

## GC-MS 定量分析火场残留物中汽油组成\*

沈浩, 李盈宇, 梁栋

(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:** 建立了以正己烷为溶剂、超声波震荡提取、气相色谱-质谱联用仪测定火场残留汽油中 8 种目标化合物的方法。各组分的浓度在 0.1 ~ 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内具有良好的线性, 线性相关系数  $r^2$  大于 0.995, 测定结果的标准偏差 ( $n=7$ ) 小于 5%。实际样品的测量结果表明, 未烧汽油样品中甲苯含量高于其它 7 种目标化合物, 在燃烧残留地毯中, 仅可检验出 3 种目标化合物, 而燃烧残留水泥块中可检出 8 种目标化合物。

**关键词:** GC-MS; 汽油; 火场残留物; 定量分析

**中图分类号:** O656.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2012) 01-0059-04

## GC-MS Quantitative Analysis of Gasoline Trace in Fire Debris

SHEN Hao, LI Yingyu, LIANG Dong

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

**Abstract:** A method of gas chromatography-mass (GC-MS) spectrometry was developed for the quantitative analysis of gasoline trace in fire debris. Eight compounds, such as aromatic hydrocarbons, *n*-alkane and naphthalene, were selected as target compounds for quantitative analysis. The results showed that the linear range of eight compounds was 0.1 ~ 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  with correlation coefficients  $r^2$  more than 0.995. The relative standard deviation ( $n=7$ ) was less than 5%. Fire debris analysis indicated toluene showed the highest content in fresh gasoline. Three compounds were detected in carpet residues after burning, while eight compounds were detected in cement bricks.

**Key words:** GC-MS; gasoline; fire debris; quantitative analysis

纵火案是全球性的问题, 由于政治、经济、社会环境的变化, 纵火案件也逐年增加, 给人民群众生命财产造成损害, 进一步影响社会的稳定。要有效地遏制纵火案并且及时的惩处纵火者, 必须要准确的查明起火原因。犯罪分子为了容易引燃, 燃烧彻底, 经常使用易燃液体作为助燃剂, 例如: 酒精、油漆稀料、汽油、煤油、柴油等。据调查, 采用这类易燃液体放火物进行放火的较多, 几乎占放火案的 80% 以上, 而使用汽油放火的占 95% 以上<sup>[1]</sup>。因此, 对纵火案件现场液体助燃剂的残留汽油成分的分析是法庭科学研究的一个重要课题<sup>[2]</sup>。

目前, 很多学者的研究主要集中在对纵火案件现场液体助燃剂的残留成分的定性分析方面<sup>[3-5]</sup>, 邢若葵<sup>[6]</sup>采用 Tenax TA 吸附管吸附富集火场样品中的汽油成分, 运用自动热脱附-气相色谱-质谱联用仪进行分析, 建立了方便、准确、可靠的火场样品中痕量汽油残留物的检测方法。邓震宇<sup>[7]</sup>采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪法鉴定了火场残留样品中油漆稀释剂的组成。Almirall<sup>[8]</sup>通过 GC-MS 法分析了尼龙、毛料、塑料等常见材料燃烧裂解产物对助燃剂分析判定的影响。而 Sinkov<sup>[9]</sup>采用偏最小二乘判别分析法 (PLS-DA) 对 GC-MS 图谱进行分析, 从而排除背景干扰。

\* 收稿日期: 2011-08-03

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

作者简介: 沈浩 (1982 年生), 男, 讲师; 通讯作者: 梁栋; E-mail: gzliang@163.com

然而相关研究多是涉及定性分析, 而对火场残留成分的定量组成方面研究不多。实际上汽油中成分复杂, 包含有烷烃、烯烃、芳烃及多环芳烃等上百种化合物, 且不同地区, 不同品种的汽油组成差别很大, 对其逐一定性分析耗时费力, 对其定量也是相当繁琐, 有关火场残留汽油组分的定量分析多采用面积归一法, 该方法不仅误差较大, 用于火场残留微量汽油的定量无太大意义。本文选择了汽油中常见的 8 种物质作为目标化合物, 采用外标法配置标准曲线, 对汽油在不同基质上的回收率和燃烧后残留汽油的组成进行定量分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

市售 93 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, 霍尼韦尔公司生产; 标准物质储备液: 将标准物质 甲苯、乙苯、对二甲苯、1, 2, 3-三甲基苯、1, 3, 5-三甲基苯、萘、正壬烷 C<sub>9</sub> 及正十二烷 C<sub>12</sub> 各取 0.01 g 于 100 mL 容量瓶中, 加正己烷定容至 100 mL, 配制 0.1 mg/mL 的混合标准储备液。

