



# 使用配置微吸附气体采样器 (CTS) 的 Agilent 5975T LTM GC/MSD 对火灾 残留物进行快速分析

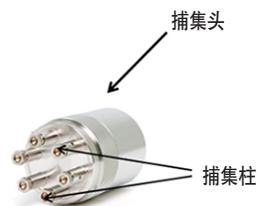
## 应用简报

### 作者

Suli Zhao  
安捷伦科技（上海）有限公司

### 摘要

本应用简报介绍了一种使用安捷伦微吸附气体采样器 (CTS) 确证助燃剂的创新方法,该采样器依据毛细管柱吸收原理。CTS 具有在 1 min 内快速采集空气中残迹和有毒化合物的优势。本研究使用 97 RON (研究法辛烷值) 辛烷汽油作为标样, 并将样品中的芳香族化合物 ( $m/z = 91$ ) 与标样中的芳香族化合物进行对比以确认助燃剂的类型。结果证明此方法是确证助燃剂类型的一种有效方法。



Agilent Technologies

## 前言

纵火罪行会引起严重的财产损失、损伤甚至是死亡。调查火灾现场的可疑来源可以确定是否为蓄意纵火。实验室通过分析火灾残留物可以追踪可能引起火灾的痕量助燃剂。助燃剂包括：汽油、煤油、柴油、民用燃料油、酒精、矿物溶剂油和石油溶剂。通常对火灾残留物样品中的痕量烃类助燃剂进行分析。质谱技术用于鉴定和消除生成谱图中的热分解干扰物。通过对比标样和样品的色谱图来确证化合物类型。通过查看关键离子的单个质谱图来进行此对比。然而，由于样品被火灾严重损坏，很难对其进行获取，所以并非总能实现有效的对比。因此，样品收集就成为上述分析的关键步骤。从火灾发生现场收集样品是有必要的，因为如果使用助燃剂的话，这是唯一能够找到痕量助燃剂的地点。在 CTS 产品开发出来前，固相微萃取 (SPME) 技术是收集此类样品的科学选择。SPME 的优势之一是其良好的浓缩能力 [1]。相对的，它的劣势是需要 30 多分钟才能采集到痕量样品。

本研究将详细介绍基于 Snifprobe 相同原理的空气采样技术 CTS [2]。CTS 能够在几秒到几分钟内完成现场气体取样，且能够在现场使用。使用 Agilent 5975T LTM 气质联用系统，仅需几分钟就能完成一个样品的分析。由于汽油是常见的助燃剂，因此本研究尝试对火灾残留样品中的汽油进行鉴定。

CTS 是一款能装载 6 根捕集柱的空气采样器。它能够同时装六根不同极性的捕集柱。不同的柱选择组合提供了更大的应用灵活性。本应用开发了一种使用 Pora PLOT Q 柱作为捕集柱的方法。将本方法的性能与上海市现场物证重点实验室、刑事科学技术协会的常规 SPME 方法进行了比较。通过六个上海消防站完成验证测试。

## 实验部分

### 试剂与化学品

本研究使用的所有化学品都来自上海市现场物证重点实验室、刑事科学技术协会。常用的助燃剂包括：97 RON 汽油、煤油和小分子有机溶剂。

### 仪器和材料

该分析在装配热分离进样杆 TSP (G4381A) 的 Agilent 5975T LTM 气质联用系统上进行。使用 CTS 系统制备样品，在 Agilent HP-5 ms LTM 柱 (10 m × 0.18 mm, 0.18 μm) 上分离样品。

### 仪器条件

表 1. 分析仪器及条件

仪器	
气质联用系统	Agilent 5975T LTM 气质联用系统
进样口	分流/不分流进样口，带 TSP
色谱柱	Agilent HP-5ms LTM 10 m × 0.18 mm, 0.18 μm
保护柱	与进样器连接的 1 m 惰化空白柱
实验条件	
进样口温度	220 °C
进样模式	分流, 20:1; 手动
载气	氦气
恒流	1.4 mL/min
LTM 柱箱温度	40 °C (0.8 min) , 12 °C/min, 50 °C (0.4 min) , 30 °C/min, 100 °C (0 min) , 90 °C/min, 180 °C (0 min) , 120 °C/min, 220 °C
传输线温度	230 °C
离子源	230 °C
四极杆温度	150 °C
电离模式	EI
扫描模式	全扫描, $m/z$ 45–300 u
EMV 模式	增益因子
增益因子	5.00
产生的电子倍增器 (EM) 电压	1,430 V
溶剂延迟	0.1 min

