

综述 (58 ~ 66)

火场燃烧残留物检验鉴定方法研究进展

姚彦汝¹, 臧政哲¹, 张明君², 张 然², 金 静³, 李英哲¹, 张金专¹

(1. 中国人民警察大学 研究生院, 河北 廊坊 065000; 2. 廊坊市公安局安次分局刑事科学技术室, 河北 廊坊 065000;
3. 中国人民警察大学 侦查学院, 河北 廊坊 065000)

摘要: 火场燃烧残留物的检验鉴定涉及浓缩、前处理及实验室鉴定等多个环节, 同时火场高度的破坏性和暴露性, 造成燃烧残留物成分分析存在较多干扰。为提高火场燃烧残留物检验鉴定的准确性和实效性, 国内外学者围绕检验鉴定方法进行了研究和探索。为此, 对相关研究进行了梳理, 特别是对现场快速检验、现场浓缩、实验室前处理和实验室分析检验新方法进行了总结归纳, 旨在为火场燃烧残留物物证的检验鉴定提供参考。

关键词: 火场燃烧残留物; 助燃剂; 现场快速检验; 实验室前处理; 实验室分析

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2024)01-0058-09

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.01.010

Research Progress on Identification Methods of Combustion Residues at Fire Scenes

YAO Yanru¹, ZANG Zhengzhe¹, ZHANG Mingjun², ZHANG Ran², JIN Jing³,
LI Yingzhe¹, ZHANG Jinzhuan¹

(1. Graduate School, China People's Police University, Langfang 065000, Hebei China; 2. Criminal Science and Technology Office, Anci Branch of Langfang Public Security Bureau, Langfang 065000, Hebei China; 3. School of Criminal Investigation, China People's Police University, Langfang 065000, Hebei China)

Abstract: The identification of combustion residues at fire scenes involved several steps, including concentration, pre-processing, and laboratory identification. At the same time, the highly destructive and exposed nature of fire scenes causes more interferences in the analysis of combustion residues. In order to improve the accuracy and effectiveness of combustion residues analysis, the methods of testing and identification for domestic and foreign scholars were researched and explored. The relevant studies were sorted out, especially on-site rapid detection, on-site concentration, laboratory pre-treatment and new methods of laboratory analysis were summarized and reviewed, aiming to provide a reference for the identification of fire residues.

Key words: combustion residues at fire scenes; combustion improver; on-site rapid detection; laboratory pre-treatment; laboratory analysis

收稿日期: 2023-04-26; 修订日期: 2023-12-19.

基金项目: 河北省自然科学基金面上项目基于化学结构关联的丁苯共聚物对火场汽油检验鉴定强干扰机理研究 (E2021507001), 公安部技术研究计划项目助燃剂放火现场特征研究 (2020JSYJC24) [Natural Science Foundation of Hebei Province, Research on the Remarkable Interference Mechanism of SBr Based on Chemical Structure Correlation to Gasoline Identification in Fire (E2021507001), Technical Research Project of Ministry of Public Security of the People's Republic of China, Research on the Scene Characteristics of Arson Using Accelerants (2020JSYJC24)]

作者简介: 姚彦汝 (1999-), 女, 硕士研究生, 主要从事火场残留物检验鉴定研究, E-mail: 1480612727@qq.com

通信作者: 金静 (1986-), 女, 博士, 主要从事火场痕迹及物证鉴定相关研究, E-mail: huodiaoqueshu@163.com.

放火属于八大暴力犯罪之一,为达到快速有效放火的目的,嫌疑人经常使用助燃剂实施放火,因此火场燃烧残留物是关键物证。在助燃剂放火嫌疑案件侦查中,快速准确分析检验现场燃烧残留物中是否存在易燃液体成分是认定火灾性质和支撑诉讼的重要依据^[1-3]。火场残留物的检验鉴定涉及检材的浓缩富集、实验室前处理以及检验分析等多个环节^[4-5]。近年来,助燃剂检验鉴定方法在传统方法的基础上^[6]有了多方面发展:一方面不需要预处理、检测速度快的现场快检分析新方法不断出现。另一方面新型实验室前处理方法(热吸附和搅拌棒吸附

法)在提高样品萃取效率的同时,也可以有效消除或降低样品前处理阶段产生的干扰。在仪器分析阶段,基于气相色谱-质谱法(GC-MS)的多种联用方法得到了进一步发展和应用^[7],同时多维气相色谱质谱分析显著提高了火场燃烧残留物识别的精确性。

基于此,本文对近年来国内外用于检验鉴定火场燃烧残留物的新方法进行归纳梳理,主要分为现场快速检验、实验室分析浓缩提取和前处理方法以及实验室分析检验等方面的研究进展,为提高燃烧残留物分析的准确性和实效性提供参考,综述内容及其关系图如图1所示。

