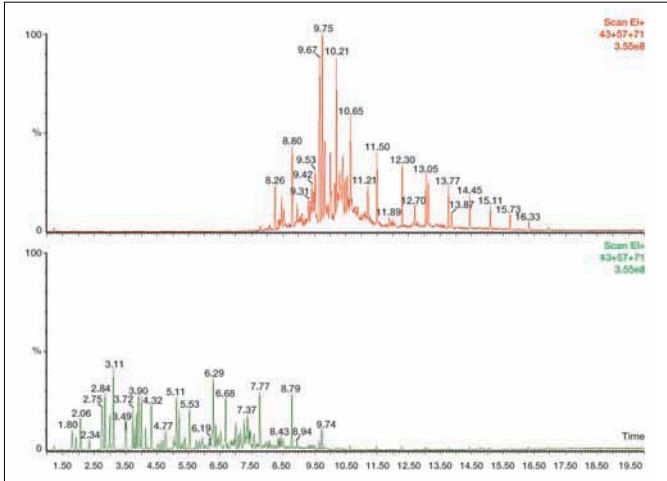


图4未风化汽油样品中烷烃提取离子 (m/z 43,57,71) 色谱图 (下) 和99%汽油提取离子色谱图 (上) 的比较

根据加热和燃烧的持续时间及助燃剂使用的体积, 纵火样品的指纹图谱将随着加入特定助燃剂的风化程度不同而改变。组成特定助燃剂的每种类别的化合物的监测应该通过参考物质和样品分析同时进行, 以确保正确的鉴定结果。本文献分析了通过加入和不加入汽油作为助燃剂燃烧的两个木材样品, 分析的色谱图见图5所示, 由图可知, 很明显存在一种助燃剂。

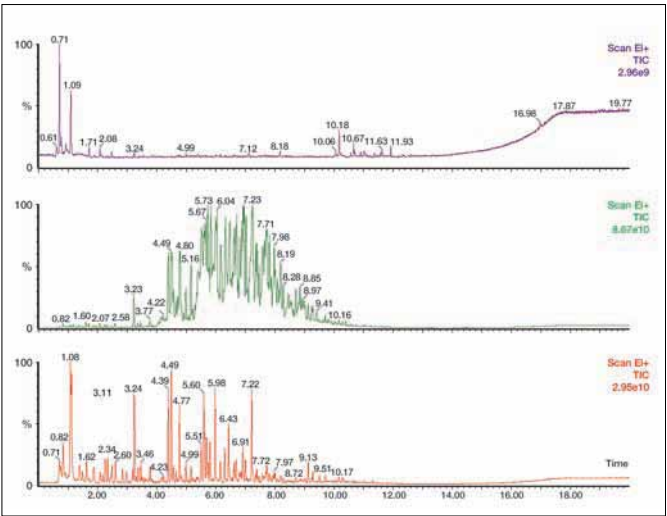


图5未加入汽油燃烧的木块样品色谱图 (上)、加入汽油燃烧的木块样品, 低分流比的色谱图 (中)、加入汽油燃烧的木块样品, 高分流比的色谱图 (下)

在整过研究过程中, TurboMatrix 650 ATD系统采用了样品回收的模式, 再次收集样品在第二步的热解析过程中自动发生。进入GC传输线之前, 从ATD冷阱中解析的化合物以50:1分流。分流的结果是49mL/min的流速返回进入样品采集管(再次收集), 1mL/min进入分析色谱柱, 近似98%的样品的可以用于再次分析。

本实验采用的测试样品, 加入汽油的量太多, 为了采集有效指纹数据的色谱图(图5), 必需以更高的分流比重重新进行分析。当获得合适的分流比, 在确定的条件下, 连续重复分析样品15次, 每次分流比为50:1, 见图6所示。纵火样品能够被一次次地重复用于分析确认。

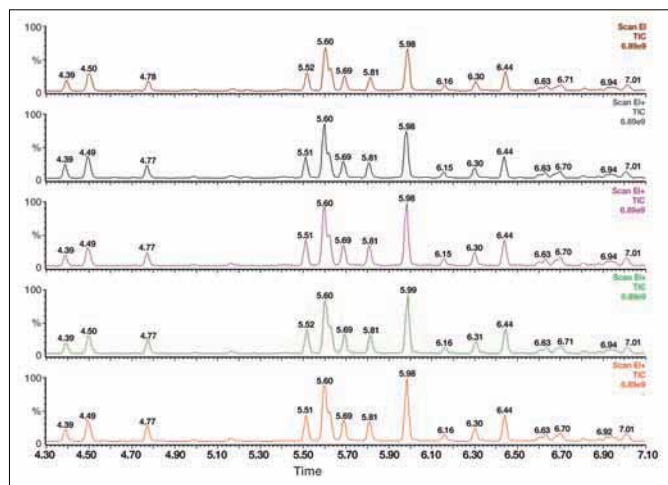


图6 使用单个的ATD采样管再次采集、再次分析, 5次的色谱图比较

结论

作为所有呈堂证供, 纵火研究数据的产生必须是有法律效力的, 并有双样分析和样品存档。样品回收功能使得实验室对同样的样品可以执行多次重复分析, 并保存仪器上的样品(热解析管)和大量的残骸样品。

在纵火研究中, 加热萃取配合动态顶空和自动热解析使用, 很明显是一种洁净、很灵敏的样品制备技术。另外, 该样品制备技术减少了萃取溶剂的使用, 降低了碳的使用, 减少溶剂, 降低成本, 减少样品制备时间及溶剂暴露的危害。

参考文献

1. American Society of Testing and Materials. ASTM Method E1387-01 Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by Gas Chromatography. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA: ASTM, 2002:543-53.
2. Bertsch W., Zhang Q. Sample preparation for the chemical analysis of debris in suspect arson cases. Anal Chim Acta 1990; 236:183-95.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: 800 820 5046 或 021-38769510

传真: 021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。