## 样品前处理

将一定体积的液态汽油注入到 5 L 玻璃瓶中，然后平衡 6 h，使用 CTS 直接从瓶顶层采样，进 5975T 分析确认汽油组分。

## 结果与讨论

### 捕集柱的选择和 CTS 工作条件的优化

本研究需要一个具有足够大吸收容积的短捕集柱。因此选用 Pora PLOT 系列色谱柱。为了与安捷伦标准密封垫圈匹配，我们使用 0.32 mm 和 0.53 mm 色谱柱作为捕集柱。考虑到微量瓶的高度和易移除性，20 mm 的色谱柱更加适合。文章选择 Agilent Pora Plot Q 色谱柱（20 × 32 mm，20 μm），因为该色谱柱能吸附汽油中的大部分组分。CTS 泵测试条件为流速 60 mL/min 保持 1 min，因为这些设置能为测试的样品提供良好的分析结果。

## 汽油的鉴定

汽油是烃类化合物的混合物，这些烃类由正链烷烃、环烷烃、烯烃和芳香化合物组成。环烷烃、烯烃和芳香化合物可以提高汽油的辛烷值，而正链烷烃则带来反效果。芳香族化合物大多数为苯、甲苯和二甲苯的混合物。汽油的组分根据原油来源、加工方法和用途的不同会有显著不同，由于芳香族化合物是汽油的典型指标，本研究使用芳香族化合物作为鉴定汽油的主要指标。我们将样品中的组分与汽油标样进行了比较。

### 汽油标样的制备

将 1 μL 的 97 RON 辛烷汽油置于 5 L 的玻璃瓶中进行挥发。挥发结束后，抽取 60 mL 顶空气体。图 1 为汽油的总离子流图 (TIC)。如图所示，几乎所有可以看到的峰都为芳香族化合物峰。表 1 列出了捕集到的汽油组分。采用结合了 NIST EPA 数据库的 AMDIS 软件进行组分鉴定。AMDIS 软件可以解卷积一些叠加峰，因此使用快速 5975T 方法不必担心化合物共流出。

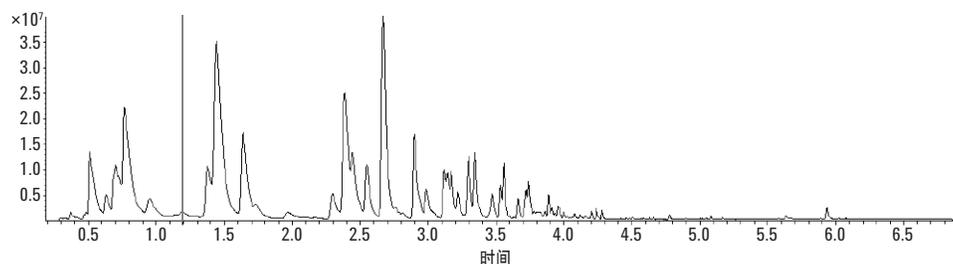


图 1. 六根色谱柱分析 97 号汽油的 TIC 图

表 1. 97 号汽油的主要捕集组分 (通过 AMDIS-NIST EPA 数据库鉴定)

