

挥发时间对土壤中残留汽油成分的影响 及其在火灾调查中的应用*

李盈宇, 梁 栋, 沈 浩

(中山大学工学院//广东省消防科学与技术重点实验室, 广东 广州 510006)

摘 要: 该文研究了土壤基质对汽油的吸附性, 得出了汽油的总离子峰面积在土壤基质上的变化趋势以及汽油中的不同组分在土壤基质上的变化规律。通过对汽油中目标化合物和典型特征化合物离子色谱峰面积与时间的关系进行拟合分析, 得出了汽油目标化合物和特征化合物的时效性拟合曲线。结果显示, 汽油中的不同组分在基质中的保存时间不同, C5 烷基苯, 萘及其取代物的保存时间最长, 其次是茚满和 C4 烷基苯, C1、C2 和 C3 烷基苯的保存时间最短。

关键词: 汽油; GC-MS; 挥发性; 火灾调查

中图分类号: O621.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)05-0107-05

Effect of Volatile Time on Residual Gasoline Compound in Soil Matrix and Application in Fire Investigation

LI Yingyu, LIANG Dong, SHEN Hao

(Guangdong Provincial Laboratory of Fire Science and Technology// School of Engineering,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The absorption property gasoline attached on soil matrix was studied. The relationship between peak areas and target/typical compounds of gasoline was obtained by fitting peak areas and time. The result showed that retention times of these compounds in gasoline attached on soil were different. The retention times of C5 alkylbenzene, naphthalene and methylnaphthalene were longer than those of indane and C4 alkylbenzene. In comparison, the retention times of C1, C2 and C3 alkylbenzenes were shortest.

Key words: gasoline; GC-MS; volatility; fire investigation

随着社会经济的快速发展, 人民法律意识的逐渐提高, 火灾物证鉴定已经成为火灾调查工作中一个非常重要的程序, 受到越来越广泛的重视。火灾事故调查逐渐由“眼看, 手摸, 鼻子闻”的阶段提升到一个科学鉴定的领域。《火灾事故调查规定》第21条对火灾物证鉴定进行了规定“火灾现场提取的痕迹物证如果需要技术鉴定的, 应当送交公安消防机构鉴定部门或者其委托的专业技术部门进行鉴定”^[1]。

对火场物证的化学分析主要是检测火场残留的碎片中是否存在易燃易爆物质。据调查, 采用易燃

液体助燃剂进行放火的较多, 几乎占放火案的80%以上, 而使用汽油放火的案件占总的纵火案件的95%以上^[2]。要准确地查明纵火案件的原因, 对常用的助燃剂的本身性质分析是十分重要的。美国检验与材料协会(American society for testing and materials) ASTM对火场中的易燃液体的检测方法 with 标准进行了规定^[3-9]。Vell^[10]使用毛细管气相色谱联接离子阱检测器(ITD), 对火场残留物中的助燃剂进行检测, 同时使用质谱(MS)重复检测。Tan等^[11]利用气相色谱-质谱仪(GC-MS)探测火灾现场中基于石油产品的助燃剂, 同

* 收稿日期: 2013-04-26

基金项目: 广东消防科学技术重点实验室基金资助项目(2010A060801010)

作者简介: 李盈宇(1985年生), 女; 通讯作者: 沈浩; E-mail: shhao@mail.sysu.edu.cn

时利用多变量识别技术判断是否为认为纵火。查正根等^[12]利用利用固相微萃取 (SPME) 的高富集性和气相色谱 - 质谱 (GC-MS) 的精确性, 采用 SPME/GC-MS 方法对模拟纵火现场中的常见火灾残留物进行分析, 并通过比较其特性化合物, 利用二甲基苯、三甲基苯、四甲基苯及甲基萘类化合物各自异构体的特征比值, 很好地减少分析过程中背景干扰。

然而, 涉及助燃剂本身时效性的研究很少。由于火灾现场情况复杂, 助燃剂一般在附着在各种基质上燃烧, 因此对助燃剂在各种基质上的挥发性的研究非常有必要性。本文对汽油类助燃剂在土壤中的挥发性进行了研究。由 GC-MS 检测得到的指纹图谱可知挥发不同的时间后, 助燃剂中各成分的种类和含量都有所不同。本实验选取汽油中常见的甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、1, 3, 5 - 三甲苯、1, 2, 3 - 三甲苯、1, 2, 4 - 三甲苯、茚、五甲苯、萘、2 - 甲基萘、1 - 甲基萘等 25 种物质为代表, 分别分析了它们在挥发不同时间后的含量变化。