安捷伦 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪。

### 1.2 试验方法

1.2.1 标准曲线制备 用正己烷将标准储备液稀释成 0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 和 50.00  $\mu\text{g/mL}$  混合标准溶液系列, 待测。

1.2.2 样品处理 回收率实验, 取 250 mL 广口瓶 3 个, 分别向瓶中加入等量 93 号汽油样品, 选其中 2 个广口瓶, 分别加入一定量水泥块和地毯, 密封一段时间后, 加入等量正己烷萃取, 超声 5 min, 萃取液用于回收率测定。

1.2.3 燃烧实验 取 100 mL 汽油分别加入到 50 cm  $\times$  50 cm 地毯和 20 cm  $\times$  20 cm  $\times$  3 cm 水泥块上, 充分燃烧后, 取出燃烧残留物, 加入 50 mL 正己烷, 超声萃取 5 min, 过滤后溶液浓缩至 2 mL, 待测。另取 50 mL 正己烷等条件下浓缩, 用作空白对照。

### 1.3 GC/MS 检测条件

GC 条件: 气相色谱分析柱为 HP-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 石英毛细管柱; 程序升温: 初初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 100  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min, 再以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速度升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 分流比: 10:1; 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  $^{\circ}\text{C}$ , 四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟 2 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混合标准溶液色谱图

图 1 为 8 种目标化合物标准溶液的总离子流图, 从图 1 中可看出, 8 种目标化合物实现了很好的基线分离, 峰型良好。

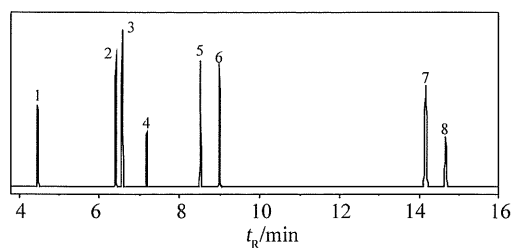


图 1 混合标准样品色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of eight standards

1. 甲苯 4.667 min; 2. 乙苯 6.567 min; 3. 间二甲苯 6.567 min; 4. 正壬烷 7.168 min; 5. 1, 3, 5-三甲基苯 8.530 min; 6. 1, 2, 3-三甲基苯 8.993 min; 7. 萘 14.172 min; 8. 正十二烷 14.658 min

### 2.2 标准曲线、相关系数及精密度

在选择的工作条件下, 分别对 1.2.1 中混合标准工作溶液进行测试, 以各组分的浓度 ( $x$ ) 对相应的峰面积 ( $y$ ) 进行线性回归。在 0.1 ~ 50  $\mu\text{g/mL}$  范围内, 8 种目标组分均有良好的线性关系, 相关系数  $r^2$  大于 0.995。样品回收率在 82.6% ~ 101.4% 之间。同一浓度的标样平行进样 7 次, 对其保留时间及峰面积计算相对标准偏差 (RSD), 试验结果见表 1。由表 1 试验数据可以看出, 对同一浓度的标准样品, 连续 7 次进样, 对峰面积所引起的 RSD 在 5% 左右, 基本符合气相色谱测定的要求。

### 2.3 汽油及燃烧残留物分析

图 2 为 93 号汽油色谱图, 图中目标化合物定量结果见表 2。从中可以看出, 新鲜汽油组成复杂, 主要由芳烃、烷烃、烯烃和少量萘系物组成。在实验所监测的 8 种目标化合物中, 甲苯含量最高为 49.96  $\mu\text{g/mL}$ , 1, 2, 3-三甲基苯次之, 为 29.26  $\mu\text{g/mL}$ , 其次为间二甲苯 10.09  $\mu\text{g/mL}$ , 正壬烷、萘和正十二烷含量较低。图 3 为 100 mL 93 号汽油在 50 cm  $\times$  50 cm 地毯上燃烧后的残留物色谱图, 从中可以看出, 与新鲜汽油相比, 残留物中所含汽油成分较少, 能够被检测到的物质只有 1, 2, 3-三甲基苯 (0.33  $\mu\text{g/mL}$ )、萘 (0.30  $\mu\text{g/mL}$ ) 和正十二烷 (0.21  $\mu\text{g/mL}$ ), 且含量都较低,

表 1 8 种目标化合物的标准曲线回归方程、相关系数和精密度

Table 1 Regression equations, correlation coefficient and relative standard deviation of eight target compounds

