

二烯橡胶燃烧残留物对火场汽油 检验鉴定的干扰

李秋璠梓¹, 金 静², 李慷旭¹, 滕汉飞³, 邓 亮², 张金专¹

(1. 中国人民警察大学研究生院, 河北 廊坊 065000; 2. 中国人民警察大学侦查学院, 河北 廊坊 065000;

3. 甘肃省公安厅刑警总队理化检验支队, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 放火案件中汽油等助燃剂的检验一直是物证鉴定领域的难点。为研究二烯橡胶燃烧残留物对汽油检验鉴定的干扰程度, 利用气相色谱-质谱(GC-MS)技术研究顺丁橡胶、丁基橡胶和丁苯橡胶3种典型二烯橡胶及其加载不同量汽油后的燃烧残留物。结果表明, 在加载汽油前后的3种橡胶样品的燃烧残留物中均检出烷烃类、烯烃/环烷烃类、烷基苯类、茚满类、稠环芳烃类及多环芳烃类特征组分, 对汽油的检验鉴定具有强干扰性。向5 g橡胶样品中分别加载0.05、0.1 mL汽油进行混合燃烧, 所得燃烧残留物中烷基苯类和茚满类特征组分所对应的特征峰数量和相对峰面积比例有不同程度的改变, 其中烷基苯类组分的变化较典型。本研究可为存在二烯橡胶基质的火场汽油检验鉴定提供参考和依据。

关键词: 二烯橡胶; 假阳性; 假阴性; 燃烧残留物; 气相色谱-质谱(GC-MS); 物证鉴定

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2023)01-0121-10

doi: 10.7538/zpxb.2022.0010

Influence of Diene Rubber Combustion Residue on the Identification of Gasoline in Fire Debris

LI Qiu-fan-zi¹, JIN Jing², LI Kang-xu¹, TENG Han-fei³,
DENG Liang², ZHANG Jin-zhuan¹

(1. Graduate Department, China People's Police University, Langfang 065000, China;

2. School of Criminal Investigation, China People's Police University, Langfang 065000, China;

3. Criminal Investigation Bureau, Gansu Province Public Security Department, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The identification of accelerant about gasoline and other ignited liquids in arson has always been a difficult problem in the field of physical evidence identification. How to avoid “false positive” and “false negative” results is a key issue. To study the interference of diene rubber on gasoline identification from two aspects of “false positives” and “false negatives”, and to explore its degree when gasoline was mixed with diene rubber in different proportions, the combustion residues obtained from *cis*-polybutadiene rubber, isobutylene isoprene rubber and styrene butadiene rubber after

loading different amounts of gasoline were compared using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that alkanes, alkenes/cycloalkanes, aromatic-alkylbenzenes, homologs of indenenes and indanes, alkynaphthalenes and polycyclic aromatic hydrocarbons were detected in the combustion residues of the three kinds of diene rubber samples before and after gasoline loading, which was consistent with gasoline in terms of the characteristic components categories and had strong interference with gasoline identification. After loading 0.05 mL and 0.1 mL gasoline respectively into 5 g rubber sample, there was no significant changes in the characteristic components of cycloalkanes/alkenes, alkynaphthalenes, and polycyclic aromatic hydrocarbons in the rubber combustion residues. The number and relative peak area ratio of characteristic peaks corresponding to aromatic-alkylbenzenes, homologs of indenenes and indanes changed to different degrees, while the changes of alkylbenzenes were more representative. Loading gasoline or not had little effect on the ratio of the characteristic peaks of C2 benzene components in the combustion residues of *cis*-polybutadiene rubber. The ratio among three characteristic peaks of C2 benzene components in the combustion residues of isobutylene isoprene rubber and styrene butadiene rubber samples changed significantly when the gasoline loading amount reached 0.1 mL. This study can provide important references for the gasoline identification when there is a presence of diene rubber matrix in practical work.

Key words: diene rubber; false positive; false negative; combustion residues; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); evidence identification

汽油等易燃液体的检验鉴定是确定助燃剂放火案件性质的关键,但复杂的火场环境^[1]可能导致“假阳性”或“假阴性”结果。“假阳性”结果是由于背景燃烧/热解产物等因素的干扰^[2],检材成分中含有用于识别助燃剂的特征组分,使得鉴定人员误以为检材中存在汽油;“假阴性”结果则指火场存在助燃剂,但由于基质和/或风化效应的干扰(特别是汽油在基质中浸润量较少的情况下)^[3],使检材中载体的特征组分信号强势,助燃剂组分信号被掩盖而导致无法检出。

由于火场背景基质的多样性^[4-6],排除燃烧/热解产物干扰、避免“假阳性”结果一直是研究的难点^[7]。一些基质在发生燃烧热解后产物成分增加,出现较多与汽油相同的特征组分,对汽油鉴定具有较强的干扰性,容易造成误检。早在2000年,Lentini等^[8]就提出鞋、家用产品、建筑材料等基质中的某些挥发性组分与汽油等石油馏分相似,仅依据少量特征化合物进行助燃剂识别会导致“假阳性”结果。橡胶作为一类有机高分子材料,广泛应用于工业制造的

各方面,其燃烧/热解产物对火场残留的易燃液体检验鉴定具有一定的干扰^[9-10]。在此基础上,本课题组对橡胶在汽油检验鉴定中的强干扰性进行研究^[11],并以丁苯橡胶为主要研究对象进行干扰机理的溯源^[12-13],发现丁苯橡胶的合成单体之一——苯乙烯结构较稳定,而另一单体丁二烯则不稳定,在燃烧过程中极易相互反应并环化生成芳香烃类组分,其存在会对火场汽油鉴定产生较强的干扰。