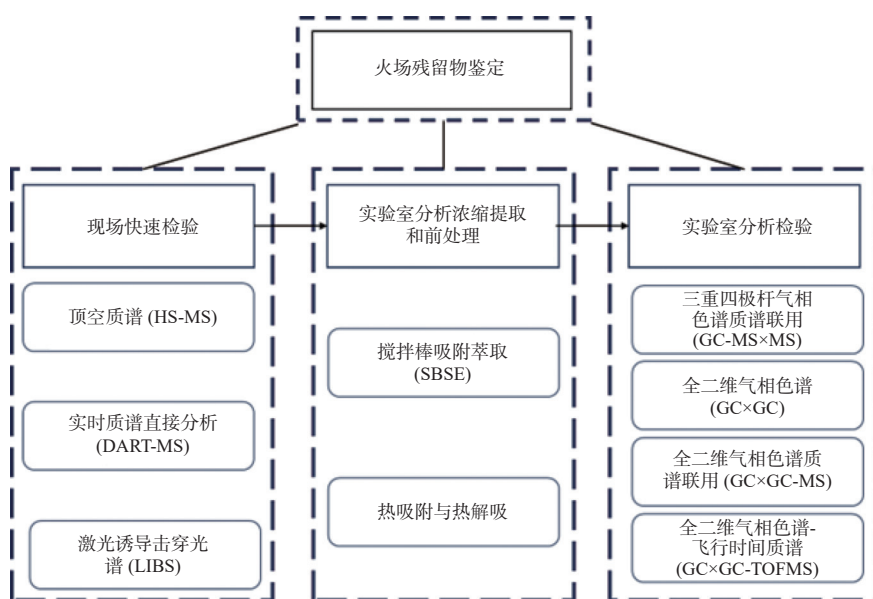


图1 综述内容及其关系图

Fig. 1 Relationship diagram of review

1 火场燃烧残留物的现场快速检验新方法

GC-MS在火场燃烧残留物检验鉴定方面应用十分广泛,但其属于大型仪器设备,不适合作为快速分析设备在火灾现场使用,而火场勘查中现勘、快勘装备的需求又极为迫切,因此促使火场快检的装备和技术方法进一步发展,其中顶空质谱(HS-MS)、实时质谱直接分析(DART-MS)和激光诱导击穿光谱(LIBS)的快检技术具有较为明显的优势。

1.1 顶空质谱(HS-MS)

基于HS-MS的分析技术,由于分析时间短、准确率高的优点,可实现对现有GC-MS的有效补充^[8]。HS-MS是将不需要进行预处理的样品直接顶空挥

发引入质谱仪的电离室,并将引入的分子混合物同时进行电离和碎片化,形成光谱“指纹”用于确定样品的组成^[9]。Pérez Pavón等^[10]采用3种不同的质谱检测方法(GC-MS、HS-MS、MS)对汽油样品中常见的甲基叔丁基醚(MTBE)组分进行分析,发现3种方法均适用于汽油中MTBE的测定。3种检测方法中,GC-MS需要的分析时间比较长,MS的误差相对较高,而HS-MS更适合于检测存在悬浮颗粒不能直接进样的样品,虽然分析时间相比于MS较长,但仍有较快的采样速度。

近些年,电子鼻技术在国外发展较为迅速,Barea-Sepúlveda等^[11]首先优化了电子鼻分析程序,同时将HS-MS和电子鼻这两种快速分析方法相结合并确定了顶空质谱电子鼻(HS-MSeNose)的工作

条件,同时评估了 HS-MSeNose 和近红外光谱(NIRS)两种方法分析汽油的效果.通过对西班牙两种常见的汽油类型(RON95 和 98)共计 50 个样品进行对比分析,发现 HS-MSeNose 的测试准确率为 98%,更适合分析汽油样品,而使用 NIRS 分析汽油样品的准确率并不高. Ferreiro-González 等^[12]使用 GC-MS 和 HS-MSeNose 两种方法分析了 10 种易燃液体在 10 种基质(纸张、木材、塑料、布等)上燃烧前、后的成分并进行分类,发现对于未燃烧的易燃液体,GC-MS 的测试准确率达到 100%,而 HS-MSeNose 则出现了一个错误.对于汽油燃烧残留物,两者的准确率相同且均只出现一个错误分类,其他样品则均未出现误差,从而得出 HS-MSeNose 方法与 GC-MS 具有相同的鉴别能力的结论.另外,相比于 GC-MS, HS-MSeNose 检出速度更快,而且不需要预处理,成本更低.

