

火场汽油检验鉴定基质干扰官能团的溯源研究

张茜茜¹ 臧政哲¹ 金静^{*2} 殷果^{*1} 胡语嫣¹

钱佩雯¹ 李秋璠梓¹ 蒋宇杭¹

(中国人民警察大学 研究生院¹, 侦查学院², 廊坊 065000)

摘 要 火场助燃剂检验鉴定的基质干扰一直是法庭科学领域研究的重点和难点。为进一步探究 C=C 是否为基质干扰官能团,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术和裂解气相色谱-质谱联用(Py-GC/MS)技术,分别从化学结构和裂解过程的角度定性分析加氢处理(饱和丁二烯双键)前后的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)燃烧/裂解产物对汽油鉴定的影响,利用二者的烷基苯、茚满类和稠环芳烃类组分提取离子流色谱图(EICs)与汽油燃烧残留物对应的 EICs 的谱图相似度对两类材料的干扰程度进行定量分析。定性和定量分析结果均表明,SEBS 对汽油鉴定的干扰较小:相较于 SBS,在 SEBS 燃烧残留物中无法检出茚满、二甲基茚满及二甲基萘等特征组分,并且烷基苯、茚满类和稠环芳烃类特征组分的相对含量均明显减少,即 SEBS 造成“假阳性”干扰的程度更低;加载汽油混合燃烧后,SBS 和 SEBS 残留物的特征组分相对峰面积比例与汽油燃烧残留物仍存在较大差异,容易造成“假阴性”的结论;SEBS 裂解过程中产生的含双键结构的裂解产物更少。结合 SBS 和 SEBS 双键结构的差异和裂解产物的差异,验证了 C=C 结构与汽油鉴定中的基质干扰程度存在关联。本研究结果为进一步了解火场残留物检验鉴定中产生基质干扰的官能团提供了重要参考。

关键词 火场残留物分析; 基质干扰; 汽油鉴定; 碳碳双键结构; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物; 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

放火属于典型的暴力犯罪,极大地危害公共安全。为达到快速有效放火的目的,嫌疑人通常会使用汽油等易燃液体作为助燃剂实施放火,因此,在火场燃烧残留物的检验鉴定中能否检出汽油对认定火灾性质至关重要。由于火场环境复杂,助燃剂检验鉴定会受到多种因素^[1-4]的影响,其中最为显著的是基质干扰,即火场中大量存在的以高分子材料为代表的石油化工产品在火场高温环境中产生的燃烧/热解产物^[5-7]对助燃剂检验鉴定的干扰,因其会造成特征组分增加,所以分析和排除基质干扰都较为复杂^[8]。

基质干扰问题广泛存在于材料学、化学和法庭科学等诸多领域,一直是相关研究的重点和难点。Almirall 等^[5]选择了大量的日用品(壁纸和尼龙毯等)进行燃烧实验,发现尼龙地毯燃烧残留物中存在大量用于汽油鉴定的目标化合物;Stauffer 等^[9]通过燃烧 100 多种不同物质(报纸和羊毛毯等)总结出对助燃剂检验鉴定干扰性较强的 25 种常见干扰组分。许多研究表明,火场常见可燃材料的燃烧/热解产物会影响助燃剂鉴定^[2,10-12]。在之前的研究中,研究对象的选择大多以“火场常见”为原则,而不是从材料的化学组成或典型官能团结构出发,因而对许多问题都未开展系统研究,如基质材料化学结构对干扰性的影响机制、干扰的来源和典型基质强干扰机理等。美国材料与试验协会测试标准(ASTM E1618—19)^[13]和我国国标(GB/T 18294.5—2010)^[14]等均提到汽油燃烧残留物中几乎所有稳定的特征组分都是以苯环为官能团的芳香烃化合物。本研究组研究了多种含有烷基苯结构的橡胶原料和制品,确认了无规共聚丁苯橡胶(SBR)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)燃烧残留物对汽油检验鉴定存在较显著的干扰,近期基于典型二烯橡胶的相关研究结果也表明 C=C 结构可能是干扰汽油鉴定的关键官能团^[15-17]。

为进一步探讨 C=C 结构对汽油检验鉴定的基质干扰程度,本研究从基质的化学结构出发,选取

2023-04-21 收稿; 2023-12-29 接受

中国人民警察大学重点专项课题项目(No. ZDZX20200)和河北省自然科学基金项目(No. E2021507001)资助。

* E-mail: huodiaoxueshu@163.com; cppyg@163.com

SBS 和经过加氢处理失去丁二烯双键结构的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)两类嵌段共聚物为研究对象,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)定性分析并对比二者的燃烧产物,利用二者提取离子流色谱图(EICs)与汽油 EICs 的相对峰面积及谱图相似度定量分析 SBS 和 SEBS 燃烧残留物对汽油鉴定的“假阳性”和“假阴性”的干扰程度,最后结合裂解-气相色谱-质谱联用技术(Py-GC-MS)对两类橡胶的裂解产物和裂解过程进行分析。本研究从材料的化学结构和裂解过程两个方面研究了 C=C 结构与汽油鉴定基质干扰程度之间的关联,为进一步降低基质干扰和提高火场残留物检验鉴定的准确度提供了技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器、材料和试剂

Agilent 890b-5977b 气相色谱-质谱联用仪、HP-1MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)和 Agilent 7963 自动型进样器(美国安捷伦科技有限公司); SK3310LHC 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司); Frontier 3030D 热裂解仪(日本 Frontier Lab 公司); Shimadzu QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪(日本株式会社岛津制作所)。

6 种橡胶材料: SBS 3527(分子量 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ g/mol)和 SBS 3414(分子量 $1.5 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^5$ g/mol)购自广东省京帮化工原料有限公司; SEBS 502t(分子量 1×10^5 g/mol)和 SEBS 503t(分子量 2.2×10^5 g/mol)购自中国石化集团巴陵石油化工有限公司; SEBS G1652(分子量 5×10^4 g/mol)和 SEBS G1651(分子量 2.2×10^5 g/mol)购自美国科腾公司; 95 号无铅汽油购自中国石油天然气集团公司廊坊加油站; 分析纯正己烷购自天津益力化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 自由燃烧残留物样品的制备