另一方面,汽油量在很大程度上影响火场汽油检验鉴定的结果,特别是汽油量极少时,燃烧残留物中基质燃烧/热解产物成分占据主导地位,色谱图中汽油特征组分被掩盖,极易出现“假阴性”结果。目前,Dhabbah等^[14]研究了汽油量对燃烧残留物的成分影响,比较了在聚酯地毯上加载不同量(0、1、2、3 mL)汽油后所得的燃烧残留物,发现汽油加载量为2 mL时,其总离子流色谱图中检出的特征组分较多且相对丰度较大;但这一研究对汽油量的探讨仅限为选择仪器分析方法的实验条件提供参考,并未分析汽油量对燃烧残留物成分的具

体影响。

基于此,本实验选取3种二烯橡胶作为载体基质,采用气相色谱-质谱(GC-MS)分析加载不同量汽油后的燃烧残留物,目的在于:1)研究常见二烯橡胶作为火场典型基质对汽油检验鉴定的“假阳性”干扰;2)探讨汽油与二烯橡胶以不同比例混合时的燃烧残留物,以期在实际工作中存在二烯橡胶基质时避免“假阴性”结果提供理论支持;3)进一步确认二烯结构是否是干扰汽油检验鉴定的官能团。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料与试剂

Agilent 7890B-5077B 气相色谱-质谱联用仪;美国 Agilent 公司产品,配有 Agilent Masshunter Navigator B. 80.00 数据分析软件。

顺丁橡胶(BR,由丁二烯聚合成)、丁基橡胶(IIR 1571,由异丁烯和少量异戊二烯合成)、丁苯橡胶(SBR 1502E,由苯乙烯和丁二烯合成);中国石油天然气股份有限公司吉林石化公司产品;正己烷:色谱纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产品。

1.2 样品处理与制备

分别取5g顺丁橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶,切割成厚度不超过2mm的薄片,置于40mL陶瓷蒸发皿内。综合考虑火场实际情况和基质材料浸润性,选取0.05、0.1mL作为汽油加载量,使用玻璃注射器分别向橡胶样品上加载0、0.05、0.1mL 92#汽油,火柴点燃,待自然熄灭并冷却至室温后,获得其燃烧残留物。加入20mL正己烷萃取燃烧残留物,超声振荡2min,过滤,自然挥发浓缩至0.5mL,进样检测。

燃烧实验均在相同的温度、湿度及通风条件下进行,以避免燃烧过程对燃烧产物产生影响;为保证实验结果的可靠性,每组样品至少重复3次。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm);升温程序:初始温度50℃,保持2min,以10℃/min升至150℃,保持2min,以6℃/min升至186℃,恒温2min,以4℃/min升至260℃,恒温2min;

载气(He)流速1mL/min,压强2.4kPa,进样量1μL;分流比5:1;溶剂延迟时间3min。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量70eV;离子源温度230℃;GC/MS接口温度280℃,四极杆温度150℃;激活电压1.5V;全扫描质量范围 m/z 40~500。

1.4 识别标准

使用 Agilent Masshunter Navigator B. 80.00 软件分析总离子流色谱图(TIC)和提取离子流色谱图(EIC),比对样品谱图与标准谱库 NIST14.L 识别特征组分,并参考相关标准^[15-16]及文献^[2]中有关燃烧残留物分析的内容。

2 结果与讨论

2.1 燃烧残留物总离子流色谱图的对比分析

为研究汽油量对二烯橡胶燃烧残留物特征组分的影响,探讨其与基质干扰程度的关联性,对顺丁橡胶、丁基橡胶和丁苯橡胶单独燃烧及分别加载0.05、0.1mL汽油混合燃烧所得的燃烧残留物总离子流图进行分析,结果示于图1。

图1中a组为顺丁橡胶分别加载0、0.05、0.1mL汽油燃烧后所得的燃烧残留物TIC图,顺丁橡胶在加载汽油前后所得的燃烧残留物出峰趋势基本一致,主要集中在前22min;当汽油加载量达到0.1mL时,特征组分相对丰度整体上升。b组为丁基橡胶分别加载0、0.05、0.1mL汽油燃烧后所得的燃烧残留物TIC图,丁基橡胶单独燃烧时的特征组分总体丰度较低,特征峰集中出现在前22min;加载汽油后,前10min内的特征峰相对丰度大幅上升,特征峰之间相对峰面积比例出现明显变化;经识别,18min左右及22min后出现的一些相对丰度较大的峰均为橡胶添加剂,不属于目标特征组分。c组为丁苯橡胶分别加载0、0.05、0.1mL汽油燃烧后所得的燃烧残留物TIC图,丁苯橡胶在加载汽油后的出峰情况与加载汽油前基本一致,但总体丰度略有下降,主要特征峰集中在前22min,其中前10min内特征峰之间的相对峰面积比例变化较明显。