1.2 实时质谱直接分析(DART-MS)

DART-MS 是一种新型环境电离质谱技术,与 HS-MS 相比减少了顶空挥发的过程,允许直接测试液体和固体样品,可以直接从样品表面进行热解吸和电离,并能直接通过实时质谱分析仪进行区分.由于 DART-MS 具有快速、瞬时分析、无需前处理等优点,近年来已逐渐被应用到法庭科学领域. Davis 等^[13]将 5 种不同品牌(Shell、Sunoco、Irving、Cumberland Farms、Gulf)的汽油进行 DART-MS 法分析,结果表明, DART-MS 相比于传统的 GC-MS 方法具有更高的区分汽油品牌的能力(错误率低至 0%). Barnett 等^[14]对从 5 个加油站收集到的 4 种不同品牌的汽油,使用 DART-MS 法分别对未风化、风化程度为 30%、50%、70%、90% 的汽油进行比较分析.结果表明,虽然风化效应会导致汽油样品组分发生改变,但仍然可以 100% 区分出汽油品牌.除此之外,该团队还基于 DART-MS 法分析了 5 种常见燃烧基质(地毯、木材、布、砂和纸)上的汽油燃烧残留物^[15],发现 DART-MS 法能更好的检测挥发性较低的化合物,在助燃剂燃烧残留物识别方面具有巨大潜力.

1.3 激光诱导击穿光谱(LIBS)

LIBS 是一种上世纪六十年代发展起来的利用等离子体进行元素识别的原子发射光谱方法.原理是将高功率激光脉冲通过光学元件聚焦在样品表面烧蚀样品,产生瞬态的高温、高压等离子体.等离

子产生的光辐射带有明显元素特征,根据这些光辐射进行分光检测,以及元素特征谱线和强度分析进而对样品化合物定性和定量. LIBS 同样不需要对样品进行前处理. Choi 等^[16]首次将 LIBS 技术用于火场燃烧残留物的分析中,研究选择 5 种常见材料(床单、电线、2 种地板材料、地毯)作为燃烧基质,分别用 5 种火源(煤气灶、打火机、蜡烛、电炉、熏香)在泼洒和不泼洒助燃剂两种情况下点燃,燃烧后采用两种灭火方式(射水冷却和隔绝氧气冷却)进行灭火,将燃烧后的残留物使用 LIBS 进行深度分析,结果表明, LIBS 技术可以用于确定火源类型、对燃烧残留物中是否含有助燃剂能进行预判. Tarifa 等^[17]利用毛细管微提取-气相色谱-质谱(CMV-GC-MS)和 LIBS 两种分析方法相结合快速表征射击残留物中的有机、无机成分,由于 CMV 无需萃取溶剂,可以集吸附、浓缩进样于一体,与 GC-MS 和高选择性、高灵敏性的 LIBS 相结合确定了 9 名枪手中 5 名手上的射击残留物,提高了样本分析的正确率,由于该技术无损和简易的优点有望在火场助燃剂的快速检测中进一步应用.

2 火场燃烧残留物实验室分析浓缩提取和前处理方法

虽然现场快速检测技术得到了进一步的发展,但是目前大部分的火场燃烧残留物仍需要实验室处理以进一步完成司法鉴定.在实验室分析前需要进行浓缩富集和预处理,然而传统的浓缩和预处理方法存在费时、重复性差等缺点,特别是溶剂萃取法.近年来,搅拌棒吸附萃取(SBSE)、热吸附与热解吸等浓缩处理方法,显著提高了火场燃烧残留物富集提取的效率,消除了使用有机溶剂带来的负面影响.

2.1 搅拌棒吸附萃取(SBSE)

SBSE 是一种新型固相微萃取技术,最初发明于 1997 年.与传统的固相微萃取法(SPME)相比, SBSE 萃取相因吸附性较好而明显提高了萃取效率,同时由于不需要使用搅拌磁子,避免了搅拌磁子的干扰.除此之外, SBSE 还具有简单、快速、样品清理能力强等优点,目前已成功用于环境、食品和生物样品领域^[18].

常作为放火助燃剂使用的易燃液体在燃烧过程中会生成多环芳烃(PAHs)组分, Shamsipur 等^[19]

利用 SBSE 技术对样品进行提取,然后使用高效液相色谱-紫外检测法(HPLC-UV)对提取到的 PAHs 进行分析检验.结果表明,SBSE 法使用的有机溶剂较少且富集能力强、提取效率高,十分适合复杂有机化合物的提取.为验证 SBSE 法作为新型预处理方法处理样品的有效性,Krüger 等^[20]利用 SBSE 法回收土壤洗脱液中的 PAHs,回收率达到 80% 以上,回收效率高且节省了大量分析时间.

2.2 热吸附与热解吸

常用于放火的助燃剂一般具有较强的挥发性,故可以采用热吸附法进行收集,其中活性炭吸附和固相微萃取均属于较为传统的热吸附方法.顶空分类提取(HSSE)是 SBSE 在顶空模式下应用的一种微提取技术,可以将样品吸附在搅拌棒上,随后利用自动热解吸系统进行解吸后采用 GC-MS 进行分析,这种优化后的预处理方法吸附效率高,并且相比于传统的 SPME 法拥有更高的灵敏度和回收率.Cacho 等^[21]利用 HSSE 结合热解吸同时测定 6 种有机化合物(单取代甲基、丁基、辛基锡等)的回收情况,试验结果表明 HSSE 是一种有效的采样技术,可以同时测定出 6 种有机化合物.