取 6 种橡胶样品各 5 g, 分别放入石英坩埚中,用点火器直接点燃样品,自由燃烧至熄灭后,冷却至室温,分别制得 SBS 和 SEBS 燃烧残留物; 采用同样的方法,以 10 mL 汽油制成汽油自由燃烧残留物样品; 取 6 种橡胶样品各 5 g,分别放入石英坩埚中,用玻璃注射器向每个坩埚内注入 0.5 mL 汽油,并用点火器点燃,自由燃烧至熄灭后,冷却至室温,分别制得加载汽油混合燃烧的 SBS 和 SEBS 燃烧残留物(以下简称加载汽油后的燃烧残留物)。对得到的所有燃烧残留物分别用正己烷萃取,得到的萃取液超声振荡 2 min, 用滤纸过滤后,蒸发至 0.5 mL,备用。

1.2.2 GC-MS 分析条件

气相色谱条件 载气为氦气,流速为 20 mL/min,前柱压力为 800 kPa。程序升温方式采用阶梯升温方法: 初始温度设置为 100 °C,保持 2 min; 以 5 °C/min 的速度升至 150 °C,保持 2 min; 以 8 °C/min 的速度升至 250 °C,保持 10 min。样品进样量为 0.4 μL,分流比为 10:1; 对于汽油燃烧残留物,因自由燃烧较充分,为保证出峰丰度,增加进样量至 2 μL,不分流。

质谱条件 GC/MSD 接口温度为 280 °C,离子源温度为 230 °C,四极杆温度为 150 °C; 电子轰击(EI)离子源采用 70 eV 的电子能量; 全扫描(SCAN)质量范围为 50~500 aum。

1.2.3 Py-GC-MS 分析条件

0.3 mg 样品经裂解器裂解后进入气相色谱-质谱联用仪。热裂解(Py)条件: 炉温 600 °C,传输线温度 350 °C,裂解时间 20 s。气相色谱(GC)条件: DB-1 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度 300 °C; 分流比 120:1; 进样量 1 μL; 载气为氦气(99.999%)。采用程序升温,初始温度设为 40 °C,保持 2 min; 10 °C/min 升至 140 °C; 20 °C/min 升至 290 °C,保持 10 min。质谱(MS)条件: 全扫描,扫描范围 m/z 29~500; EI 离子源,电离能量 70 V; 四极杆温度 150 °C,接口温度 280 °C,溶剂延迟 3 min。

1.3 数据处理

采用 Agilent MassHunter Qualitative Analysis Navigator B.80.00 数据分析软件分析各总离子流色谱图(TICs)。参照 ASTM E1618—19^[13]和 GB/T 18294.5—2010^[14],提取烷基苯(m/z 91、105、119、106、120 和 134)、茚满类(m/z 116、117、118、131 和 132)以及稠环芳烃(m/z 128、142、156、170 和 184)的 EICs 谱图,通过 NIST2014 质谱数据库检索各特征离子峰,确认匹配度大于 70%的目标化合物。通过上

述软件对峰进行自动积分,得到特征离子峰的相对峰面积,采用峰面积归一化法计算特征组分的相对含量;采用 Matlab 软件将 EICs 谱图进行二值化,使用 corr2 函数计算 SBS 和 SEBS 燃烧残留物中烷基苯、茚满类及稠环类 EICs 与汽油燃烧残留物对应 EICs 的谱图相似度,从定量角度对干扰程度进行分析。

2 结果与讨论

火场汽油检验鉴定的基质干扰一般分为两种典型情形:(1)不存在汽油时检出了汽油,即“假阳性”;(2)火场中存在汽油,但由于背景物燃烧/热解产物的影响导致未检出,即“假阴性”^[15,18]。本研究从“假阳性”和“假阴性”两方面对加载汽油前后的 SBS 与 SEBS 燃烧残留物进行成分分析。

2.1 TICs的对比分析

汽油燃烧残留物的 TICs 如图 1A 所示,6 种橡胶样品燃烧残留物的 TICs 如图 1B~1G 所示,加载汽油后燃烧残留物的 TICs 见电子版文后支持信息图 S1A~S1F。

如图 1A 所示,汽油燃烧残留物出峰较多,并且分布较均匀。实验所选取的两种 SBS 的燃烧残留物的 TICs 如图 1B 和 1C 所示,保留时间分别为 3~8 min 和 16~20 min 时的峰高显著高于 8~16 min 的峰。图 1D~1G 表明,4 种 SEBS 燃烧残留物的 TICs 谱图特征相似,保留时间同样也可大致分为 3 个区域:3~8 min、8~16 min 以及 18~20 min,其中,3~10 min 及 18~20 min 区间的信号强度较高。综合对比图 1A~1G 发现,与汽油相比,SBS 和 SEBS 燃烧产物检出组分的数量较少。