1 实验部分

1.1 材料与仪器设备

97 号汽油, 中国石油化工股份有限公司广州石油分公司; 正己烷, 色谱纯, 广州金华大化学试剂有限公司; 土壤样品, 中山大学东校区地下 30 cm 处; Vortex 600 自动在线定量系统, 莱伯泰科 (北京) 有限公司; 气相色谱 - 质谱联用仪 (GC-MS), 美国安捷伦公司 (7890A-5975C)。

1.2 样品处理

土壤于 150 °C 的条件下烘干 12 h, 经 20 目铁筛过筛, 以二氯甲烷为萃取溶剂索氏抽提 10 h, 再于 400 °C 的条件下烘干 4 h, 最后密封保存冷却至室温备用。

用微量进样器取 0.5 mL 97 号汽油注在土壤 (20 g) 中, 编号为土壤 1 号 - 6 号, 其中 1 号为空白样品。然后在温度为 17.0 ~ 22.0 °C、相对湿度为 30% ~ 74%、静风条件下保存, 在 1、6、12、24 和 96 h 后取样进行分析。本实验中的样品采用溶剂提取法进行处理。当样品挥发一定时间后, 各样品置于密封的广口瓶中用 30 mL 正己烷超声萃取 5 min, 然后定量浓缩至 1 mL 备用。

1.3 样品检测

GC 条件: 气相色谱分析柱为 HP-MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 石英毛细管柱; 程序升温: 初

始温度 40 °C, 保持 2 min, 以 8 °C/min 的速度升温至 150 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 速度升温至 250 °C, 保持 2 min, 总运行时间 29.75 min, 进样量: 1 μL; 分流比: 10: 1; 进样口温度: 250 °C; 载气为高纯氮气, 流量: 1 mL/min。MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 溶剂延迟 3 min。所得总离子流色谱图利用 NIST08 谱库进行分析, 找出相关特征化合物。

自动化质谱图解卷积及鉴别系统 (AMDIS—Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System) 定性参数分析模式 (Type of analysis) 设为 simple, 最小匹配因子 (Minimum match factor) 设为 60, 仪器参数: 数据格式 (Data file format) 设为 Agilent files, 仪器类型 (Instrument type) 设为 Quadrupole, 检出信号阈值设为 (Low), 质荷比范围 (m/z) 设为 Auto。

2 实验结果与讨论

2.1 汽油总离子流色谱图

图 1 是 97 号新鲜汽油样品的总离子流色谱图。通过气相色谱质谱检测及标样对比, 结果显示, 汽油中的主要成分包括: C₇ - C₁₂ 的烷烃, 正辛烷、正壬烷, 正十二烷等; 芳香烃, C₁、C₂、C₃、C₄ 和 C₅ 取代苯, 萘和萘的取代物, 茚满和茚满的取代物等; 另外还有少量的不饱和烃等有机物上百种。色谱图自动积分结果显示: 芳香烃类化合物含量最高, 占总含量的 86.779%, 其次是烷烃类化合物占 8.928%, 萘和萘的取代物, 茚满和茚满的取代物等占 2.939%, 不饱和烃占 1.354%。

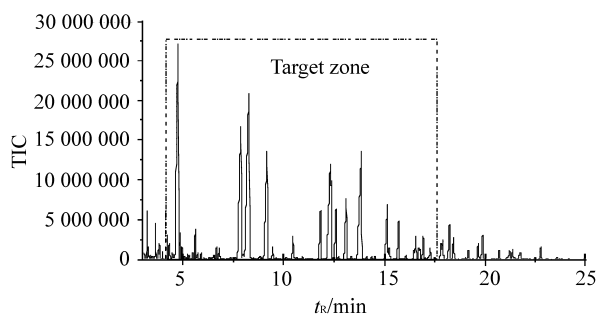


图 1 97 号汽油的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of fresh gasoline (97#)

图 2 为目标区域 (保留时间从 4.0 ~ 17.5 min) 中 22 种目标化合物色谱峰积分总面积随着挥发时间的变化关系图。从图中可以看出, 随着挥发时间的延长, 目标化合物色谱峰积分总面积快速降低,

96 h 后, GC-MS 几乎检测不到土壤基质上残留的汽油目标化合物。通过对残留汽油成分总离子色谱峰面积 (A) 与挥发时间 (t) 进行对数线性模型分析, 得出二者关系式为 $\ln(A)=18.3-1.41 \ln(t)$, 见图 2。从中可以看出吸附在土壤基质上的汽油残留物随着时间的增加呈指数函数降低。