Tenax-TA 吸附管采样法作为美国环保总署规定的半挥发性和挥发性有机物的标准采样法,具有稳定性高、易再生、可重复利用等优点^[22].Borusiewicz 等^[23]比较了 Tenax TA 和 Carbotrap 300(包含 3 层碳吸附剂的吸附装置)对于易燃液体化合物的吸附能力,发现 Tenax TA 对于非极性、高沸点的组分具有更强的吸附能力,而 Carbotrap 300 则对极性和挥发性化合物更有效.该课题组^[24]还在研究易燃液体封装容器,即聚乙烯物证袋背景干扰时,选择使用了这种方法进行样品浓缩和分析:将样品通过 Tenax TA 被动吸附后进行热解吸和 GC-MS 分析,发现聚乙烯物证袋的背景干扰较为显著,可能会对助燃剂类物证鉴定造成干扰.

3 火场燃烧残留物实验室分析检验方法

火场燃烧残留物的实验室分析是对火场燃烧残留物定性定量的重要环节,相比于三重四极杆气相色谱质谱联用(GC-MS×MS)和全二维气相色谱(GC×GC)等新兴检验方法,目前常用的 GC-MS 检

测时间相对较长,且对于复杂化合物的分析效果不够理想.所以研究人员从质谱和色谱两个方面对实验室分析方法进行改进,其中 GC-MS×MS、GC×GC、全二维气相色谱质谱联用(GC×GC-MS)和全二维气相色谱-飞行质谱(GC×GC-TOFMS)应用较广泛,有效提高了对复杂化合物分析的准确性和时效性.

3.1 三重四极杆气相色谱质谱联用(GC-MS×MS)

GC-MS×MS 具有较强的抗干扰能力和高灵敏度,是复杂样品多组分分析的理想方法.原理是通过 MS1 和 MS2 分离特征母离子,在碰撞室碰撞后产生相应的特征子离子,再通过检测子离子得到质谱,分析特征母离子与子离子的对应关系,可以有效降低背景干扰.目前已经广泛应用于食品安全、环境分析和药物检测等领域.Wang 等^[25]以 GC-MS×MS 为基础,首先建立了鉴别汽油样品的定性定量分析方法,对中国不同地区(南部、中部、东北、西北地区)采集的不同等级(92#、95#、98#)的汽油进行分析,结果表明 GC-MS×MS 对于汽油特征组分具有高灵敏度和高选择度,适合易燃液体燃烧残留物的识别和分类.杨曦等^[26]同样针对汽油样品进行 GC-MS×MS 分析,试验选用一定体积的汽油在不同的基质材料上(木头、海绵、沙土、玻璃、棉布、塑料、纸)燃烧后,采用 GC-MS 和 GC-MS×MS 两种方法进行检测,结果显示对于同种客体,GC-MS×MS 对于助燃剂的检出效果和检测能力远超 GC-MS,但棉布和塑料两种有机化合物参与燃烧仍然会影响易燃液体的检出效果.Sutherland^[27]研究发现 GC-MS×MS 用于分析稀释后的汽油样品(1:1 000)和风化后的汽油样品十分合适,灵敏度有明显提高并且没有噪声干扰,可以检验微量汽油样品.Liu 等^[28]采用 GC-MS×MS 分析了汽油燃烧后的烟尘,发现烟尘中主要含有多种 PAHs 组分,而 GC-MS×MS 能够消除样品中的干扰信号,获得极好的相关性.

3.2 全二维气相色谱(GC×GC)

GC×GC^[29]最早由 Southern Illinois University(美国南伊利诺伊斯大学)的 Liu 和 Phillips^[30]发明并首次应用于分离复杂石油产品,样品先流经一个较慢的色谱柱,经热调节器后连续流经第二个较快的色谱柱,并以二维形式绘制出 GC×GC 图.因为两

个色谱柱选择不同极性的固定相, 所以在在一个色谱柱中未被分离的样品可能会在另一个柱上分离, 这极大地提高了色谱分离的准确性, 十分适合分离火场燃烧残留物这样的复杂体系. 2002 年, Frysinger 等^[31]选择 0.1 μL 营地燃料(ColemanTM)、油漆稀释剂(Klean StripTM和 ParksTM)、松节油(SunnysideTM)、汽油(美国 Texaco 加油站)等几种常见易燃液体在地毯上燃烧后, 利用活性炭吸附洗脱后使用 GC $\times$ GC 法进行分析, 可检测出相似易燃液体之间的微小差别, 并建立了使用 GC $\times$ GC 法对易燃液体进行快速分类和识别的方法. Lopatka 等^[32]为验证全二维气相色谱质谱用于检验火场助燃剂的可行性, 在荷兰法医研究所防火防爆实验室中使用 19 种不同的基质材料(包括家中常见的家具和建筑材料)和 3 种不同的助燃剂, 分别在基质上泼洒和不泼洒助燃剂两种条件下进行了燃烧试验, 随后对燃烧残留物进行顶空进样和 GC $\times$ GC 分析, 最后对数据进行归一化处理后有效地识别出助燃剂燃烧残留物的化学特征, 检出率达 84%, 错误率低于 1%.