加载 0.5 mL 汽油后的两种 SBS 燃烧产物在 3~10 min 内集中出峰(电子版文后支持信息图 S1A~S1B),

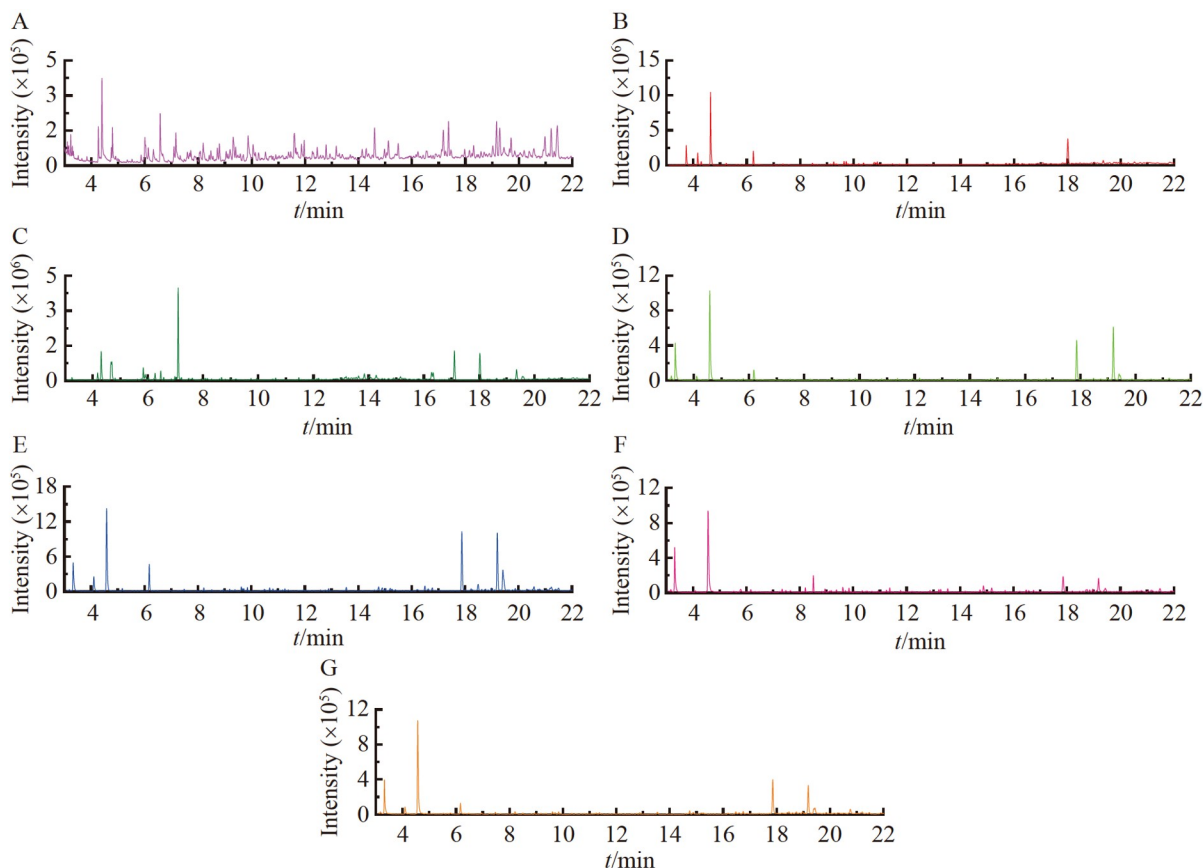


图1 (A) 汽油、(B) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)3527、(C) SBS 3414、(D) 苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)502t、(E) SEBS 503t、(F) SEBS G1652 和(G) SEBS G1651 燃烧残留物的总离子流谱图(TICs)

Fig.1 Total ion chromatograms (TICs) of residues from the combustion of (A) gasoline, (B) styrene-butadiene block copolymer (SBS) 3527, (C) SBS 3414, (D) styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS) 502t, (E) SEBS 503t, (F) SEBS G1652 and (G) SEBS G1651

16~22 min 内也有特征组分峰,但与汽油燃烧残留物(图 1A)相比,加载汽油后 SBS 的燃烧残留物与汽油峰形有较大差别,保留时间为 10~16 min 时的差别尤为明显,因此会对汽油检验鉴定造成“假阴性”干扰。加载汽油后 SEBS 的燃烧残留物在 3~10 min 内集中出峰, 16~22 min 内有强度较高的特征峰(电子版文后支持信息图 S1C~S1F),结合图 1A 可知,其与汽油的峰形也存在较大差距,因此也容易产生“假阴性”干扰。为了更加准确地判断氢化处理前后 SBS 与 SEBS 燃烧残留物化学组分的变化情况,还需进一步对其 EICs 进行分析。

2.2 EICs 的对比分析

EICs 常用于分析判别火场燃烧残留物,根据 ASTM E1618—19^[13]和 GB/T 18294.5—2010^[14],对汽油燃烧残留物进行检验鉴定时,其特征组分中烷烃类物质不稳定,在火灾的高温和风化的作用下变化较大,而芳香烃物质较稳定,因此,本研究主要通过提取加载汽油前后 SBS 和 SEBS 燃烧残留物中的烷基苯、茚满类以及稠环芳烃等芳香烃组分进行分析。

2.2.1 烷基苯组分的分析

橡胶加载汽油前燃烧残留物和汽油燃烧残留物烷基苯的 EICs 如图 2 所示,对应加载汽油后燃烧残留物的 EICs 见电子版文后支持信息图 S2。

由图 2A 可知,汽油燃烧残留物在保留时间 3~10 min 内可检出多种烷基苯类组分,其中, C2 苯 3 种, C3 苯 6 种, C4 苯 10 种,乙基苯、对二甲苯和邻二甲苯的相对峰面积较高。由图 2B 和 2C 可知,两种 SBS 燃烧残留物中均可检出 3 种 C2 苯、6 种 C3 苯和多种 C4 苯。将图 2B 和图 2C 与 2A 对比可知, SBS 燃烧残留物峰形特征和保留时间都与汽油燃烧残留物一致,会对汽油鉴定存在较大干扰;由图 2D~2G 可知, SEBS 燃烧残留物中可检出 2 种 C2 苯、3 种 C3 苯、1 种 C4 苯和 1 种 C5 苯,虽然也会对汽油鉴定造成干

