

可燃液体的 SPME 溶剂脱附法

何洪源¹, 朱 丹², 汪聪慧¹

(1. 中国人民公安大学刑事科学技术系, 北京 100038; 2. 天津市公安局, 天津 300040)

摘要:应用固相微萃取技术提取可燃液体, 将萃取纤维在 30 μL 的非水性溶剂中脱附为适合气质联用自动分析的溶液, 由此提供从传统在线进样的热脱附模式扩展到非在线进样的溶剂洗脱模式。这种方法既保留了 SPME 原有的简便性及热解吸的高效性, 同时也增进了它的适应性。通过该模式提取 3 种可燃液体(汽油、煤油和柴油)检材的效能分析, 确定了 SPME-GC/MS 分析可燃液体的最优化实验条件。

关键词:可燃液体; 溶剂脱附; 固相微萃取; GC/MS

中图分类号: O 657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2009)01-55-05

The Solvent-Desorbed SPME for Ignitable Liquids

HE Hong-yuan¹, ZHU Dan², WANG Cong-hui¹

(1. Department of Forensic Science, Chinese People's Public Security University, Beijing 100038, China;

2. Tianjin Public Security Bureau, Tianjin 300040, China)

Abstract: SPME method was widely applied to analysis of the ignitable liquids in fire debris. An improved approach on SPME was considered as an expansion of SPME sampling from common thermal desorption mode to solvent-based desorption mode for the analysis of ignitable liquids from fire debris. 30 μL CS_2 to yield a test sample was amenable to GC/MS analysis by injection. Compared with thermal desorption this approach retained the advantages of sampling time and non-solvent, while simultaneously improved the sample utilization and the method flexibility. The optimized experiment conditions for solvent-based desorption were determined.

Key words: ignitable liquids; solvent desorbed; SPME; GC/MS

固相微萃取(SPME)技术是一种提取检材的新方法^[1], 在火场残留物中提取可燃液体时, 配合气质联用仪进行分析, 与常用的活性炭片萃取法(ACS)相比, 不仅灵敏、可靠^[2-5], 而且简便, 无需使用昂贵、有毒的溶剂。根据待测物性质的

不同, 可选择萃取头的材料和涂层的厚度, 常见的有聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)、二乙烯苯等。尽管如此, SPME仍受到萃取头纤维的寿命、定量分析的复杂及不易控制吸附量等缺点的影响。因此, 有文献报道了一种非

在线进样的溶剂洗脱法^[6-7],即用 SPME 方法从火场残留物检材中萃取,然后将萃取纤维浸入 30 μL 有机溶剂中进行脱附。与 ACS 需要 700 μL 有机溶剂相比,此方法避免了与大量有毒溶剂接触,同时也提高了萃取物的利用率。火场分析专家可以在 1 h 之内看到分析结果,剩余的检材样本能够贮存起来,并可在宽裕的时间内用于实验室分析。本工作提出的可燃液体改进方法,结合了 ACS 与 SPME 两者的优点,也解决了两者的局限性。

1 实验部分

1.1 实验器材

QP5050A 气相色谱-质谱联用仪;日本岛津公司产品;SPME 手动进样器以及萃取头纤维(包括 7 μm PDMS、100 μm PDMS 纤维、85 μm PA 纤维);美国 Supelco 公司产品。活性炭纤维、棉纱:购于北京八方公司;用于检材样品的汽油、煤油和柴油:购于本地的加油站和化学试剂商店。

1.2 实验条件

色谱条件:HP-5 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);升温程序:40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;采用分流进样,分流比 20:1;传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:EI 源,电子能量 70 eV,质量扫描范围 m/z 40~400,扫描时间 1 s。

1.3 实验步骤

1.3.1 SPME 萃取和解吸 首先将 2 μL 待测的可燃液体(汽油、柴油或煤油)均匀滴在棉纱上,再把作为载体的棉纱置于容量为 1 L 的密封样品瓶中。用 SPME 萃取时,将已活化的萃取头伸入载物的顶空,在一定温度下,按预定时间进行萃取,然后收回萃取头,并分别在气相色谱仪进样口处热解吸,或在装有 30 μL CS_2 溶剂的毛细管中脱附 1 min,余下的溶液密封冷藏保存。在溶剂脱附后,其中一小部分样品(如 1 μL)以溶液形式通过 GC/MS 的进样口手动注入仪器。