3.3 全二维气相色谱质谱联用 (GC $\times$ GC-MS)

GC $\times$ GC-MS 分析与 GC-MS 相比拥有更高的检测灵敏度和峰容量, 对于火场复杂环境下挥发、裂解后的易燃液体和其他干扰成分有较高的辨别度. 贾瑞等^[33]建立了使用 GC $\times$ GC-MS 法分析煤焦油加氢产物石脑油馏分的方法, 分析了样品中的 140 个组分: 芳烃、环烷烃、链烷烃按照极性和沸点规律在全二维谱图中成瓦片状分布, 且环烷烃和芳烃丰度最高. 相比于 GC-MS, GC $\times$ GC-MS 在分析复杂化合物时有显著的优势. 张原等^[34]首先使用 6 种直链烷烃、2 种烯烃、2 种环烷烃和 11 种芳香烃混合的标准溶液对各组分响应值进行校正, 并对升温程序和调制周期进行优化, 随后对 3 种汽油样品(吉林市售 92#、95#、98#汽油)进行定性定量分析, 结果如图 2、3 所示, 发现该方法在保留对直链烷烃、支链烷烃、烯烃和单环烷烃良好分离效果的同时, 还提高了对芳香烃的分离效果. 张景顺^[35]利用 GC $\times$ GC-MS 分析了柴油与其燃烧残留物, 发现相较于一维气相色谱, GC $\times$ GC-MS 能更好分离出柴油复杂而大量的组分. 张原^[36]利用 GC $\times$ GC-MS 分析了 8 种火场常见基质对汽油鉴定的干扰, 结果表明防滑地垫和混纺地毯对汽油鉴定的干扰性最大.

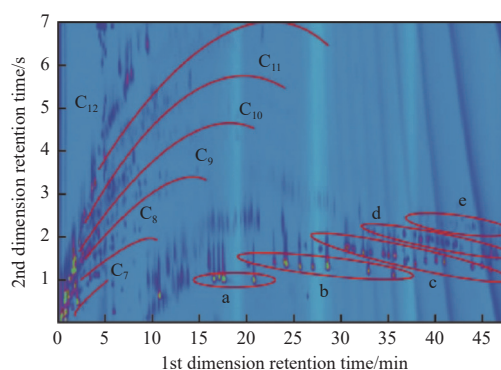


图 2 吉林市 95#汽油样品的 GC $\times$ GC-MS 的二维点阵图^[34]

$C_7\sim C_{12}$: 代表相同碳数的烃类物质, 包括烷烃、烯烃和环烷烃等, a~e: 代表取代基上碳数分别为 2~6 的苯和萘的同系物

Fig. 2 Two-dimensional dot plot of GC $\times$ GC-MS of 95#gasoline samples in Jilin city^[34]

$C_7\sim C_{12}$: $C_7\sim C_{12}$ of alkanes, olefins, cycloalkanes, etc., a~e: $C_2\sim C_6$ of benzene series, naphthalene series

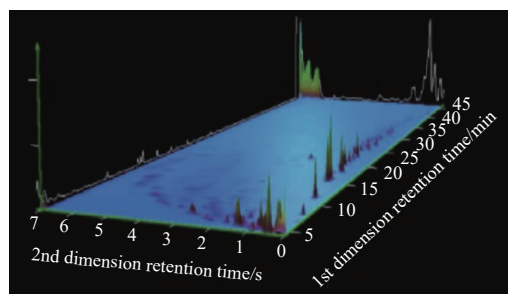


图 3 吉林市 92#汽油样品 3D 色谱图^[34]

Fig. 3 3D chromatogram of 92# gasoline samples of Jilin city^[34]

3.4 全二维气相色谱-飞行时间质谱 (GC $\times$ GC-TOFMS)

GC $\times$ GC-TOFMS 中 GC $\times$ GC 的主要原理同样使用两种极性不同的气相色谱柱对复杂样品进行分离, 而 TOFMS 仪相比于普通质谱仪的质荷比 (m/z) 范围更广, 几乎是无限的, 在拥有极快的数据采集速率的同时还拥有极高的灵敏度, 更适合与 GC $\times$ GC 联用进行样品分析^[37]. GC $\times$ GC-TOFMS 是对于复杂样品定性定量分析的强大仪器平台, 目前越来越多的应用于法庭科学领域. Frysinger 等^[31]对大气环境中柴油中的 97 种 PAHs 进行分析, 发现 GC $\times$ GC-TOFMS 与一维气相色谱技术相比, 拥有分离物理化学性质类似的复杂化合物(如 PAHs 等有机物)的能力. Kates 等^[38]利用 GC $\times$ GC-TOFMS