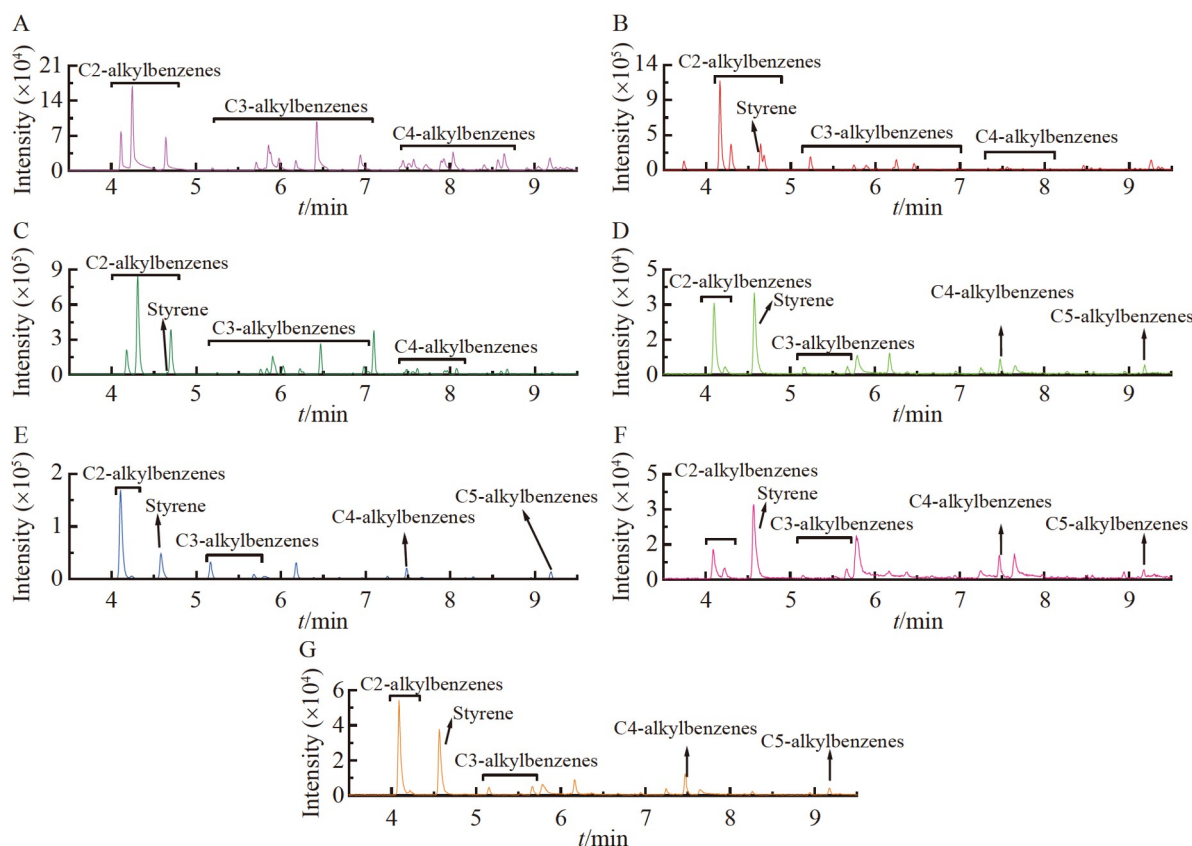


图2 (A)汽油、(B)SBS 3527、(C)SBS 3414、(D)SEBS 502t、(E) SEBS 503t、(F) SEBS G1652 和(G) SEBS G1651 燃烧残留物的烷基苯提取离子流谱图(EICs)

Fig.2 Extracted ion chromatograms (EICs) of alkylbenzenes extracted from combustion residues of (A) gasoline, (B) SBS 3527, (C) SBS 3414, (D) SEBS 502t, (E) SEBS 503t, (F) SEBS G1652 and (G) SEBS G1651

扰,但相较于SBS,由于加氢处理而失去丁二烯双键结构的SEBS燃烧残留物中特征峰数明显减少,强度也减弱,因此对汽油鉴定的干扰比SBS燃烧残留物小。

加载0.5 mL汽油后,SBS燃烧残留物中可检出3种C2苯、6种C3苯和10种C4苯(电子版文后支持信息图S2A和S2B),检出特征组分种类与汽油燃烧残留物相似,但C2苯的相对含量与汽油(图2A)相比存在一定差异,C4苯峰强度也较弱;SEBS燃烧残留物中均能检出C2、C3和C4苯(电子版文后支持信息图S2C~S2F),但C2苯的3种同分异构体的相对含量与汽油存在区别。因此,虽然加载0.5 mL汽油后,SBS和SEBS燃烧残留物中烷基苯EICs都发生了不同程度的变化,但二者的C2苯的相对含量都与汽油不同,均会对汽油鉴定产生较强的“假阴性”干扰。

2.2.2 茚满类组分的分析

对加载汽油前后SBS和SEBS的燃烧残留物中的茚满类组分进行提取,其EICs见电子版文后支持信息图S3。两种SBS橡胶燃烧残留物中均检出茚满、茚、甲基茚满和二甲基茚满(电子版文后支持信息图S3A和S3B),其中包括4种甲基茚满和3种二甲基茚满,该类特征组分的出峰位置、组分类别与峰形与汽油燃烧残留物(电子版文后支持信息图S3G)非常相似,因此对汽油鉴定的“假阳性”干扰较大。

在SEBS燃烧残留物中仅可检出茚满类组分中的茚满和甲基茚满组分(电子版文后支持信息图S3C~S3F),分别仅有一个特征峰,同时检出多种橡胶制品常见的添加剂(主要有苯基异丙烯、乙烯基甲苯和环己基苯),相比于SBS(电子版文后支持信息图S3A和S3B),与汽油燃烧残留物茚满类组分差异较大,即SEBS燃烧残留物对汽油鉴定的“假阳性”干扰较小。

加载0.5 mL汽油后,SBS燃烧残留物中茚满类组分的相对含量发生改变,总体呈现出茚满占比增大、茚占比减小的趋势(电子版文后支持信息图S3H和S3I),与汽油燃烧残留物的EICs(电子版文后支持信息图S3G)相比,甲基茚满与二甲基茚满含量相对偏低,因此容易造成“假阴性”误判;SEBS燃烧残留物中茚满类组分EICs与汽油EICs类似(电子版文后支持信息图S3J~S3M),均能检出茚满、茚、甲基茚满和二甲基茚满等组分,但茚满和茚的相对含量与汽油燃烧残留物不同,容易造成“假阴性”误判。