1.3.2 ACS 萃取 用 ACS 萃取时,使用前根据 ASTM 中 E1412 的活化条件^[6],经 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙 4 h 活化,活性炭片取出置于干燥器中,自然

冷却,备用。将活性炭片裁成尺寸为 6 mm \times 6 mm \times 2 mm 的小片,悬挂于样品瓶内,样品按 1.3.1 方法制备,加热至 60 $^{\circ}\text{C}$,维持 16 h。室温下冷却,取出活性炭片,在 700 μL CS_2 溶液中脱附,取其中 1 μL 进样分析。

2 结果与讨论

2.1 SPME 萃取条件的选择

2.1.1 SPME 萃取时间 通过萃取过程的优化以及实验结果对照,对 SPME 萃取可燃液体的时间得到一个初步的结论。例如使用 100 μm PDMS 对含有 2 μL 柴油的棉纱进行顶空萃取时,将温度控制在 40 $^{\circ}\text{C}$,萃取结束后立即进行 GC/MS 分析,被测物的量与萃取时间存在一定关系,示于图 1。综合各种萃取纤维的萃取时间以及对待测物的敏感度(以总离子流表示),在柴油、汽油以及煤油的实验中,10 min 为最适合的萃取时间。

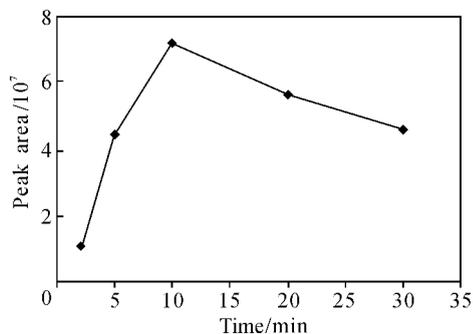


图 1 柴油样品 SPME 吸附时间(100 μm PDMS)

Fig. 1 SPME adsorption time of diesel fuel (100 μm PDMS)

2.1.2 SPME 溶剂洗脱时间 在 SPME 溶剂脱附的优化实验中,用 CS_2 对萃取头进行洗脱。考虑到 CS_2 的沸点,将温度控制在室温到 40 $^{\circ}\text{C}$ 之间,而且在每个温度下选择 4 个不同时间(分别是 0.5、1、5、10 min)进行脱附,并通过 GC/MS 分析对比其实验结果。最后发现,在室温下,1 min 就可以把全部的待测物洗脱完全。

2.2 SPME 与 ACS 的萃取效果比较

SPME 在分析火场残留物方面很有潜力,同时可以通过 SPME 与 GC/MS 联用法对可燃液体进行分析,以确定其效能。图 2、图 3 为分别使用 3 种方法萃取(ACS、SPME 热解吸、SPME CS_2 脱附)的 GC/MS 分析的柴油和煤油样品。

从图中可见,SPME 溶剂脱附完全适用于柴油、煤油的萃取。尽管 SPME 溶剂脱附的分析信号比热解吸少,但反映柴油、煤油存在的主要信息并无丢失。

在室温下,ACS、SPME 热解吸与 SPME- CS_2 溶剂脱附对燃烧后的复合地板上萃取的汽油之间比较示于图 4。从信号强度来看,SPME 方法明显优于 ACS。尽管 SPME 溶剂脱附的信号强度低于 SPME 热脱附,但反映汽油存在的主要信息并不受影响。

2.3 SPME-溶剂脱附法选用的萃取头

目前 SPME 已拥有数种商品化的萃取纤维,且有不同萃取头的涂层厚度,其效能决定于组成。图 5~7 是不同纤维萃取汽油、煤油和柴

油在 GC/MS 分析中的效能比较,分别使用了 $100\ \mu\text{m}$ PDMS、 $7\ \mu\text{m}$ PDMS 以及 $85\ \mu\text{m}$ PA 等固定相。其中, $100\ \mu\text{m}$ PDMS 对汽油和煤油的萃取效果在敏感度上明显优于其他两者;对于汽油, $85\ \mu\text{m}$ PA 产生的色谱响应只是略低于 $100\ \mu\text{m}$ PDMS;而 $7\ \mu\text{m}$ PDMS 纤维由于其较低的吸附量,不适合 CS_2 溶剂脱附法。