保留时间 (min)	化学名称	CAS 号	保留时间 (min)	化学名称	CAS 号
0.1971	环己烷	110-82-7	3.2238	2-甲基癸烷	6975-98-0
0.2617	苯	71-43-2	3.2902	1,3-二乙基苯	141-93-5
0.2942	2-乙基己醇	104-76-7	3.2986	1-乙基-2,4-二甲基苯	874-41-9
0.3932	4-甲基-3-戊烯-2-酮	141-79-7	3.3018	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	535-77-3
0.5626	甲苯	108-88-3	3.4612	正十一烷 (ID#:1120-21-4)	1120-21-4
0.5927	甲硫醇	74-93-1	3.4629	1-乙基-2,3-二甲基苯 (ID#:933-98-2)	933-98-2
1.2132	乙基苯	100-41-4	3.4752	1-乙基-3,5-二甲基苯 (ID#:934-74-7)	934-74-7
1.4395	1,3-二甲基苯	108-38-3	3.556	1,2,4,5-四甲基苯	95-93-2
1.4427	对二甲苯	106-42-3	3.6624	2,3-二氢-5-甲基- <sup>1</sup> H-茚	874-35-1
1.449	苯甲醛	100-52-7	3.7189	甲基- <sup>1</sup> H-茚	767-59-9
1.6385	邻二甲苯	95-47-6	3.7224	1,2,3,5-四甲基苯	527-53-7
1.9574	2-乙基己醇	104-76-7	3.7383	萘	91-20-3
1.9735	丙苯	103-65-1	3.8857	五甲基苯	700-12-9
2.0009	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	3.9574	十二烷	112-40-3
2.3802	甲基叔丁基醚	1634-04-4	3.9708	1,3-二甲基-5-(1-甲基乙基)苯	4706-90-5
2.3878	1-甲基乙基苯	98-82-8	4.0252	2,3-二氢-4,7-二甲基- <sup>1</sup> H-茚	6682-71-9
2.6849	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	4.1201	2-甲基萘	91-57-6
2.7638	癸烷	124-18-5	4.238	十三烷	629-50-5
2.9869	茚满	496-11-7	4.2532	联二苯	92-52-4
3.0518	茚	95-13-6	4.4327	十四烷	629-59-4
3.1181	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	99-87-6	4.4606	1-乙基萘	1127-76-0
3.1194	1-甲基-2-丙基苯	1074-17-5	4.4687	1,5-二甲基萘	571-61-9
3.1199	1-甲基-3-丙基苯	1074-43-7	4.4782	1,8-二甲基萘	569-41-5
3.1384	4-甲基癸烷	2847-72-5	4.5065	1,4-二甲基萘	571-58-4
3.142	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯	527-84-4	4.5412	1,3-二甲基萘	575-41-7
3.144	丁基苯	104-51-8	4.6212	丁羟甲苯	128-37-0
3.147	1,2-二乙基苯	135-01-3	4.6592	1,6,7-三甲基萘	2245-38-7
3.1696	1,2,3,4-四甲基苯	488-23-3			

## CTS 方法与传统实验室方法的比较

在中国，固相微萃取气质联用方法是标准的法医学分析方法。样品前处理时间为 40 min，配置 VF-5ms (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 柱的气质联用系统分析时间为 40 min。当采用配置 HP-5ms 柱 (10 m × 0.18 mm, 0.18 μm) 的 Agilent 5975T 气质联用系统时，我们可以将分析时间缩短约 5 倍。CTS 方法只需要 1 min，这是样品前处理的一大改进。图 2 为采用 SPME 方法进行汽油分析的 TIC 和 EIC 谱图。其中任何一种方法都能使所有主要组分相对应。因此，CTS 采样技术可以在实际应用中替代 SPME。

## 实例研究

本研究测试了几种由上海司法鉴定所提供的现场实际样品。用户报告由一些消防站提供。在这些报告中，CTS 均成功应用于汽油、香蕉水等样品。经确定，汽油引起的火灾残留物的所有主要组分与汽油标样相匹配。

## 火灾残留物中的汽油鉴定

汽油中的特殊组分为芳香族化合物，如带短链和长链的甲苯和二甲苯。它们均含有  $m/z$  91 的特征离子。这些质量是汽油中大多数芳香族化合物的分子量。由于这些芳香族化合物是汽油中最具代表性的化合物，因此对它们进行比较。CTS 采样技术只采集气体样品，无需额外的溶剂清洗步骤，因此在气质联用分析中，基质效应极低，干扰物极少。这一优势为汽油鉴定提供了良好的基础。

图 3 为汽油标样和火灾残留物中汽油残留的 EIC 叠加图。黑色谱图 (大图) 为典型的汽油样品色谱图，蓝色谱图 (小图) 为样品色谱图。烧焦的牛仔布作为用于分析的火灾样品。图 3 显示了两种色谱图具有良好的相关性。通过比较组分的相对含量和类型，能够证明火灾是由汽油引起的。