2.2.3 稠环芳烃组分的分析

对加载汽油前后的SBS和SEBS燃烧残留物中稠环芳烃类组分进行提取,其EICs见电子版文后支持信息图S4,两种SBS燃烧残留物可检出萘、甲基萘和二甲基萘,并且整体峰形和保留时间与汽油燃烧残留物(电子版文后支持信息图S4G)几乎完全一致,对汽油鉴定的干扰较大(电子版文后支持信息图S4A和S4B);所有SEBS燃烧残留物中稠环芳烃组分仅能检出萘和甲基萘两种成分,其中,甲基萘只有1个特征峰,化学组分类型和相对含量与汽油燃烧残留物存在较大差别,对汽油鉴定的干扰比SBS燃烧残留物小(电子版文后支持信息图S4C~S4F)。加载0.5 mL汽油后,SBS燃烧残留物中可检出萘、甲基萘和二甲基萘(电子版文后支持信息图S4H和S4I),但特征组分含量与汽油燃烧残留物存在差别(电子版文后支持信息图S4G),因此容易出现“假阴性”误判。加载汽油后,SEBS燃烧残留物也检出萘、甲基萘和二甲基萘等汽油鉴定的关键组分,同时整体峰形以及特征组分的相对含量与汽油的相似度较大,但甲基萘和二甲基萘的相对含量明显少于汽油燃烧残留物,所以在实际鉴定过程中也可能会出现“假阴性”误判(电子版文后支持信息图S4J~S4M)。

2.3 定量分析

上述研究表明,SBS和SEBS均会对汽油鉴定产生基质干扰。为进一步明确SBS与SEBS燃烧产物的区别以及对汽油鉴定的干扰大小,利用特征组分相对峰面积及EICs图谱相似度两种方法对烷基苯、茚满类和稠环芳烃组分进行定量分析。

2.3.1 相对峰面积分析

(1)烷基苯组分分析 基于加载汽油前后的SBS和SEBS燃烧残留物以及汽油燃烧残留物的烷基苯EICs数据,计算C2苯的3个同分异构体的相对峰面积,结果列于电子版文后支持信息表S1中。

表S1直观地展现出加载汽油前后SBS和SEBS燃烧残留物中乙基苯、对二甲苯和邻二甲苯的相对峰面积在C2苯中的占比。加载汽油前,两种SBS和汽油燃烧残留物中对二甲苯的峰面积均大于邻二甲苯,而SEBS 502t、503t和g1652的燃烧残留物中均未检出邻二甲苯,SEBS g1651中邻二甲苯的含量大

于对二甲苯,虽然 SBS 和 SEBS 均会对汽油鉴定产生干扰,但失去双键结构的 SEBS 干扰性小于 SBS。加载汽油后,SEBS 燃烧残留物中 C2 苯同分异构体的峰面积占比与其未加载汽油形成的燃烧残留物相比发生显著变化,各组分相对含量的整体变化趋势与汽油燃烧残留物接近,但相关组分的相对峰面积占比与汽油燃烧残留物仍存在差异。

(2) 茚满类组分定量分析 对加载汽油前后的 SBS 和 SEBS 燃烧残留物中茚满类组分中茚满和茚的相对峰面积占比进行定量分析,结果见电子版文后支持信息表 S2。

由表 S2 可知,在 SBS 燃烧残留物与汽油燃烧残留物中都检出了茚满和茚,并且茚满相对含量均高于茚,而 SEBS 燃烧残留物中未检出茚满,因此 SEBS 产生的“假阳性”干扰程度大于 SBS;加载 0.5 mL 汽油混合燃烧后,SBS 和 SEBS 燃烧残留物中茚满和茚的相对峰面积占比均不同程度地向汽油接近,但仍然与汽油存在较大差异,出现“假阴性”误判的概率仍较大。

(3) 稠环芳烃组分定量分析 对加载汽油前后的 SBS 和 SEBS 燃烧残留物中稠环芳烃组分进行定量分析,选取萘、甲基萘和二甲基萘 3 种目标化合物计算其相对峰面积的占比,结果见电子版文后支持信息表 S3。

由表 S3 可知,在 SBS 燃烧残留物中均检出萘、甲基萘和二甲基萘,而且相对峰面积占比差异不大;SEBS 燃烧残留物中只能检出萘和甲基萘,甲基萘的相对峰面积占比仅为 0.1~0.2,而 SBS 和汽油燃烧残留物中甲基萘相对峰面积占比达到了 0.4 左右,SEBS 燃烧残留物中甲基萘的相对峰面积占比明显小于 SBS 和汽油燃烧残留物。因此,SEBS 燃烧残留物对汽油鉴定的“假阳性”干扰小于 SBS。加载 0.5 mL 汽油后,SBS 和 SEBS 燃烧残留物均检出萘、甲基萘和二甲基萘,并且相对峰面积占比与汽油燃烧残留物的相似度增加,但仍有所差别,因此仍然可能会出现“假阴性”误判。