CS_2 溶剂常被用于火场残留物的萃取剂,主要是其在氢火焰离子检测(GC-FID)中表现出较小的干扰,易挥发,以及对可燃液体有非常好的溶解性。随着火场残留检测技术的发展,GC/MS 已经逐步取代了 GC-FID,氯仿、甲醇、戊烷等其他有机溶剂也开始用于 ACS 萃取过程和 SPME 溶剂脱附技术^[6]。

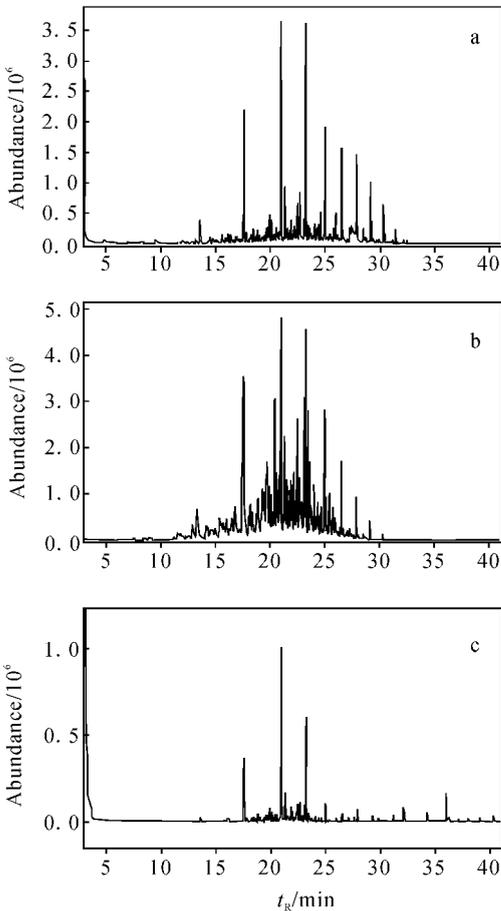


图 2 提取柴油的 GC/MS 总离子流色谱图

a. ACS; b. SPME 热解吸; c. SPME- CS_2 脱附

Fig. 2 Total ion chromatograms of extraction of diesel fuel by GC/MS

a. ACS; b. SPME with thermal desorption;
c. SPME with solvent desorption

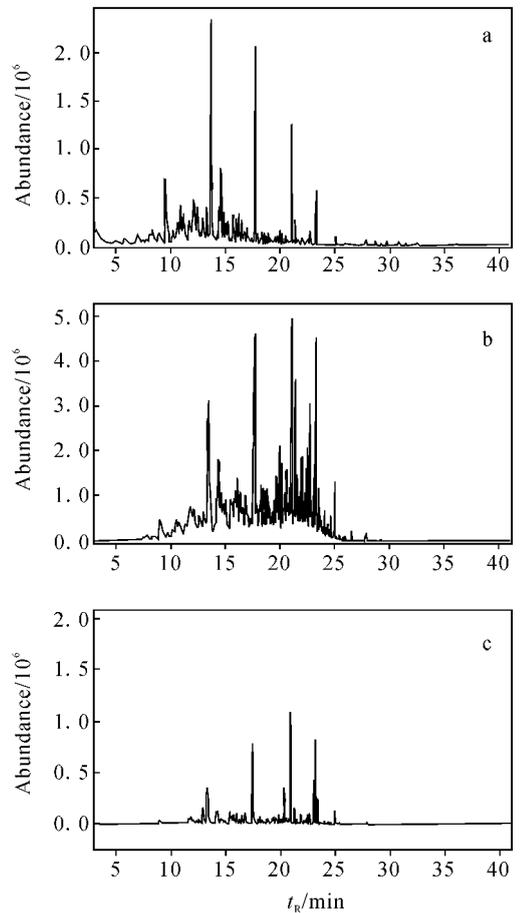


图 3 提取煤油的 GC/MS 总离子流色谱图

a. ACS; b. SPME 热解吸; c. SPME- CS_2 脱附

Fig. 3 Total ion chromatograms of extraction of kerosene by GC/MS

a. ACS; b. SPME with thermal desorption;
c. SPME with solvent desorption

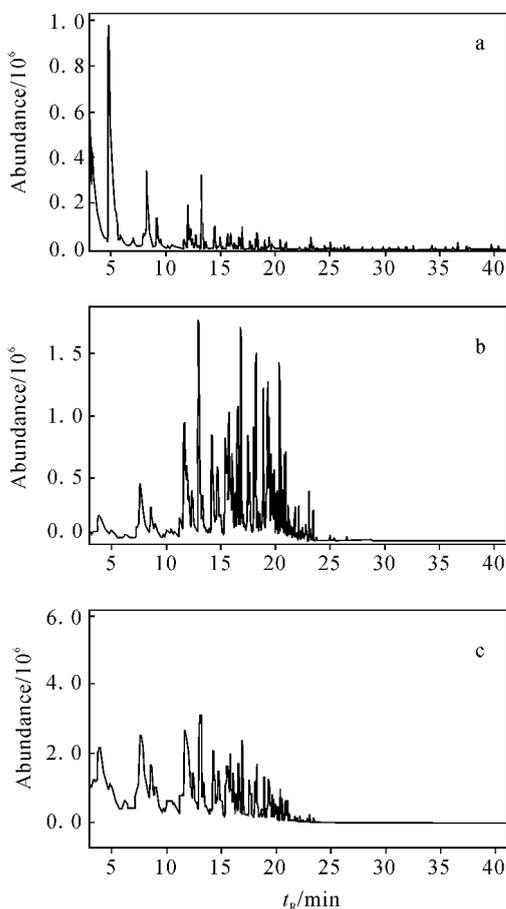


图 4 提取复合地板上汽油的总离子流色谱图

a. ACS; b. SPME 热解吸; c. SPME- CS_2 脱附;

Fig. 4 Total ion chromatograms of extraction of gasoline on to composite floor