以森林放火现场残留物的易燃液体燃烧残留物检验为背景,提取了森林中的树皮、木材并放入乙苯、三甲苯、四甲苯、萘等有机物混合燃烧后同时进行 GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 分析. 与 GC-MS 相比, GC×GC-TOFMS 对于助燃剂燃烧残留物有更高的分辨率,准确率提高 20%,尤其是对于样品中常见的乙苯、对二甲苯、邻二甲苯和烷基萘有较高的准确性. Parsons 等^[39]利用 GC×GC-TOFMS 对来自不同品牌的柴油进行分析,发现柴油会在酸化过程中持续产生二氧化硫,该分析方法能够明显区分酸化和未酸化柴油. 辛利等^[40]对催化裂化汽油全馏分进行了定性定量分析(图 4),结果表明使用 GC×GC-TOFMS 分析催化裂化汽油能够克服普通气相色谱法中相似组分共流出的问题,提高了汽油组分分离的精确性,可以更加精确的获取混合物中的组成信息. Sampat 等^[41]模拟火场情况,选择 19 种不同燃烧基质和 3 种常见助燃剂(白酒、汽油和灯油)进行 GC×GC-TOFMS 分析,其中白酒的识别准确率达到 100%,汽油和灯油也有较高的识别准确率,分别为 79%、77%,证明了 GC×GC-TOFMS 作为火场助

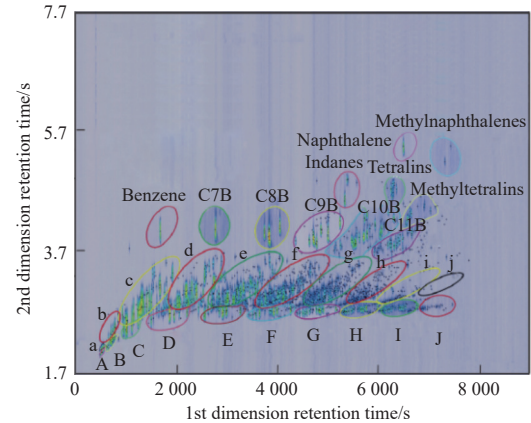


图 4 催化裂化汽油的全二维点阵图^[40]
A~J: C₄~C₁₃ 烷烃, a~j: C₄~C₁₃ 烯烃和环烷烃, B: 代表苯, C7B~C11B: 代表碳数分别为 7~11 的苯的同系物
Fig. 4 Full two-dimensional contour plot of cracking (FCC) gasoline^[40]
A~J: C₄~C₁₃ alkanes, a~j: C₄~C₁₃ olefins and cycloalkanes, B: benzene, C7B~C11B: benzene homologues with carbon numbers 7~11, respectively

燃剂识别方法的有效性.
结合以上文献综述,对以上介绍的几种仪器分析方法的原理和优点在表 1 中进行汇总.

表 1 火场燃烧残留物实验室分析检验方法分析与比较

Table 1 Analysis and comparison of laboratory analytical methods for combustion residues at fire scenes			
方法名称	方法原理	优点	
GC×GC	利用两根性质不同的色谱柱,将第一维柱的流出物质重新进样到第二维色谱柱中进行再次分离 ^[29]	极大提高准确性,适合于复杂背景干扰下易燃液体的检验 ^[29]	
GC×GC-MS	将两根色谱柱串联,实现复杂待测物的正交分离,适合指纹图谱分析的点阵图,定性分析了易燃液体在点阵图中的族分布 ^[33]	极大提高了色谱的峰容量,有效减少了待测物组分共洗脱 ^[33]	
GC×GC-TOFMS	将两根不同固定相的色谱柱以串联方式连接,搭配高性能飞行时间质谱检测器,以确保毫秒级全二维气相色谱峰的完整描绘 ^[37]	采集速度最快,大幅度提高色谱分辨及定性能力 ^[37]	

4 结论与展望

本文对火场燃烧残留物检验鉴定方法的研究进展进行了梳理. 目前在火灾现场快速检验装备愈发受到重视,因分析速度极快和无需预处理而更适合作为现场初步筛选的工具,也弥补了 GC-MS 法预处理复杂、分析时间长的不足,其中发展较快的有 HS-MS、DART-MS、LIBS,HS-MS 和 DART-MS,而光谱检验新方法作为无损简易的新方法也对火

场燃烧残留物的检验鉴定提供了新思路. 实验室检验鉴定方法的优化集中于样品浓缩富集等前处理以及分析检验两个方面. 热解吸和 SBSE 等前处理技术,提高了火场助燃剂样品萃取效率,而质谱检验、气相色谱检验技术的发展进一步提高了火场残留物实验室检验的效率和准确性. 其中 GC×GC-TOFMS 技术在拥有较高分辨率的同时还有极快的数据采集速度,十分适合于火灾现场复杂多组分残留物的分离分析. 随着法庭科学的发展和检验鉴定