2.3.2 特征组分相似度综合分析

将加载汽油前后的 SBS、SEBS 以及汽油燃烧残留物的烷基苯、茚满类和稠环芳烃类特征组分的 EICs 谱图导入 Matlab 并进行灰度化二值化,再利用 corr2 函数计算每种物质与汽油燃烧残留物的 EICs 谱图相似度,结果见电子版文后支持信息表 S4。由表 S4 可知,加载汽油前,SBS 和 SEBS 燃烧残留物中烷基苯类组分与汽油相似度差距不明显,但对于茚满类组分和稠环芳烃类组分,SBS 燃烧残留物和汽油燃烧相似度均明显高于 SEBS 燃烧残留物,因此 SEBS 的干扰性小于 SBS;加载汽油后,SBS 燃烧残留物中茚满类组分与汽油燃烧残留物的相似度低于 0.5,4 种 SEBS 仅为 0.13~0.20,因此容易出现“假阴性”结论。将以上 3 个维度的相似度依次作为空间坐标系的 x 、 y 和 z 轴,每个样品的 3 组相似度作为三维坐标值,与汽油坐标点的欧式距离大小则可从 3 个维度综合表现该样品对汽油燃烧残留物检验鉴定的干扰程度。图 3A 为 SBS 和 SEBS 燃烧残留物与汽油燃烧残留物的相似情况,图 3B 为 SBS 和 SEBS 加载汽油后燃烧残留物与汽油燃烧残留物的相似情况。由图 3A 可知,2 种 SBS 和 4 种 SEBS 的重合度均较高,而相比于 SEBS,2 种 SBS 的坐标点与汽油的距离更近,表明其对汽油检验鉴定产生“假阳性”干扰程度更大;由图 3B 可知,加载汽油后,SBS 和 SEBS 的燃烧残留物与汽油仍有较大距离,会产生“假阴性”干扰。

2.4 裂解过程分析

燃烧产物与燃烧过程密切相关,高分子材料在燃烧过程中会发生一系列的复杂变化。本研究从定性和定量的角度分别对两类橡胶对汽油检验鉴定的假阳性和假阴性干扰程度进行了对比分析,但两类橡胶在燃烧过程中产生干扰汽油检验鉴定的特征组分的具体过程尚不清晰。为了更好地理解两类橡胶燃烧过程的区别,基于 Py-GC-MS 技术,从裂解过程的角度进一步分析探讨了二者裂解产物的区别,对应的 TICs 见图 4。SBS 与 SEBS 的 Py-GC-MS 谱图中保留时间为 0~5 min 的组分差异较明显,SBS 裂解在此时间段出现了 3 种相对峰面积较高的产物,分别为苯乙烯、丁二烯及 2 个丁二烯环化生成的 4-乙烯基环己烯,而 SEBS 只生成 1 种相对峰面积较高的产物苯乙烯。

基于 Py-GC-MS 的结果对 SBS 和 SEBS 裂解产物及其相对峰面积进行分析,相对峰面积大于 1% 的 SBS 和 SEBS 裂解产物及其保留时间和相对峰面积见电子版文后支持信息表 S5 和 S6。两种 SBS 裂解产物中除了甲苯和乙苯等苯系物,其它均为烯烃或环烯烃,其中,苯系物的相对峰面积总和分别为 6.77% 和 3.78%,烯烃和环烯烃的相对峰面积总和分别为 75.15% 和 71.83%;4 种 SEBS 的苯系物相对峰面积总和

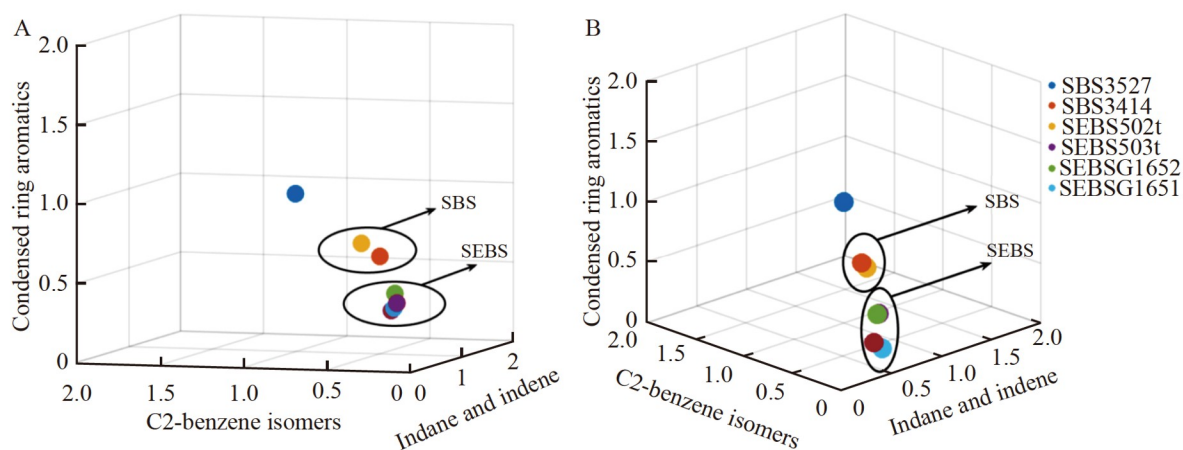


图3 基于EICs相似度的三维散点图: (A) SBS和SEBS燃烧残留物与汽油燃烧残留物相似情况; (B) 加载汽油后的SBS和SEBS燃烧残留物与汽油燃烧残留物的相似情况

Fig.3 3D scatter map of similarity based on EICs: (A) Similarity of combustion residues of SBS and SEBS with gasoline; (B) Similarity of combustion residues of gasoline with SBS and SEBS after addition of gasoline