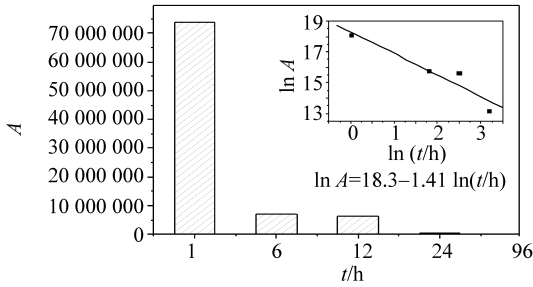


图 2 土壤中 97 号汽油目标化合物总离子峰面积随时间变化关系图

Fig. 2 Relationship between target compounds' peak areas of gasoline (97#) and volatilization time at soil matrix

2.2 AMDIS 分析

由于汽油中一些结构类似的成分在色谱图上出现部分甚至完全重叠, 或质谱图互相交错, 干扰谱库检索而无法得到理想的结果, 难以进行人工解析。而自动质谱退卷积定性系统 (AMDIS) 能够从 GC/MS 分析混合物所得的复杂色谱图中自动地去卷积处理提取出每个成分的“纯净”质谱图和相关色谱信息, 并将这些信息与目标物谱库中化合物进行比较, 鉴定出匹配因子值大于使用者设定值的色谱峰成分, 使之成为重叠峰的成分分析的重要手段^[13]。

表 1 是利用自建的汽油色谱 - 质谱库 (97GASOLINE. MSL), 对挥发 1、6、12、24、96 h 后土壤中含有的部分汽油残留成分 (表 1 中所示) 进行辨识, 做出目标化合物峰面积随时间的变化趋势。汽油残留化合物中先挥发的成分为正构烷烃, C1、C2、C3 和 C4 烷基苯, 当挥发 24 h 时土壤中只存在 C5 烷基苯。在实验条件下保存 24 h 后, GC-MS 检测不到茛满及其甲基取代物的存在, 但是, 仍能检测到萘的甲基取代物的存在。96 h 后, 检测不到任何目标化合物。汽油中各组分在基质中的保留时间除了跟土壤基质的吸附性有关以外, 还跟物质本身的饱和蒸汽压和沸点有关。如甲苯 (沸点 110.8 °C, 饱和蒸汽压 4 kPa/26.03 °C); 茛满 (沸点 178 °C, 饱和蒸汽压 9.33 kPa/98 °C);

萘 (沸点 218 °C, 饱和蒸汽压 0.11 kPa/50.0 °C)。物质的饱和蒸汽压越高, 沸点越低, 物质越容易挥发。由上述结果可以看出, 在不同的时间段汽油样品中所含的化合物成分是不相同的, 因此实验室在鉴定火场中是否存在汽油类助燃剂要根据提取物证的时间不同选取不同的目标化合物, 以免给火灾调查过程提供错误的信息。

表 1 不同挥发时间后残留的 97 号汽油成分
Table 1 Compounds in gasoline (97#) at different volatilization times

序号	t_R /min	名称	挥发时间/h ⁽¹⁾				
			1	6	12	24	96
1	4.19	甲苯	+	-	-	-	-
2	6.05	乙苯	+	-	-	-	-
3	6.22	对二甲苯	+	-	-	-	-
4	6.84	正壬烷 (C9)	+	-	-	-	-
5	8.02	丙基苯	+	-	-	-	-
6	8.19	1, 2, 3-三甲基苯	+	-	-	-	-
7	8.87	1, 2, 4-三甲基苯	+	+	-	-	-
8	8.96	正癸烷 (C10)	+	-	-	-	-
9	9.75	茛满	+	-	-	-	-
10	9.93	茛	+	-	-	-	-
11	10.05	1-甲基-4-丙基苯	+	+	+	-	-
12	10.21	2, 4-二甲基-1-乙基苯	+	-	-	-	-
13	10.67	1-甲基茛满	+	-	-	-	-
14	10.98	十一烷	+	+	+	-	-
15	11.17	1, 4-二甲基-2-乙基苯	+	-	-	-	-
16	11.45	1, 2, 3, 4-四甲基苯	+	+	+	-	-
17	11.82	4-甲基茛	+	+	+	-	-
18	12.70	萘	+	+	+	-	-
19	12.88	十二烷	+	+	-	-	-
20	14.43	五甲基苯	+	+	+	+	-
21	14.70	2-甲基萘	+	+	+	+	-
22	16.93	2, 7-二甲基萘	+	+	+	+	-