a. ACS; b. SPME with thermal desorption;
c. SPME with solvent desorption

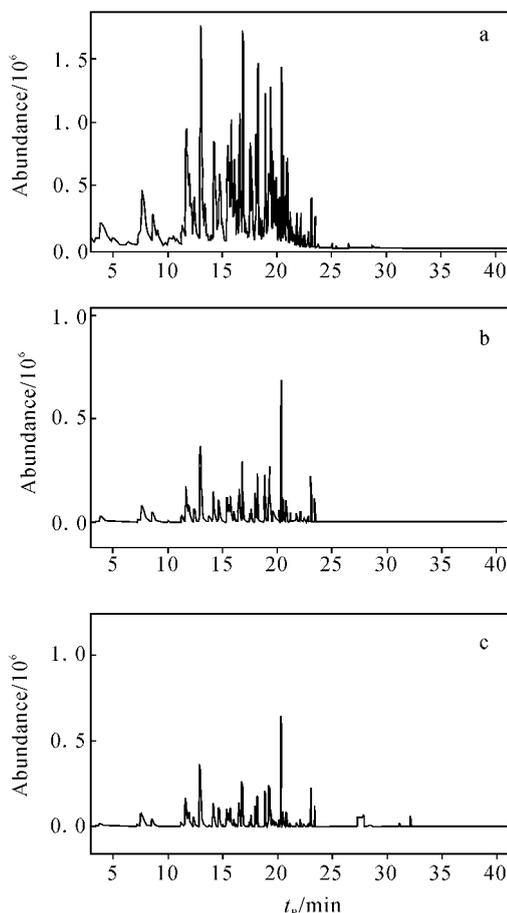


图 5 SPME 提取汽油的总离子流色谱图

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA; c. 7 μm PDMS

Fig. 5 Total ion chromatograms

obtained following extraction of gasoline

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA fibers; c. 7 μm PDMS

3 结论

使用溶剂脱附 SPME 分析可燃液体残留物,与传统的 ACS 和 SPME 热脱附方法相比,萃取样品的时间从 ACS 所需的 16 h 减少到使用 SPME 溶剂脱附的 10 min。用于脱附的有机溶剂量大为减少,可以在获取检材后很短的时间得到火场分析结果,剩余样品可保存起来做复证或进一步分析。此方法既保留了 SPME 原有的简便性及热解吸的高效性,同时也增进了它的适应性,具有潜在的应用前景。

在国内外火场分析的实践中,热解吸 SPME 分析技术未替代 ACS 萃取法,原因是多方面的。

首先 SPME 的萃取纤维昂贵,且萃取后须立即通过 GC/MS 分析;其次,溶剂脱附 SPME 萃取法对于火场残留物的敏感度稍差。对于前者,可尝试通过使用溶剂脱附的方法加以改善,将样品置于微细管中保存,需要时再注入仪器进行分析;对于后者,完全可以通过改变脱附溶剂的体积来调节。实验结果显示,利用溶剂脱附 SPME 萃取分析得到的信息其可靠性并不比 SPME 热脱附差。需要指出,与 SPME 热脱附法一样,SPME 溶剂脱附法的效能也同样取决于被分析的成分、萃取温度和寿命等,同样有定量分析的问题。