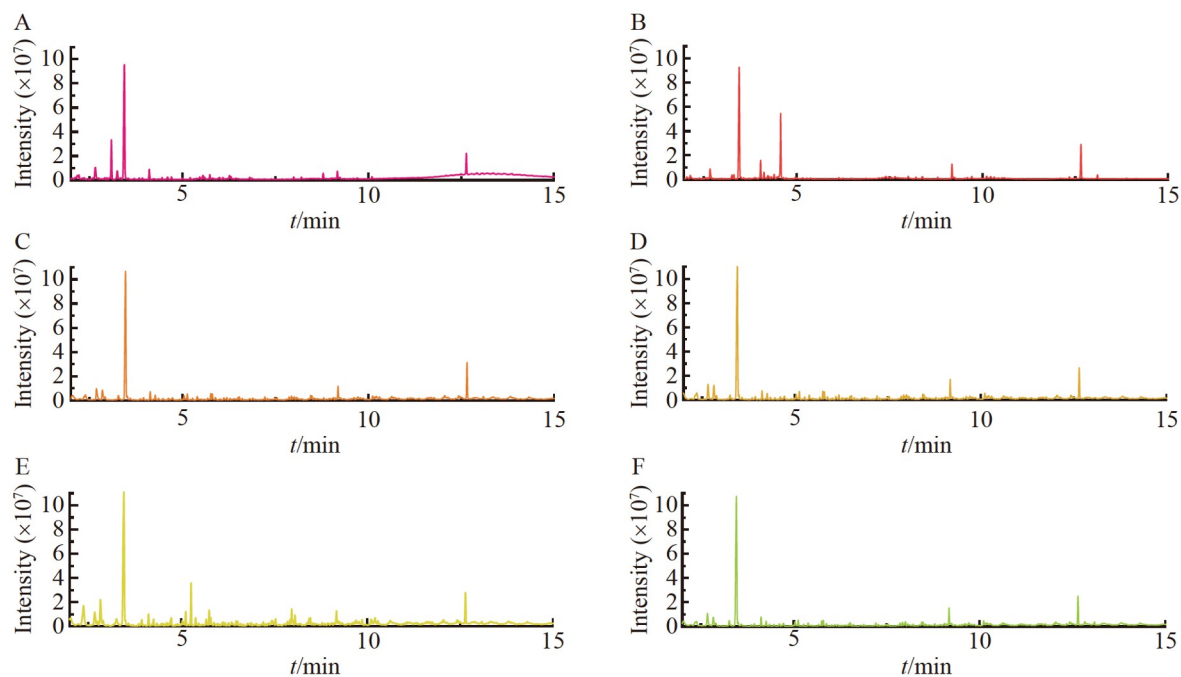


图4 利用裂解-气相色谱/质谱法(Py-GC-MS)得到的(A) SBS 3527、(B) SBS 3414、(C) SEBS 502t、(D) SEBS 503t、(E)SEBS g1652和(F)SEBS g1651的TICs

Fig.4 TICs obtained by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) for (A) SBS 3527, (B) SBS 3414, (C) SEBS 502t, (D) SEBS 503t, (E) SEBS G1652 and (F) SEBS G1651

分别为5.05%、4.54%、3.57%和4.86%, 烯烃或环烯烃组分的相对峰面积总和分别为48.29%、45.09%、38.79%和45.29%, SEBS裂解产物中具有双键结构的特征组分含量显著低于SBS。SBS可能会通过直接断裂生成苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙苯、甲苯或苯环等环类物质以及丁二烯。丁二烯之间可发生双烯合成反应而生成4-乙烯基环己烯, 4-乙烯基环己烯进一步芳香化生成苯乙烯。由于只有SBS可以断裂生成大量的丁二烯, 因此4-乙烯基环己烯只在SBS的裂解过程中被检出。同时, 由于苯乙烯既可通过断裂直接生成, 也可通过4-乙烯基环己烯的芳香化生成, 因此裂解产物中含量最高的物质为苯乙烯, 其次是通过断裂直接生成并在后期参与环化反应的丁二烯。

由于 SEBS 化学结构中的苯环之间通过 C—C 连接,因此在裂解过程中并未生成大量的丁二烯,只生成了乙苯、甲苯和庚烷。苯环之间大量的长链烷烃裂解形成不同碳数的长链烷烃和长链烯烃,这些长链烯烃都是二烯类烯烃。与 SBS 裂解相同的是,SEBS 裂解产物中含量最高的也是苯乙烯,远高于其它物质;与 SBS 的裂解过程不同的是,SEBS 裂解产物中并没有很多环类化合物,而是出现了较多长链或短链的烷烃和烯烃。庚烷和其它长链烷烃可能是由苯环之间的长链烷烃直接裂解断裂形成,而 1-戊烯和 5-甲基-1-庚烯推测是由苯环中不饱和的碳进一步裂解产生。基于以上对裂解产物的分析,推断 SBS 和 SEBS 裂解过程机理分别如图 5A 和 5B 所示。

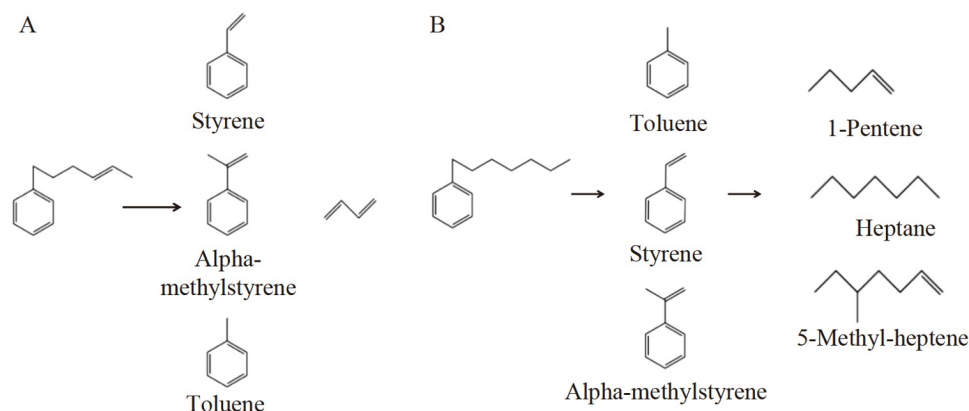


图5 SBS (A) 和 SEBS (B) 的裂解机理

Fig.5 Pyrolysis mechanism of SBS (A) and SEBS (B)

由于氢化过程会对分子结构产生影响,因此,SBS 和 SEBS 裂解产物和裂解过程均有较大差异。材料燃烧首先需要裂解,结合前述两种橡胶对汽油检验鉴定的干扰及干扰程度的讨论,可以发现 C=C 结构与汽油检验鉴定的干扰程度有较强的相关性,具有 C=C 结构的 SBS 在裂解过程中会产生更多含双键结构的裂解产物。对比 SBS 与 SEBS 的裂解机理和裂解过程可知,无论是化学结构本身还是在燃烧/热解过程中,烯烃双键均会通过环化反应生成干扰汽油检验的特征组分,对汽油检验鉴定产生较强干扰。