在3种二烯橡胶样品单独燃烧和混合汽油燃烧后所得的燃烧残留物中均能检出烷烃类、

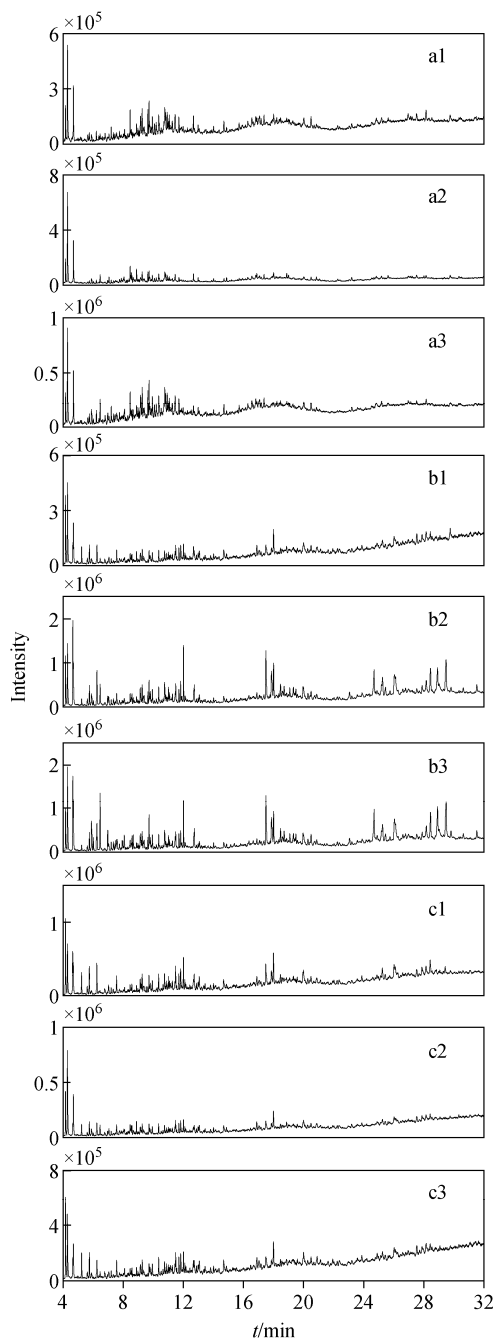


图1 顺丁橡胶(a1,a2,a3)、丁基橡胶(b1,b2,b3)和丁苯橡胶(c1,c2,c3)分别加载0、0.05、0.1 mL汽油后所得的燃烧残留物总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of combustion residues after loading 0, 0.05, 0.1 mL gasoline respectively for *cis*-polybutadiene rubber (a1,a2,a3), isobutylene isoprene rubber (b1,b2,b3) and styrene butadiene rubber (c1,c2,c3)

烯烃/环烷烃类、烷基苯类、茚满类、稠环芳烃类和多环芳烃类等6种类型特征组分,均包含

ASTM E1618^[15]中规定的用于识别汽油的目标化合物,证明二烯橡胶对汽油的检验鉴定具有强干扰。当汽油加载量低于0.1 mL时,无法通过特征组分类别直接判断橡胶样品中是否存在汽油,不会对样品燃烧残留物的出峰趋势造成影响,但这3种二烯橡胶样品燃烧残留物中的特征组分相对丰度改变程度不同。为探究各特征组分类别的出峰情况及特征峰之间的相对峰面积比例随汽油加载量的变化规律,提取燃烧残留物各特征组分类别进行进一步分析。

2.2 燃烧残留物选择离子流色谱图的对比分析

2.2.1 烷烃类和烯烃/环烷烃类组分

依据标准 ASTM E1618^[15]及 GB/T 18294.5^[16],分别提取二烯橡胶样品单独燃烧和加载汽油后燃烧所得的残留物中烷烃类组分(m/z 43、57、71、85、99)和烯烃/环烷烃类组分(m/z 55、69),其提取离子流色谱图示于图2。

可以看出,3种二烯橡胶单独燃烧和加载汽油后燃烧所得的残留物中烷烃类组分均包含 ASTM E1618^[15]中规定的用于识别汽油的目标物正十二烷。此外,在顺丁橡胶燃烧残留物中检出 C13~C16、C20~22 正构烷烃,丁基橡胶中检出 C13~C15 正构烷烃,丁苯橡胶中检出 C13~C16 正构烷烃。由此认为,同一橡胶样品燃烧残留物中烷烃类各组分对应特征峰的保留时间基本一致,各特征峰的相对峰面积比例较稳定。

此外,在顺丁橡胶燃烧残留物中检出 C8 和 C18 烯烃/环烷烃,丁基橡胶和丁苯橡胶中仅检出 C8 烯烃/环烷烃,但总体丰度较低,这是由于短链烯烃在加热时稳定性较差^[2],燃烧后大量损失,不易检出。燃烧过程中 C=C 发生烷基化、环化,环烷烃能进一步形成芳香族化合物,从而形成与汽油相似的特征组分,对检验鉴定造成干扰。

GB/T 18294.5^[16]规定,挥发和过火后的汽油残留物中,烷烃和烯烃类组分的种类及丰度均会发生较大变化。基于烷烃和烯烃组分的不稳定性,ASTM E1618^[15]中规定的用于识别汽油的烷烃类组分仅提到正十二烷,并未规定环烷烃/烯烃类组分。故上述烷烃和环烷烃/烯烃类特征组分的分析仅作为鉴定的参考组分。