1) “+”表示有, “-”表示无

2.3 提取离子色谱分析

图 3 (a) 中为挥发 96 h 后样品总离子流色谱图 (保留时间 12.00 ~ 18.00 min)。通过查找色谱峰和 AMDIS 检索, 均未发现该区域中的特征化合物, 选择萘 (m/z 128)、甲基萘 (m/z 142) 和二甲基萘 (m/z 156) 作为提取离子, 进行提取离子色谱分析, 如图 3 中 (b) (c) 和 (d) 所示。从

中可看出,保留时间为 12.71 min 时出现 $m/z = 128$ 提取离子色谱峰,保留时间为 14.70 min 时出现 $m/z = 142$ 提取离子色谱峰,保留时间为 16.90 min 时,出现 $m/z = 156$ 提取离子色谱峰,三者分别对应萘、甲基萘和二甲基萘。通过提取特征离子色谱图,结合保留时间可以确定痕量的汽油残留成分。

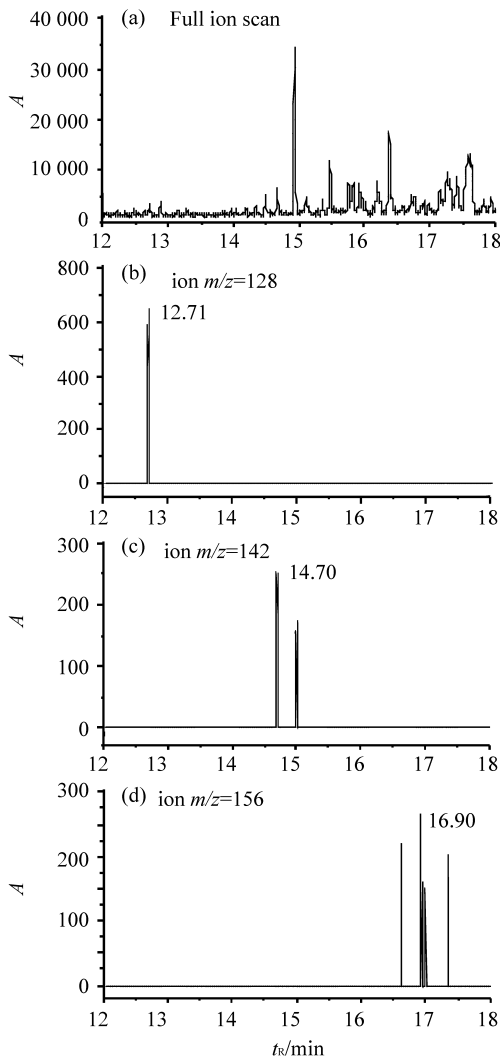


图 3 挥发 96 h 后样品总离子流色谱图

(a)、 $m/z = 128$ (b)、 $m/z = 142$

(c) 和 $m/z = 156$ (d) 提取离子色谱图。

Fig. 3 Total ion chromatogram (a), $m/z = 128$

extracted ion profiling (b),

$m/z = 142$ extracted ion profiling

(c) and $m/z = 156$ extracted ion profiling

(d) of gasoline sample with 96 hours' volatilization

汽油中的不同组分在土壤基质上的变化规律。通过对汽油中目标化合物和典型特征化合物离子色谱峰面积与时间的关系进行拟合分析,得出了汽油目标化合物和特征化合物的时效性拟合曲线。结果显示,汽油中的不同组分在基质中的保存时间不同,C5 烷基苯,萘及其取代物的保存时间最长,其次是茚满和 C4 烷基苯,C1、C2 和 C3 烷基苯的保存时间最短。这些数据,为火场勘查人员适时提取相应的火灾物证提供了借鉴。本研究只对吸附在土壤的汽油成分进行了研究,针对故意纵火案件,汽油常常附着在纵火者的衣物、皮肤、头发上,因此对衣物、皮肤、头发等对汽油的吸附性研究非常有必要性。

参考文献:

- [1] 叶文霞. 火灾物证鉴定制度存在问题及对策研究[J]. 警察学院学报, 2009, 25(2): 75-78.
- [2] 耿惠民. 放火案鉴定技术研究[J]. 消防科学与技术, 2005, 24(6): 769-772.
- [3] American Society for Testing and Materials. ASTM E1387-2001, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [4] American Society for Testing and Materials. ASTM E1618-2001, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [5] American Society for Testing and Materials. ASTM E1385-2001, Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by steam distillation [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [6] American Society for Testing and Materials. ASTM E1386-2001, Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris by solvent extraction [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [7] American Society for Testing and Materials. ASTM E1388-2001, Standard practice for sampling of headspace vapors from fire debris samples [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [8] American Society for Testing and Materials. ASTM E1412-2001, Standard practice for separation of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with activated charcoal [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.