标准的日趋完善,利用检验鉴定新方法排除火场燃烧残留物分析中复杂的背景干扰,探索更加高效无损的火场燃烧残留物分析方法将是重要的方向。

参考文献:

- [1] Martín-Alberca C, Ortega-Ojeda F E, García-Ruiz C. Analytical tools for the analysis of fire debris A review: 2008-2015[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 928: 1-19.
- [2] 张原, 张冠男, 张景顺, 等. 火灾现场燃烧残留物检验研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(1): 118-124. [ZHANG Yuan, ZHANG Guannan, ZHANG Jingshun, et al. Research progress on the inspection of combustion residues at scene of the fire[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 2020, 56(1): 118-124.]
- [3] 李秋璠梓, 金静, 孙潇潇, 等. 助燃剂燃烧烟尘物证鉴定研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(8): 764-768. [LI Qiufanzi, JIN Jing, SUN Xiaoxiao, et al. Research progress on material evidence identification of combustion soot of ignitable liquid[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 2021, 57(8): 764-768.]
- [4] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 火灾技术鉴定方法 第5部分: 气相色谱-质谱法: GB/T 18294.5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Technical identification methods for fire-part 5: gas chromatography-mass spectrometry analysis: GB/T 18294.5 — 2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.]
- [5] American Society for Testing and Materials. Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry: ASTM E1618-19[S]. West Con shohocken: American Society for Testing and Materials, 2019.
- [6] 王一名, 张志伟, 金南江, 等. 助燃剂鉴定方法研究综述[J]. 消防科学与技术, 2021, 40(6): 926-928. [WANG Yiming, ZHANG Zhiwei, JIN Nanjiang, et al. Review of identification methods of ignitable liquids[J]. *Fire Science and Technology*, 2021, 40(6): 926-928.]
- [7] 孙振文, 张冠男, 乔婷, 等. 炸药爆炸残留物分析研究进展[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(7): 1117-1125. [SUN Zhenwen, ZHANG Guannan, QIAO Ting, et al. Research progress of explosive post-blast residue analysis[J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(7): 1117-1125.]
- [8] Ferreiro-González M, Ayuso J, Álvarez J A, et al. Application of an HS-MS for the detection of ignitable liquids from fire debris[J]. *Talanta*, 2015, 142: 150-156.
- [9] Pérès C, Begnaud F, Eveleigh L, et al. Fast characterization of foodstuff by headspace mass spectrometry (HS-MS)[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11): 858-866.
- [10] Pérez Pavón J L, del Nogal Sánchez M, García Pinto C, et al. Determination of methyl tert-butyl ether in gasoline: a comparison of three fast methods based on mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1048(1): 133-139.
- [11] Barea-Sepúlveda M, Ferreiro-González M, Calle J L P, et al. Comparison of different processing approaches by SVM and RF on HS-MSeNose and NIR spectrometry data for the discrimination of gasoline samples[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 172: 106893.
- [12] Ferreiro-González M, Barbero G F, Ayuso J, et al. Validation of an HS-MS method for direct determination and classification of ignitable liquids[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 132: 358-364.
- [13] Davis A. Acquiring chemical attribute signatures for gasoline: differentiation of gasoline utilizing direct analysis in real time-mass spectrometry and chemometric analysis[D]. Boston University, 2015.
- [14] Barnett I, Zhang M L. Discrimination of brands of gasoline by using DART-MS and chemometrics[J]. *Forensic Chemistry*, 2018, 10: 58-66.
- [15] Barnett I. Pyrolysis DART-MS analysis of ignitable liquids for forensic and environmental applications[D]. University Honors College, Middle Tennessee State University, 2019.
- [16] Choi S, Yoh J J. Fire debris analysis for forensic fire investigation using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 134: 75-80.
- [17] Tarifa A, Almirall J R. Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS[J]. *Science & Justice*, 2015, 55(3): 168-175.