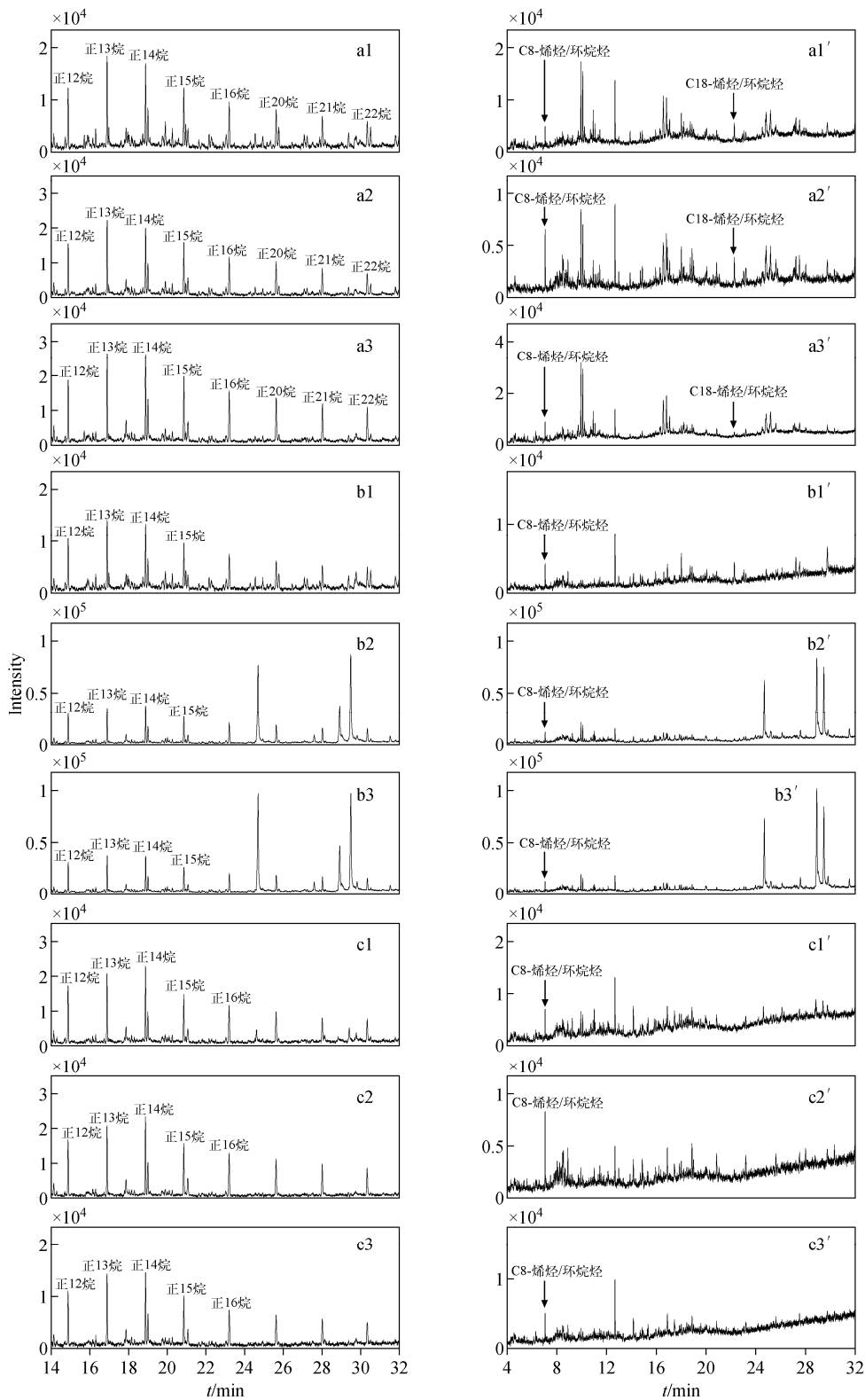


图 2 顺丁橡胶(a)、丁基橡胶(b)和丁苯橡胶(c)分别加载 0、0.05、0.1 mL 汽油后所得的燃烧残留物中烷烃类组分(a1~c3)和环烷烃/烯烃类组分(a1'~c3')的提取离子流色谱图

Fig. 2 Extraction ion chromatograms of alkanes (a1~c3) and cycloalkanes/alkenes (a1'~c3') in the combustion residues after loading 0, 0.05, 0.1 mL gasoline respectively for *cis*-polybutadiene rubber (a), isobutylene isoprene rubber (b) and styrene butadiene rubber (c)

2.2.2 烷基苯类和茚满类组分 依据标准 ASTM E1618^[15] 及 GB/T 18294.5^[16], 提取二烯橡胶样品单独燃烧和加载汽油后燃烧所得的燃烧残留物中烷基苯类组分(m/z 91、92、105、106、119、120、134)和茚满类组分(m/z 116、117、118、131、132), 其提取离子流色谱图示于图 3。

可以看出, 3 种橡胶样品加载汽油后的燃烧残留物中均检出 C2 苯(乙基苯、对/间二甲苯、邻二甲苯)、C3 苯(丙基苯、间乙基甲苯、1,3,5-三甲苯、邻乙基甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯)、C4 苯(3-丙基甲苯、4-丙基甲苯、间异丙基甲苯、邻异丙基甲苯、对异丙基甲苯、1,2,4,5-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯)和 C5 苯(对叔丁基甲苯等), 而 3 种橡胶样品单独燃烧时所得残留物中也检出 C2 苯、C3 苯、C4 苯。随着汽油加载量的增加, C2 苯组分的出峰个数和保留时间始终保持一致, 而 C3 苯、C4 苯组分的特征峰个数和相对丰度有不同程度的增加。