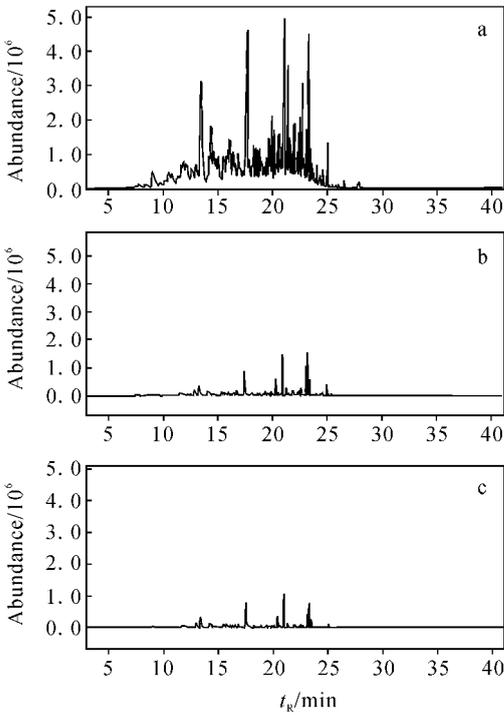


图 6 SPME 提取煤油的总离子流色谱图

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA; c. 7 μm PDMS

Fig. 6 Total ion chromatograms of extraction of kerosene

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA; c. 7 μm PDMS

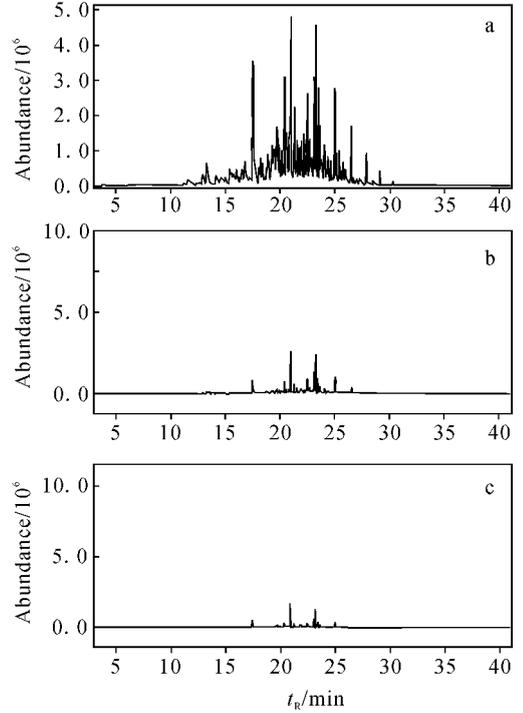


图 7 SPME 提取柴油的总离子流色谱图

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA; c. 7 μm PDMS

Fig. 7 Total ion chromatograms of extraction of diesel fuel

a. 100 μm PDMS; b. 85 μm PA; c. 7 μm PDMS

参考文献:

- [1] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990, 62; 2 145-2 148.
- [2] FURTON K G, ALMIRALL J R, BRUNA J. A simple inexpensive rapid, sensitive and solventless method for the recovery of accelerants from fire debris based on SPME [J]. J High Res Chromatogr, 1995, 18:625-629.
- [3] FURTON K G, ALMIRALL J R, BRUNA J C. A novel method for the analysis of gasoline from fire debris using headspace solid-phase microextraction [J]. J Forensic Sci, 1996, 41:12-22.
- [4] ALMIRALL J R, BRUNA J, FURTON K G. The

- recovery of accelerants in aqueous samples from fire debris using solid-phase microextraction (SPME) [J]. Sci Jus, 1996, 36:283-287.
- [5] ALMIRALL J R, WANG J, LOTHBRIDGE K, et al. The detection and analysis of ignitable liquid residues extracted from human skin using SPME/GC [J]. J Forensic Sci, 2000, 45:461-469.
- [6] HARRIS A C, WHEELER J F. GC/MS of ignitable liquids using solvent-desorbed SPME for automated analysis [J]. J Forensic Sci, 2003, 48 (1): 1-6.
- [7] 何洪源, 一种改进的 SPME 方法提取火场残留物中的促燃剂 [J]. 分析实验室, 2008, 27 (7): 119-122.