标样名称	标准曲线	相关系数	精密度/%	回收率/%	
				水泥块	地毯
甲苯	$y = 7987x + 10690$	0.995 4	2.0	99.2	97.3
乙苯	$y = 17130x - 292.9$	0.999 3	2.0	96.3	93.5
间二甲苯	$y = 19840x - 494.2$	0.999 0	2.2	101.4	99.8
正壬烷	$y = 4560x + 414.6$	0.998 1	2.7	84.2	89.1
1, 3, 5 - 三甲基苯	$y = 12920x - 270.9$	0.999 2	2.5	93.3	87.6
1, 2, 3 - 三甲基苯	$y = 12350x - 119.2$	0.999 2	1.9	95.6	85.1
萘	$y = 35030x - 1174$	0.999 1	2.0	95.1	90.2
正十二烷	$y = 6796x + 986.7$	0.997 2	4.0	88.4	82.6

这主要是因为地毯本身也是可燃物, 燃烧过程中地毯对汽油的吸附能力有限, 大量低沸点轻组分不断挥发, 仅有少量重组分残存。图 4 为 100 mL 汽油在水泥块上燃烧后残留物色谱图, 从中可以看出, 水泥块中汽油残留物较多。实验所监测的 8 种目标化合物均能被检测到, 且含量颇高。与新鲜汽油不同, 残留物中 1, 2, 3 - 三甲基苯含量最高, 其次为间二甲苯和乙苯, 甲苯在残留物中所占比例明显降低。与汽油在地毯上的燃烧相似, 汽油在水泥块上燃烧时也存在轻组分, 如甲苯等的挥发, 但同时汽油也不断向水泥块内部渗透, 水泥块中的多空结构使得汽油残留物能在表面燃烧高温下残留下来, 成为重要的证据。

从上可以看出, 汽油在燃烧过程, 组成不断发生变化, 一些轻组分甚至无法被检测到, 水泥块相对于地毯等易燃物能够更好的保存汽油中的残留成分。

表 2 汽油及燃烧残留物中 8 种目标化合物定量数据

Table 2 Quantitative analysis of eight target compounds in fresh gasoline and fire debris

色谱峰 No	色谱峰归属	$c / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
		新鲜汽油	燃烧后 (地毯)	燃烧后 (水泥块)
1	甲苯	47.96	未检出	10.28
2	乙苯	3.92	未检出	10.93
3	间二甲苯	10.09	未检出	14.26
4	正壬烷	2.16	未检出	0.99
5	1, 3, 5 - 三甲基苯	6.07	未检出	6.29
6	1, 2, 3 - 三甲基苯	29.26	0.33	33.77
7	萘	1.25	0.30	3.06
8	正十二烷	0.51	0.21	0.42

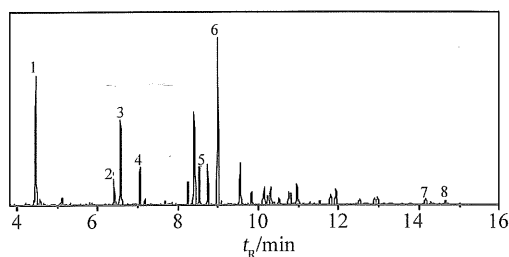


图 2 93 号汽油色谱图 (汽油浓度 0.8 mg/mL)

Fig. 2 Chromatogram of fresh gasoline (93#, 0.8 mg/mL)