观察图 3a 组发现, 顺丁橡胶单独燃烧和加载汽油后燃烧所得的燃烧残留物中, C2 苯组分的特征峰相对丰度未见明显改变, 始终保持“第 1 个峰相对丰度最低, 第 2 个峰相对丰度最高”的“三叉戟”形, 与常见的汽油 C2 苯组分特征峰相似。通过观察图 3b 组和 3c 组发现, 丁基橡胶和丁苯橡胶的原样燃烧残留物中 3 个 C2 苯组分的特征峰分别表现出“第 3 个峰相对丰度最低, 第 2 个峰相对丰度最高”和“第 3 个峰相对丰度最低, 第 1 个峰相对丰度最高”, 且这一特征在汽油加载量达到 0.1 mL 时发生明显改变, 第 1 个特征峰的相对丰度明显降低至与第 3 个峰相近的水平。为了定量分析上述 C2 苯组分 3 个同分异构体的相对丰度变化, 采用峰面积归一法计算样品燃烧残留物中乙基苯、对/间二甲苯和邻二甲苯的相对峰面积所占比例, 并与已有数据^[12] 进行对比, 结果列于表 1。表中所得结果的相对标准偏差(RSD)均小于 0.05%, 实验重复性误差在可接受范围内。针对 C2 苯组分的 3 个同分异构体的相对峰面积所占比例, 比较了加载汽油的橡胶混合燃烧残留物和汽油单独燃烧残留物, 结果示于图 4。通过图 4a 发现, 汽油量的增加对顺丁橡胶燃烧残留物中乙基苯的相对峰面积占比影响不大, 但对/间二甲苯的相对峰面积占比降低, 邻二甲

苯的相对峰面积占比提高; 图 4b 和 4c 表明, 对于丁基橡胶和丁苯橡胶燃烧残留物, 邻二甲苯的相对峰面积占比基本不随汽油量发生改变, 但随着汽油量增加, 乙基苯的相对峰面积占比降低, 对/间二甲苯的相对峰面积占比提高, 逐渐与汽油燃烧残留物特征相似。据此推测, 燃烧残留物的 GC-MS 谱图并非二烯橡胶和汽油燃烧残留物谱图中特征组分的简单叠加, 当汽油加载量超过 0.1 mL 时, 谱图中 3 个 C2 苯组分特征峰显示出明显的汽油燃烧残留物特征。此外, 3 种橡胶燃烧残留物中 C3 苯和 C4 苯对应各特征峰之间的相对峰面积比例随汽油加载量增加而发生变化, 在加载汽油后的燃烧残留物中均检出 C5 苯和显著增多的 C4 苯组分。依据火场汽油鉴定识别标准^[2,15-16], 由于烷基苯类组分丰度高、特征明显(如谱图中 C2 苯常呈“三叉戟”特征^[2]), 常作为火场汽油识别的主要依据。但通过比较图 3a1 和 3a2 发现, 当顺丁橡胶作为背景基质单独燃烧时, 也能得到与汽油燃烧残留物相似的 GC-MS 图, 故易使分析人员在火场汽油检验鉴定中得出“假阳性”结果。而对于丁基橡胶和丁苯橡胶这 2 类背景基质, 通过比较图 3b1/3b2 及 3c1/3c2 可以发现, 当汽油加载量仅 0.05 mL 时, 混合燃烧残留物谱图与橡胶单独燃烧残留物谱图无明显区别, 虽然存在汽油, 但并未显示汽油特征, 容易得出“假阴性”结果。由此可见, 当燃烧残留物中汽油量过低时, 不能依据烷基苯类组分的特征峰相对丰度判断样品中是否存在汽油。

由图 3a1'~3c3' 可以看出, 3 种橡胶样品单独燃烧和加载汽油后燃烧所得的燃烧残留物中均能检出茚满、茚、甲基茚满、二甲基茚满等 4 种茚满类组分, 且每种橡胶样品的燃烧残留物中各组分特征峰数量相同, 保留时间一致。顺丁橡胶燃烧残留物的 EIC 图中未明显体现汽油量对茚满类各组分相对丰度的影响, 这可能是由于其自身燃烧/热解产物对汽油检验鉴定的干扰较汽油量更强; 丁基橡胶加载汽油后茚满、茚 2 种组分的整体丰度增加, 而丁苯橡胶加载汽油后茚满类组分的整体丰度下降。由以上分析可知, 汽油量对茚满类组分的影响比烷基苯类的程度弱, 分析烷基苯类组分各特征峰之间相对丰度有助于减少“假阴性”结果。