3 结论

本文研究了土壤基质对汽油的吸附性,得出了汽油的总离子峰面积在土壤基质上的变化趋势以及

(下转第 117 页)

- weeds *Plantago major*, *P. lanceolata* and their cultivated ally *Povata*[J]. Proceedings Indian National Science Academy B, 1995, 61(6): 471 - 478.
- [8] SADRAS V O, BANGE M P, MILROY S P. Reproductive allocation of cotton in response to plant and environmental factors[J]. Annals of Botany, 1997, 80: 75 - 81.
- [9] SHARMA N, KOUL A K, KAUL V. Patterns of resource allocation of six *Plantago* species with different breeding systems[J]. Journal of Plant Research, 1999, 112: 1 - 5.
- [10] KAUL V, SHARMA N, KOUL A K. Reproductive effort and sex allocation strategy in *Commelina benghalensis* L, a common monsoon weed[J]. Botanical Journal of the Linnean Society, 2002, 140: 403 - 413.
- [11] McDOWELL S, TURNER D. Reproductive effort in invasive and non-invasive *Rubus*[J]. Oecologia, 2002, 133: 102 - 111.
- [12] ALLEN G A, ANTOS J A. Reproductive effort in males and females of the dioecious shrub *Oemleria cerasiformis* [J]. Oecologia, 1988, 76: 111 - 118.
- [13] ANTOS J A, ALLEN G A. Patterns of reproductive effort in male and female shrubs of *Oemleria cerasiformis*: a 6-year study[J]. Journal of Ecology, 1999, 87: 77 - 84.
- [14] PICKERING C M, ARTHUR J M. Patterns of resource allocation in the dioecious alpine herb *Aciphylla simplicifolia* (Apiaceae)[J]. Austral Ecology, 2003, 28: 566 - 574.
- [15] CHESTER A L, SHAVER G R. Reproductive effort in cotton grass tussock tundra [J]. Holartic Ecology, 1982, 5: 200 - 206.
- [16] van ANDEL J, VERA F. Reproductive allocation in *Senecio sylvaticus* and *Chamaenerion angustifolium* in relation to mineral nutrition [J]. The Journal of Ecology, 1977, 65: 747 - 758.
- [17] GADGIL M, SOLBRIG O T. The concept of r - and k-selection: Evidence from wild flowers and some theoretical considerations [J]. American Naturalist, 1972, 106: 14 - 31.
- [18] STRUIL G J. Growth patterns of some native annual and perennial herbs in southern Wisconsin [J]. Ecology, 1965, 46: 401 - 420.
- [19] CHAMBER J C. Relationships between seed sizes fates and seedling establishment in alpine ecosystem [J]. Ecology, 1995, 76: 2124 - 2133.
- [20] FENNER M, THOMPSON K. The ecology of seeds [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 110 - 111.
- [21] WILLEMS J H, HUIJSMANS K G A. Vertical seed dispersal by earthworm: a quantitative approach [J]. Ecography, 1994, 17: 124 - 130.
- [22] DUNN C P, SHARITZ R R. Population structure, biomass allocation and phenotypic plasticity in *Murdannia keiskei* (Commelinaceae) [J]. American Journal of Botany, 1991, 78(12): 1721 - 1723.
- [23] REEKIE E G, BAZZAZ F A. Reproductive effort in plants I. carbon allocation and production [J]. American Naturalist, 1987, 129(6): 876 - 896.
- [24] 杨起简, 孙彦, 于同泉, 等. 几种引进牧草种子质量检验分析 [J]. 北京农学院学报, 2003, 18(4): 255 - 258.
- [25] 徐荣, 韩建国. 草坪型高羊茅种子成熟过程中活力变化及适宜收获期研究 [J]. 中国农业科学, 2003, 36(7): 834 - 839.

(上接第 110 页)

- [9] American Society for Testing and Materials. ASTM E2154 - 2001, Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with solid phase microextraction (SPME) [S]. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [10] TAN Beijing, HARDY J K, SNAVELY R E. Accelerant classification by gas chromatography/ mass spectrometry and multivariate pattern recognition [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 422: 37 - 46.
- [11] ALFRED J. Arson investigation using the ion trap detector [J]. Journal of the Forensic Science Society, 1992, 2(32): 131 - 142.
- [12] 查正根, 宗若雯, 李松阳, 等. SPME/ GC-MS 在对火场残留物分析中的应用及其数据分析 [J]. 火灾科学, 2007, 16(2): 115 - 121.
- [13] 杨潇, 芮光伟, 钟智超, 等. 9 种花椒超临界 CO₂ 萃取物中化学成分的 GC/MS/AMDIS 分析 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(3): 158 - 162.