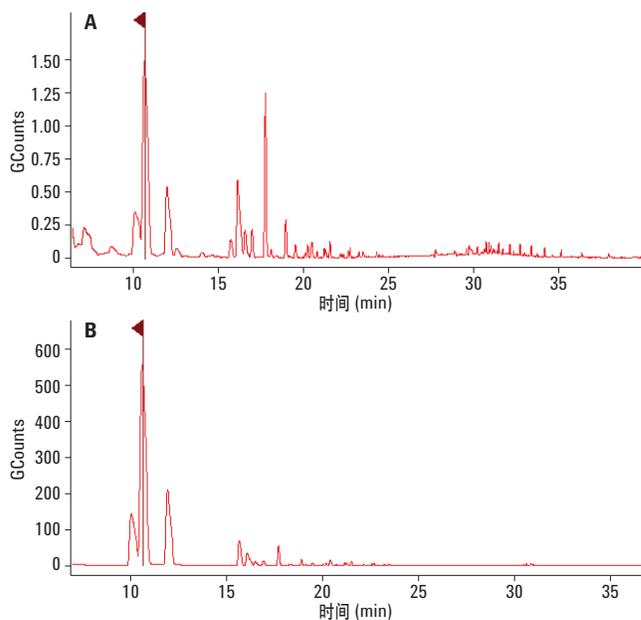


图 2. 97 号汽油的 SPME 结果  $m/z$  91 的 TIC 图 (A 图) 和 EIC 图 (B 图)

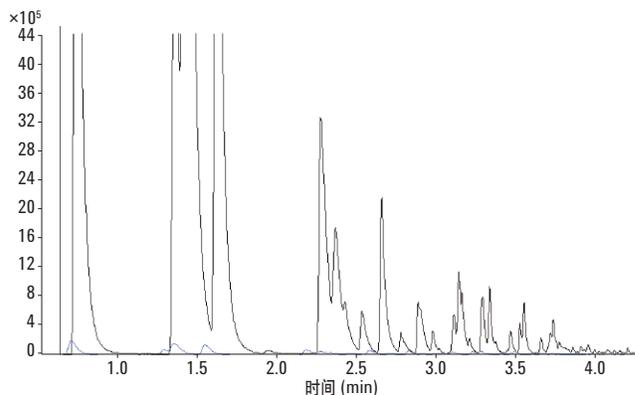


图 3. 汽油的指纹质谱图 ( $m/z$  91)。汽油标样 (黑色) 和汽油 (蓝色) 引起的火灾残留物

## 香蕉水的鉴定

香蕉水，也叫稀释剂，通常用于颜料的稀释。由于这种物质很容易获得，所以它常用于助燃剂。其主要成分为二甲苯和乙酸丁酯。汽油和香蕉水的主要区别在于二甲苯的含量。香蕉水通常含有高含量的二甲苯和乙酸乙酯。CTS 可在一分钟内直接采样。将两根捕集柱上的样品脱附到气质联用系统。图 4 显示了汽油标样和香蕉水的 EIC 叠加图。CTS 为现场犯罪证据提供了有力的支持。

## CTS 的扩展应用

CTS 也可用于检测航空煤油和航空柴油。图 5 为柴油的 TIC 图，图 6 为航空煤油的 TIC 图。表 2 显示了柴油的轻质组分，表 3 标出了航空煤油的轻质组分。