1. 甲苯; 2. 乙苯; 3. 间二甲苯; 4. 正壬烷; 5. 1,3,5 - 三甲基苯; 6. 1,2,3 - 三甲基苯; 7. 萘; 8. 正十二烷

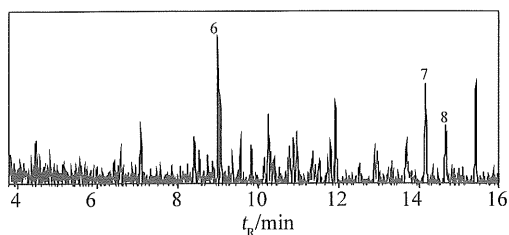


图 3 地毯上燃烧残留物色谱图

Fig. 3 Chromatogram of carpet residue after burning

1. 甲苯; 2. 乙苯; 3. 间二甲苯; 4. 正壬烷; 5. 1,3,5 - 三甲基苯; 6. 1,2,3 - 三甲基苯; 7. 萘; 8. 正十二烷

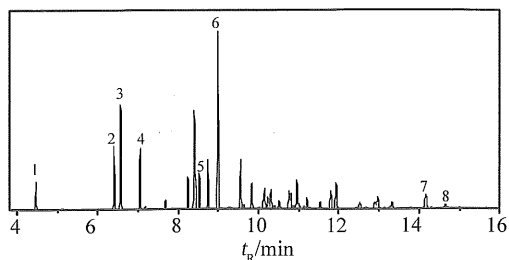


图 4 水泥块上燃烧残留物色谱图

Fig. 4 Chromatogram of cement bricks after burning

1. 甲苯; 2. 乙苯; 3. 间二甲苯; 4. 正壬烷; 5. 1,3,5 - 三甲基苯; 6. 1,2,3 - 三甲基苯; 7. 萘; 8. 正十二烷

### 3 结 论

由于火场环境的复杂性,汽油中部分特征化合物往往由于燃烧、挥发等大量损失,从而影响判定。本文通过定量分析揭示了汽油中特征化合物组成的变化规律,证明了水泥块比地毯等可燃物更容易保存汽油中特征化合物,对火场残留物证的提取具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 刘剑, 张桂霞, 叶能胜, 等. 火灾现场残留物中助燃剂提取及检测方法研究进展[J]. 化学通报, 2009(10): 871 - 874.
- [3] 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.
- [4] 张桂霞, 王继芬, 魏垂策. 棉织品上微量汽油、柴油残留物的挥发研究[J]. 中国人民公安大学学报, 2007

(1): 5 - 9.

- [5] SANDERCOCK P M L, PASQUIER E Du. Chemical fingerprinting of unevaporated automotive gasoline samples [J]. Forensic Science International, 2004, 140: 43 - 59.
- [6] 邓震宇, 鲁志宝, 范子琳, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法鉴定火场残留物中油漆稀释剂 [J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 542 - 544.
- [7] 邢若葵, 王松才, 戴维列, 等. ATD-GC-MS 法测定火场样品中痕量汽油燃烧残留物 [J]. 中国司法鉴定, 2010, 53(6): 16 - 20.
- [8] ALMIRALL J R, FURTON K G. Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71: 51 - 67.
- [9] SINKOVA N A, JOHNSTON B M, SANDERCOCK P M L, et al. Automated optimization and construction of chemometric models based on highly variable raw chromatographic data [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 697: 8 - 15.

(上接第 58 页)

#### 参考文献:

- [1] HAN W, FAN S, LI Q, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. Science, 1997, 277(5330): 1287 - 1289.
- [2] LEE C J, LEE T J, LYU S C, et al. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(19): 3648 - 3650.
- [3] WONG K W, ZHOU X T, AU F C K, et al. Field-emission characteristics of SiC nanowires prepared by chemical-vapor deposition [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(19): 2918 - 2920.
- [4] LI Z B, WANG W L, DENG S Z, et al. Field-induced insulator to semimetal transition and field electron emission of nanorods of semiconductors of wide energy band gaps [J]. arXiv:cond-mat/0511418, 2005.
- [5] LI Z B, WANG W L, XU N S. Field electron emission of nanorods of semiconductors of wide energy band gaps [C] // Technical Digest of the 18th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Oxford; IEEE, 2004.
- [6] DENG S Z, WU Z S, ZHOU J, et al. Synthesis of silicon carbide nanowires in a catalyst-assisted process [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356(5/6): 511 - 514.

- [7] MOTT N F. Conduction in non-crystalline materials 3: Localized states in pseudogap and near extremities of conduction and valence bands [J]. Philosophical Magazine, 1969, 19(160): 835.
- [8] LI Z B, WANG W L, DENG S Z, et al. Field electron emission from nano wires of wide energy band gaps [C] // International Vacuum Nanotechnology Conference, UK; Oxford University, 2005.
- [9] FROMAN N, FROMAN P O. JWKB approximation: Contributions to the theory [M]. Amsterdam: North-Holland, 1965.
- [10] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学 [M]. 4 版. 北京: 国防工业出版社, 1994: 52.
- [11] TIAN J F, CAI J M, HUI C, et al. Boron nanowires for flexible electronics and field emission [J]. AIP Conference Proceedings, 2009, 1173: 317.
- [12] LIU F, TIAN J F, BAO L H, et al. Fabrication of vertically aligned single-crystalline boron nanowire arrays and investigation of their field-emission behavior [J]. Advanced Materials, 2008, 20: 2609.
- [13] HELLWEGE K H. Landolt-bornstein numerical data and functional relationships in science and technology [M]. Berlin: Springer, 1983.