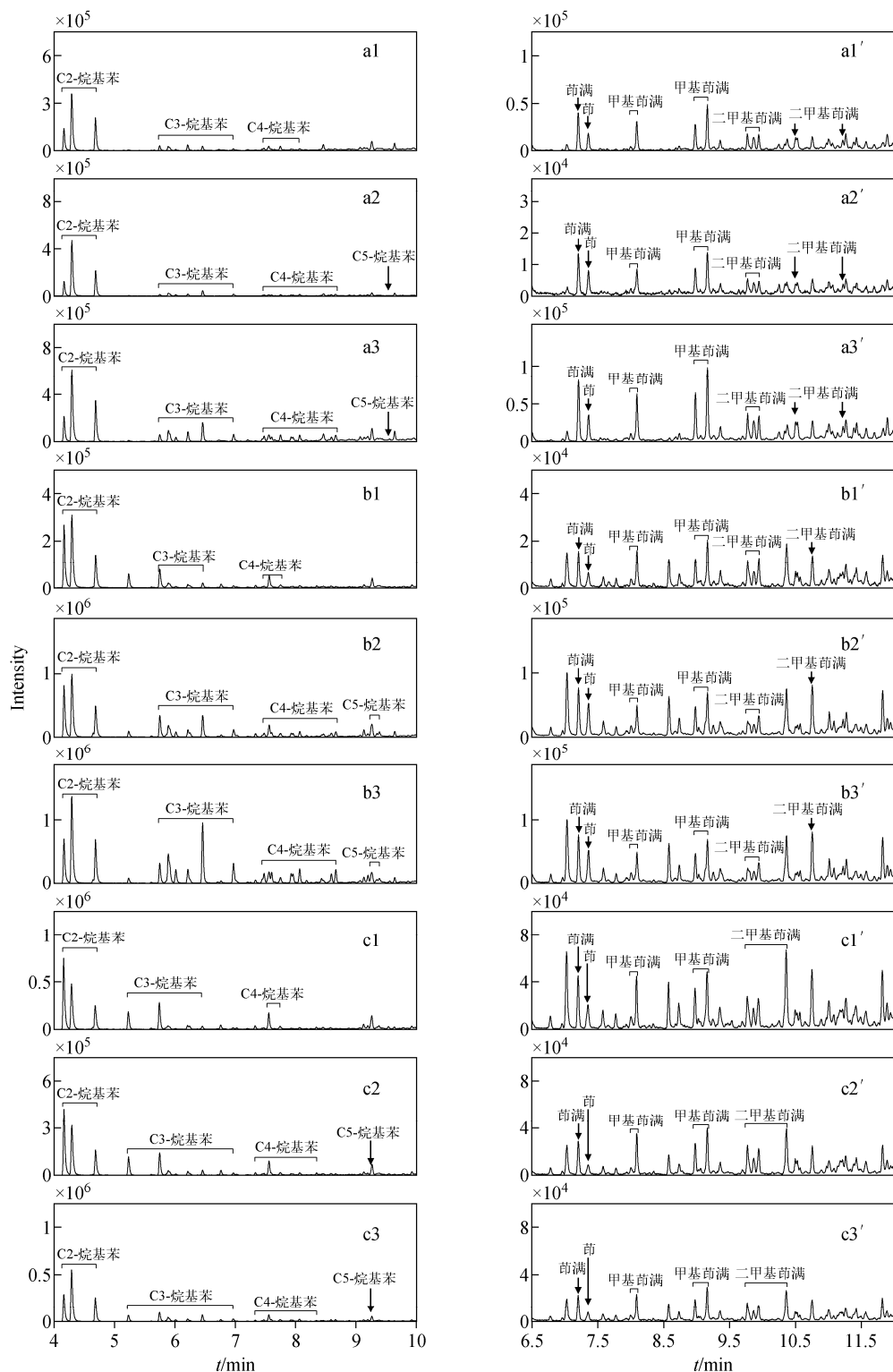


图3 顺丁橡胶(a)、丁基橡胶(b)和丁苯橡胶(c)分别加载0、0.05、0.1 mL汽油后所得的燃烧残留物中烷基苯类组分(a1~c3)和茚满类组分(a1'~c3')的提取离子流色谱图

Fig.3 Extraction ion chromatograms of aromatic-alkylbenzenes (a1-c3) and homologues of indenenes and indanes (a1'-c3') in the combustion residues after loading 0, 0.05, 0.1 mL gasoline respectively for *cis*-polybutadiene rubber (a), isobutylene isoprene rubber (b) and styrene butadiene rubber (c)

表 1 汽油和加载不同量汽油的 3 种二烯橡胶所得的燃烧残留物中 C2 苯组分的相对峰面积所占比例

Table 1 Proportion of relative peak areas of C2 benzene components in combustion residues obtained from gasoline and three kinds of diene rubbers loaded with different volumes of gasoline

样品 Sample	化合物 Compound	相对峰面积所占比例(相对标准偏差) Proportion of relative peak area (RSD)/%		
		加 0 mL 汽油 Add 0 mL gasoline	加 0.05 mL 汽油 Add 0.05 mL gasoline	加 0.1 mL 汽油 Add 0.1 mL gasoline
汽油	乙基苯	0.22(0.01)	—(—)	—(—)
	对/间二甲苯	0.58(0.02)	—(—)	—(—)
	邻二甲苯	0.21(0.01)	—(—)	—(—)
顺丁橡胶	乙基苯	0.18(0.01)	0.16(0.04)	0.20(0.05)
	对/间二甲苯	0.53(0.02)	0.57(0.01)	0.47(0.01)
	邻二甲苯	0.29(0.01)	0.27(0.03)	0.33(0.05)
丁基橡胶	乙基苯	0.35(0.02)	0.33(0.01)	0.24(0.02)
	对/间二甲苯	0.45(0.01)	0.43(0.02)	0.51(0.01)
	邻二甲苯	0.20(0.02)	0.24(0.03)	0.25(0.03)
丁苯橡胶	乙基苯	0.48(0.02)	0.43(0.01)	0.30(0.04)
	对/间二甲苯	0.35(0.01)	0.38(0.03)	0.47(0.01)
	邻二甲苯	0.17(0.01)	0.19(0.04)	0.23(0.02)

注:表中特征组分相对峰面积比是重复实验的平均值,重复数据列于附表 1~4(请登录《质谱学报》官网 www.jcmss.com.cn 下载)