References

- [1] JIN J, CHI J P, XUE T, XU J, LIU L, LI Y, DENG L, ZHANG J Z. *Forensic Sci. Int.*, 2020, 315: 110430.
- [2] PRATHER K R, MCGUFFIN V L, SMITH R W. *Forensic Sci. Int.*, 2012, 222(1-3): 242-251.
- [3] LOCKE A K, BASARA G J, SANDERCOCK P M L. *J. Forensic Sci.*, 2009, 54(2): 320-327.
- [4] TURNER D A, GOODPASTER J V. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 394(1): 363-371.
- [5] ALMIRALL J R, FURTON K. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2004, 71(1): 51-67.
- [6] BORUSIEWICZ R, ZIĘBA-PALUS J, ZADORA G. *Forensic Sci. Int.*, 2005, 160(2-3): 115-126.
- [7] SANDERCOCK P M L. *Forensic Sci. Int.*, 2007, 176(2): 93-110.
- [8] YIN Guo, QIAN Pei-Wen, LI Qiu-Fan-Zi, JIN Jing, LIU Ling, ZHANG Jin-Zhuan. *Chin. J. Chromatogr.*, 2022, 40(5): 401-408.
殷果, 钱佩雯, 李秋藩梓, 金静, 刘玲, 张金专. 色谱, 2022, 40(5): 401-408.
- [9] STAUFFER E. *Fire Invest.*, 2004, 32(3): 203-238.
- [10] DHABBAH A M, AL-JABER S S, AL-GHAMDI A H, AQEL A. *Arabian J. Sci. Eng.*, 2014, 39(9): 6749-6756.
- [11] AQEL A, DHABBAH A M, YUSUF K, AL-HARBI N M, AL OTHMAN Z A, BADJAH-HADJ-AHMED A Y. *J. Anal. Chem.*, 2016, 71(7): 730-736.
- [12] CLODFELTER R W, HUESKE E E. *J. Forensic Sci.*, 1977, 22(1): 116-118.
- [13] ASTM E1618-19. Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. American Society of Testing Materials.
- [14] GB/T 18294.5-2010. Technical Identification Methods for Fire—Part 5: Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis. National Standards of the People's Republic of China.
火灾技术鉴定方法 第5部分: 气相色谱-质谱法. 中华人民共和国国家标准. GB/T 18294.5-2010.

- [15] JIN J, CHI J P, LI K X, XUE T, ZHANG J Z, LIU L. *Aust. J. Forensic Sci.*, 2023, 55(2): 223-242.
- [16] LI Kang-Xu, JIN Jing, LI Qiu-Fan-Zi, QIAN Pei-Wen, YIN Guo, ZHANG Jin-Zhuan. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(3): 454-464.
李慷旭, 金静, 李秋藩梓, 钱佩雯, 殷果, 张金专. *分析化学*, 2022, 50(3): 454-464.
- [17] JIN J, LI K X, CHI J P, LI S, ZHANG J Z, LU G L. *J. Chromatogr. A*, 2021, 1654: 462462.
- [18] PATRICIA A C, STEPHEN S H, WILLIAM M D, JORN C C Y. *J. Forensic Sci.*, 2013, 58(1): 210-216.

Study on Functional Groups of Matrix Interference to Gasoline Identification for Fire Investigation

ZHANG Qian-Qian¹, ZANG Zheng-Zhe¹, JIN Jing^{*2}, YIN Guo^{*1}, HU Yu-Yan¹, QIAN Pei-Wen¹,
LI Qiu-Fan-Zi¹, JIANG Yu-Hang¹

¹(The Graduate School, China People's Police University, Langfang 065000, China)

²(School of Criminal Investigation, China People's Police University, Langfang 065000, China)

Abstract Matrix interference in inspection and identification of accelerant used in arson has always been a focus and difficulty in the field of forensic science. In this work, to further investigate whether carbon-carbon double bonds were functional groups that caused matrix interference, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) were used to qualitatively analyze the combustion/cracking products of styrene butadiene styrene block copolymer (SBS, before hydrogenation) and styrene ethylene butene styrene (SEBS, after hydrogenation saturated butadiene carbon-carbon double bonds) from the perspectives of chemical structure and cracking process, and their interference with gasoline identification. Quantitative analysis was conducted on the interference degree of the two types of materials using the similarity of ion flow chromatography (EICs) extracted from alkylbenzene, indene, and polycyclic aromatic hydrocarbon components and the EICs corresponding to gasoline combustion residues. Both qualitative and quantitative results indicated that SEBS had less interference in gasoline identification. Compared to SBS, the characteristic components such as indene, dimethylindene and dimethylnaphthalene could not be detected in SEBS combustion residues, and the relative content of alkyl benzene, indene, and polycyclic aromatic hydrocarbon characteristic components was significantly reduced, indicating that SEBS had a lower degree of "false positive" interference. After loading gasoline for mixed combustion, a significant difference in the relative peak area ratio of characteristic components could be found between SBS and SEBS residues and gasoline combustion residues, which could easily lead to a "false negative" conclusion. During the cracking process of SEBS, fewer cracking products with double bond structures were produced. The correlation between the carbon-carbon double bond structure and the degree of matrix interference in gasoline identification was verified by combining the differences in SBS and SEBS double bond structures and the differences in cracking products. The research results provided important references for further understanding the functional groups that caused matrix interference in the inspection and identification of fire residue.

Keywords Fire debris analysis; Matrix interference; Gasoline identification; Carbon-carbon double bond structure; Styrene-butadiene-styrene block copolymer; Hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer

(Received 2023-04-21; accepted 2023-12-29)

Supported by the Key Special Project of China People's Police University (No. ZDZX20200) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (No. E2021507001).