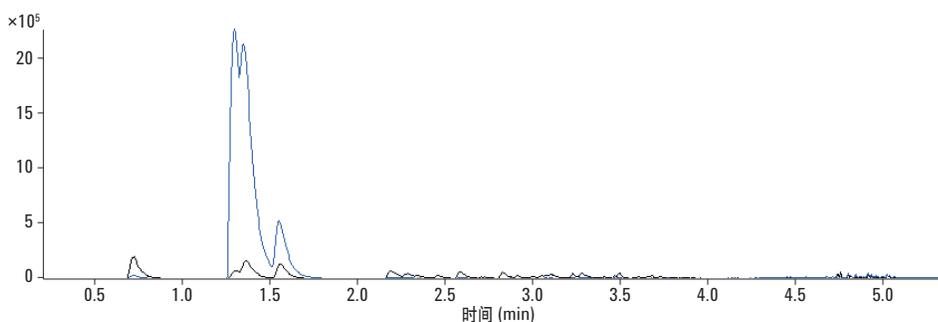


图 4. 香蕉水和汽油的质谱图 ( $m/z$  91), 香蕉水 (蓝色), 汽油 (黑色)。两个样品都来自现场

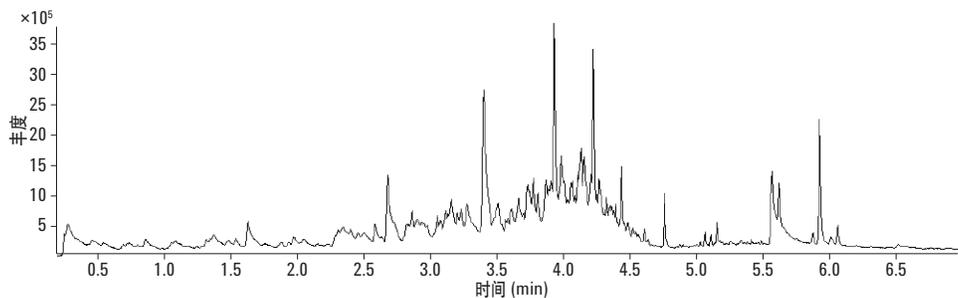


图 5. 利用 CTS 采样所得的柴油样品 TIC 图

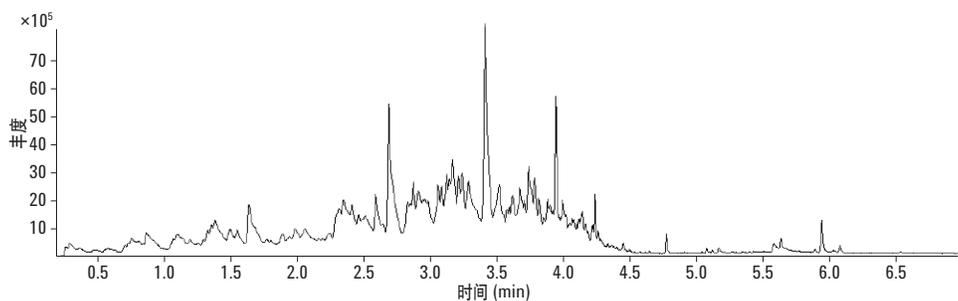


图 6. 利用 CTS 采样所得的航空样品 TIC 图

表 2. 柴油的轻质组分

保留时间 (min)	化学名称
0.3657	正己烷
0.4755	2,2,4-三甲基戊烷
0.4938	3-甲基己烷
0.5580	甲基环己烷
0.7169	甲苯
0.7328	3-甲基庚烷
0.8747	正辛烷
1.0725	1-辛醇
1.3585	乙基苯
1.3613	间二甲苯
1.3887	3-甲基辛烷
1.5599	邻二甲苯
1.6429	正壬烷
2.2007	正丙苯
2.2968	间乙基甲苯
2.3224	2-甲基壬烷
2.4682	邻乙基甲苯
2.5940	1,3,5-三甲苯
2.6909	正癸烷
2.8321	异丙基苯
3.1623	仲丁基苯
3.2449	对异丙基甲苯
3.4103	正十一烷
3.6915	叔丁基苯
3.9416	正十二烷
4.2332	正十三烷
4.4445	正十四烷
4.6145	正十五烷
4.6437	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)

表 3. 航空煤油的轻质组分

保留时间 (min)	化学名称
0.2366	乙醛
0.3708	正己烷
0.4750	3-甲基戊烷
0.5670	甲基环己烷
0.6018	1-辛烯
0.7086	3-甲基己烷
0.7355	3-甲基庚烷
0.8716	正辛烷
1.2929	乙基苯
1.3539	间二甲苯
1.3837	3-甲基辛烷
1.6375	正壬烷
1.8590	异丙基苯
1.8877	2-乙基-1-己醇
2.1905	正丙苯
2.2895	间乙基甲苯
2.3461	2-甲基壬烷
2.5150	1-癸烯
2.5876	1,3,5-三甲苯
2.6866	正癸烷
2.8264	邻乙基甲苯
2.9200	邻甲基苯乙烯
3.0861	正丁基苯
3.0904	甲苯
3.1598	仲丁基苯
3.2415	对异丙基甲苯
3.4096	正十一烷
3.6866	叔丁基苯
3.8483	萘
3.9421	正十二烷
4.2335	正十三烷
4.4443	正十四烷
4.6445	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)

## 结论

微吸附气体采样器 (CTS) 能够直接比较标样和烧焦材料样品汽化的烃类和其他有机物，从而确定火灾中的助燃剂类型。利用 CTS 采样器和车载式 Agilent 5975T LTM 气质联用系统的选择性，可以消除样品的基质化合物，从而获得了出色的相关性。CTS 空气采样技术和 5975T GC/MSD 技术为火灾助燃剂的鉴定提供了一种快速而可靠的方法。

## 参考文献

1. J.A. Lloyd and P.L. Edmiston "Preferential Extraction of Hydrocarbons from Fire Debris Samples by Solid Phase Microextraction" *J. Forensic Sci.* Jan. 2003, Vol. **48**, No. 1

## 更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013  
2013 年 12 月 12 日，中国印刷  
5991-3439CHCN



**Agilent Technologies**