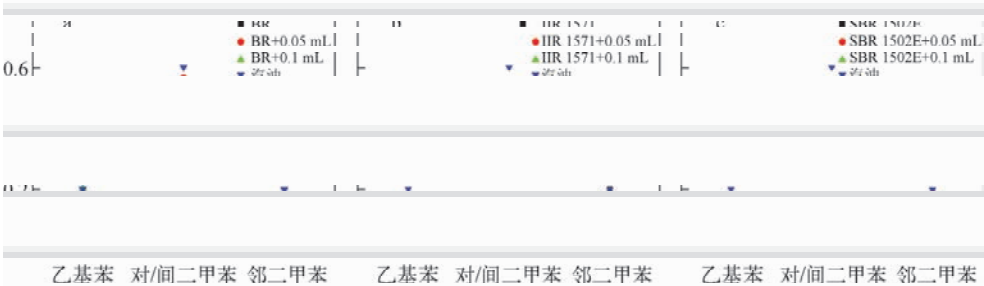


图 4 顺丁橡胶(a)、丁基橡胶(b)和丁苯橡胶(c)分别加载不同汽油量所得的燃烧残留物中 C2 苯组分的相对峰面积所占比例与汽油对比情况

Fig. 4 Comparison of the relative peak area proportion of C2 benzene components in combustion residues obtained from gasoline and *cis*-polybutadiene rubber (a), isobutylene isoprene rubber (b), styrene butadiene rubber (c) loaded with different gasoline amounts

2.2.3 稠环芳烃类和多环芳烃类组分 依据国家标准^[15-16]提取二烯橡胶样品单独燃烧和加载汽油后的燃烧残留物中稠环芳烃类组分(m/z 128、142、156、170、184)和多环芳烃类组分(m/z 166、178、192、202、206),其提取离子流色谱图示于图 5。

可以看出,在 3 种橡胶样品燃烧残留物中均检出萘、甲基萘、二甲基萘 3 种稠环芳烃类组分及芴、菲、蒽、荧蒽、芘 5 种用于识别汽油的多环芳烃类组分,虽然以上各特征峰的相对丰度

不同,但保留时间一致,是否加载汽油及汽油加载量对这 2 类组分的检出结果影响不大,对火场汽油检验鉴定具有较强干扰性。

综上,3 种橡胶样品的研究结果差异不大,推测可能是具有相同的二烯结构,但分子结构互不相同,二烯官能团在 3 种橡胶分子中所占比例也不同,而燃烧产物的数量、构成等主要由物质的化学组成决定,燃烧过程中燃烧产物为自由基断裂和重组的结果,单体结构不同会导致生成的燃烧/热解产物存在差异。