- [18] Fan W Y, Mao X J, He M, et al. Development of novel sol-gel coatings by chemically bonded ionic liquids for stir bar sorptive extraction-application for the determination of NSAIDS in real samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406 (28): 7261-7273.
- [19] Shamsipur M, Hashemi B. Extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) followed by HPLC-UV[J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (26): 20339-20345.
- [20] Krüger O, Christoph G, Kalbe U, et al. Comparison of stir bar sorptive extraction (SBSE) and liquid-liquid extraction (LLE) for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in complex aqueous matrices[J]. *Talanta*, 2011, 85 (3): 1428-1434.
- [21] Cacho J I, Campillo N, Viñas P, et al. Headspace sorptive extraction for the analysis of organotin compounds using thermal desorption and gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1279 : 1-6.
- [22] Winberry W T, Murphy N T, Riggan R M. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air[M]. 1988 : 1-38.
- [23] Borusiewicz R, Zięba-Palus J. Comparison of the effectiveness of tenax TA and carbotrap 300 in concentration of flammable liquids compounds[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2007, 52 (1): 70-74.
- [24] Borusiewicz R, Kowalski R. Volatile organic compounds in polyethylene bags A forensic perspective[J]. *Forensic Science International*, 2016, 266 : 462-468.
- [25] Wang X, Zhang G N, Zhu J, et al. Application of GC-MS/MS in gasoline models and regions identification[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2022, 24 (1): 48-58.
- [26] 杨曦, 韩玮, 张继华, 等. GC-MS/MS在分析纵火剂中的应用[C]//中国质谱学会有机质谱专业委员会. 2005年全国有机质谱学术交流会议论文集.《分析测试学报》编辑部, 2005: 448-449. [YANG Xi, HAN Wei, ZHANG JiHua, et al. Analysis of the fuel by GC-MS/MS[C]//Proceedings of the 2005 National Symposium on Organic Mass Spectrometry, Chinese Society of Mass Spectrometry. "Journal of Analysis and Testing" editorial department, 2005: 448-449.]
- [27] Sutherland D A. The analysis of fire debris samples by GC/MS/MS[J]. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, 1997, 30 (4): 185-189.
- [28] Liu S J, Xu H N, Feng K, et al. Consolidated GC-MS/MS analysis of PAHs in gasoline combustion dust[C]//International Conference on Renewable Energy and Environmental Technology, 2014, 448: 337-340.
- [29] 郭亚坤. 常见易燃液体的全二维气相色谱质谱联用综合检验[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2018. [GUO Yakun. Comprehensive inspection of common flammable liquids by full two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry[D]. Beijing: Chinese People's Public Security University, 2018.]
- [30] Liu Z Y, Phillips J B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 29 (6): 227-231.
- [31] Frysinger G S, Gaines R B. Forensic analysis of ignitable liquids in fire debris by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2002, 47 (3): 471-482.
- [32] Lopatka M, Sampat A A, Jonkers S, et al. Local Ion Signatures (LIS) for the examination of comprehensive two-dimensional gas chromatography applied to fire debris analysis[J]. *Forensic Chemistry*, 2017, 3 : 1-13.
- [33] 贾瑞, 李晓峰, 杨建丽, 等. 煤焦油加氢产物的全二维气相色谱-质谱分析[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2020, 39(6): 49-55. [JIA Rui, LI Xiaofeng, YANG Jianli, et al. Analysis of coal tar hydrogenation product by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2020, 39 (6): 49-55.]
- [34] 张原, 李崑, 张冠男, 等. 全二维气相色谱-四级杆质谱联用分析吉林市售汽油组分[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(1): 230-238. [ZHANG Yuan, LI Wei, ZHANG Guannan, et al. Analysis of gasoline collected from gas station in Jilin by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2021, 37 (1): 230-238.]
- [35] 张景顺. 柴油及其燃烧残留物的全二维气质联用特征分析[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2021. [ZHANG Jingshun. Feature analysis of diesel fuel and

- its combustion debris by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry[D]. Beijing: Chinese People's Public Security University, 2021.]
- [36] 张原. 基于全二维气相色谱-质谱的汽油及残留物特征成分分析[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2020. [ZHANG Yuan. Analysis of characteristic components of gasoline and combustion residues based on comprehensive two dimensional gas chromatography-mass spectrometry [D]. Beijing: Chinese People's Public Security University, 2020.]
- [37] Ferretto N, Tedetti M, Guigue C, et al. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis[J]. *Chemosphere*, 2014, 107 : 344-353.
- [38] Kates L N, Richards P I, Sandau C D. The application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the analysis of wildfire debris for ignitable liquid residue[J]. *Forensic Science International*, 2020, 310 : 110256.
- [39] Parsons B A, Pinkerton D K, Wright B W, et al. Chemical characterization of the acid alteration of diesel fuel: Non-targeted analysis by two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry with tile-based Fisher ratio and combinatorial threshold determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1440 : 179-190.
- [40] 辛利, 杨朝合, 冯翔, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱对催化裂化汽油的定性定量分析[J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 489-494. [XIN Li, YANG Chaohe, FENG Xiang, et al. A method of qualitative and quantitative analysis on fluid catalytic cracking full range gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45 (4): 489-494.]
- [41] Sampat A, van Daelen B, Lopatka M, et al. Detection and characterization of ignitable liquid residues in forensic fire debris samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Separations*, 2018, 5 (3): 43.

声明

本刊许可中国学术期刊(光盘版)等数字化传播的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)、超星全文“域出版”期刊、长江文库、《中文科技期刊数据库》、《中国终身教育学术研究数据库》、《中国科研仪器案例成果数据库》和《万方数据-数字化期刊群》在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。

《分析测试技术与仪器》编辑部