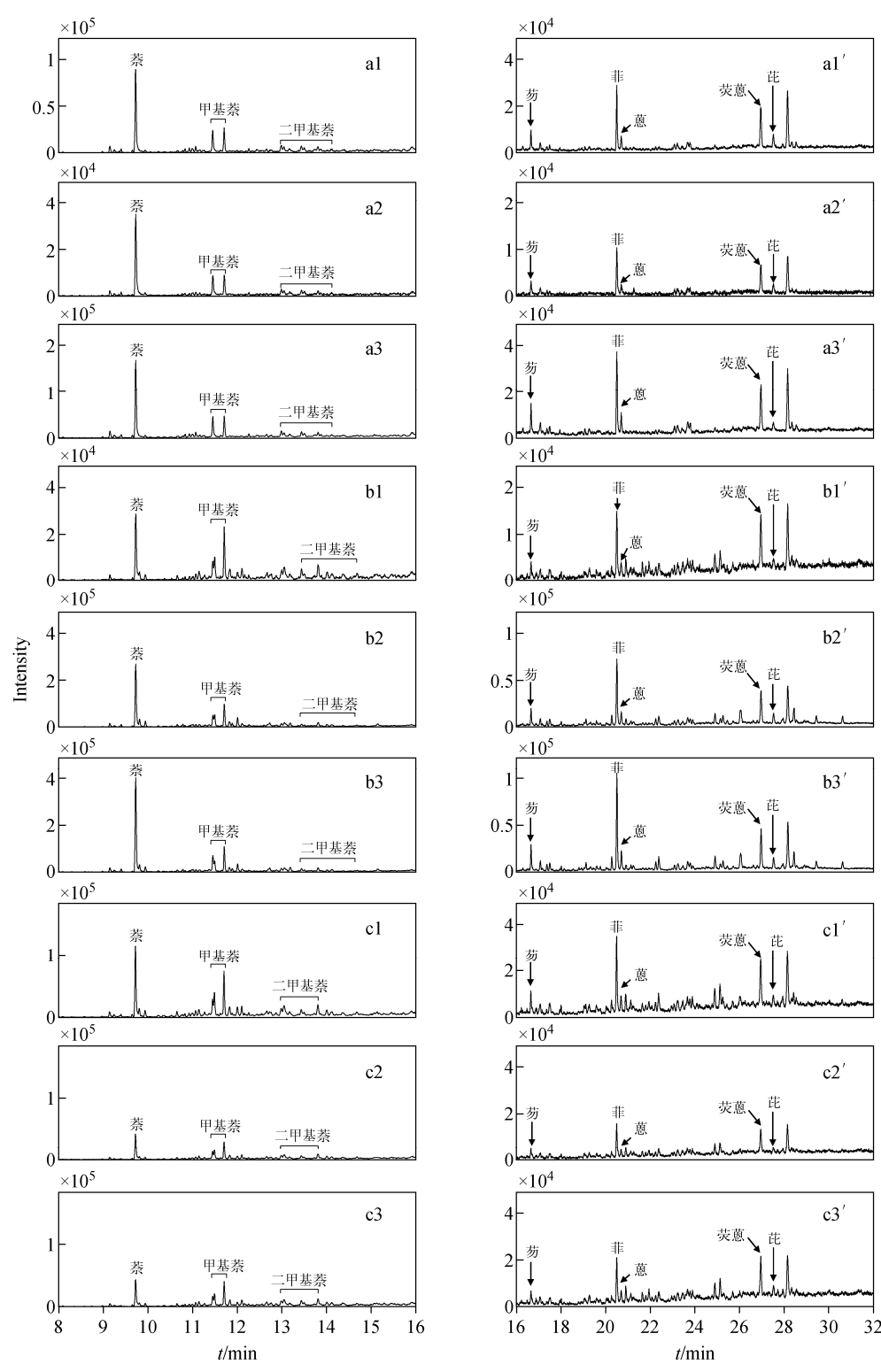


图 5 顺丁橡胶(a)、丁基橡胶(b)和丁苯橡胶(c)分别加载 0、0.05、0.1 mL 汽油后所得的燃烧残留物中稠环芳烃类组分(a1-c3)和多环芳烃类组分(a1'-c3')的提取离子流色谱图

Fig. 5 Extraction ion chromatograms of alkyl-naphthalenes (a1-c3) and polycyclic aromatic hydrocarbons (a1'-c3') in the combustion residues after loading 0, 0.05, 0.1 mL gasoline respectively for *cis*-polybutadiene rubber (a), isobutylene isoprene rubber (b) and styrene butadiene rubber (c)

3 结论

本实验利用气相色谱-质谱技术分析典型二烯橡胶的燃烧残留物,发现其含有与汽油燃烧残留物相同的烷烃类、烯烃/环烷烃类、烷基苯类、茚满类、稠环芳烃类和多环芳烃类特征组分,对火场汽油检验鉴定具有强干扰性,易造成“假阳性”结果;另一方面,发现少量汽油残留物的存在极易被基质干扰影响,易误将其作为基质干扰排除,从而导致“假阴性”结果。当火场汽油检验鉴定中可能存在二烯橡胶基质干扰时,物证鉴定人员需意识到燃烧残留物的 GC-MS 谱图并非二烯橡胶和汽油燃烧残留物谱图的简单叠加,比较烷基苯类、茚满类特征组分的出峰情况能在一定程度上降低得出错误结论的风险。3 种含二烯结构的基质均对火场汽油检验鉴定造成了较显著的干扰,但二烯结构是否是干扰汽油检验鉴定的官能团仍需进一步验证。

参考文献:

- [1] JIN J, CHI J P, XUE T, XU J, LIU L, LI YANG, DENG L, ZHANG J Z. Influence of thermal environment in fire on the identification of gasoline combustion residues[J]. *Forensic Science International*, 2020, 315: 110-143.
- [2] STAUFFER E, DOLAN J A, NEWMAN R. Fire debris analysis[M]. Amsterdam: Academic Press, 2008.
- [3] BIRKS H L, COCHRAN A R, WILLIAMS T J, JACKSON G P. The surprising effect of temperature on the weathering of gasoline[J]. *Forensic Chemistry*, 2017, 4: 32-40.
- [4] PRATHER K R, TOWNER S E, MCGUFFIN V L, SMITH R W. Effect of substrate interferences from high-density polyethylene on association of simulated ignitable liquid residues with the corresponding liquid[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2014, 59(1): 52-60.
- [5] LEE X Q, SANDERCOCK P, HARYNUK J J. The influence of temperature on the pyrolysis of household materials[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 118(3): 75-85.
- [6] GUERRERA G, CHEN E, POWERS R, BROOKE W K. The potential interference of body products and substrates to the identification of ignitable liquid residues on worn clothing[J]. *Forensic Chemistry*, 2019, 12: 46-57.
- [7] SANDERCOCK P. Fire investigation and ignitable liquid residue analysis-A review: 2001-2007[J]. *Forensic Science International*, 2008, 176(2/3): 93-110.
- [8] LENTINI J R, DOLAN J A, CHERRY C. The petroleum-laced background[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2000, 45(5): 968-989.
- [9] LI Y Y, DONG L, SHEN H. An analysis of background interference on fire debris[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 52: 664-670.
- [10] DENG J, LÜ H F, LI Y, WANG W F, XIAO Y, BAI L, SHU C M. Mathematical method for polymerised styrene butadiene rubber 1502 pyrolysis residue and gasoline differentiation[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 142: 685-694.
- [11] LI S X, QIAN P W, JIN J, LI K X, LI Q F Z, LIU L, ZHANG J Z. The interference from typical tire combustion products on gasoline identification in forensic fire investigations[J]. *Fire Technol*, 2022, 58: 1 209-1 225.
- [12] JIN J, LI K X, CHI J P, LI S X, ZHANG J Z, LU L G. The most remarkable interference to gasoline identification from polystyrene-co-butadiene and the corresponding cause[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 654: 462-462.
- [13] JIN J, CHI J P, LI K X, XUE T, ZHANG J Z, LIU L. Interference from combustion residues of polystyrene-butadiene involving ‘alkylbenzenes’ in molecules on gasoline identification[J]. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 2021, doi: 10.1080/00450618.2021.1973097.
- [14] DHABBAH A M, AL-JABER S S, AL-GHAMDI A H, AQEL A. Determination of gasoline residues on carpets by SPME-GC-MS technique[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(9): 6 749-6 756.
- [15] ASTM E1618-19 Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry[S]. West Conshohocken (PA): ASTM International, 2019.
- [16] GB/T 18294.5—2010 火灾技术鉴定方法第 5 部分:气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.

(收稿日期:2022-01-10;修回日期:2022-04-02)