

热裂解气相色谱/质谱法分析油漆

李玉兰 姚希

(公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

〔摘要〕本文应用美国 CDS—190 型裂解装置与 Finnigan Mat 1020GC/MS 仪联用, 对国产十七种不同牌号的油漆成膜物进行了分析, 并采用“特征裂解产物”鉴定多种聚合物法, 确定了各受试油漆的特征裂解产物。样品量仅需 1~2 μ g。很适于交通事故现场提取物证的检验。

关键词: 油漆 热裂解气相色谱/质谱(PGC/MS)分析 特征裂解产物

引 言

在刑事技术微痕物证鉴定中, 常遇到各种高分子物证的化学成份和结构鉴定难题。目前, 作为高分子化合物的分析方法, 有红外、核磁共振、质谱和热裂解分析。

热裂解分析是利用结构各异的难挥发高聚物, 在一定条件下都遵循某些反应规律产生裂分的特性, 并在选定的裂解装置中, 严格控制条件, 使其瞬间裂解成易挥发的小分子有机物, 再通过柱分离、定柱、定量分析, 以达到确定反应产物与原样品组成、结构和物化性能关系目的的分析手段。它源于十九世纪七十年代, 迅速发展是在本世纪的中期。各种现代分析仪器的问世, 尤其各种联机技术的发展, 为高聚物、生化物质的鉴定提供了有效手段。如今, 已广泛用于天然和合成高分子物质的研究。应用领域已深入到微生物分类学、环境科学、考古学和法庭科学。热裂解气相色谱法(PGC)是最常用的鉴定方法。近年来, 与 PGC 分析有关的各种高性能化技术, 如高效熔融硅毛细柱的理想化, 优良裂解装置的飞速发展等等, 又使 PGC 在开发研究和生产现场质量控制等各个方面发挥了重要作用。一些专著的问世^[1,2], 不仅设定了规范的测定条件, 而且可以省去不少归属裂解产物和查索文献的时间。然而, 在 PGC 分析中, 仅用“指纹特性”识别和归属裂解产物, 对保留特性相同的组分则无法鉴别; 而且在多达数十种以至上百种裂解产物中, 有些组分即使应用高效毛细柱也难获得满意的分离效果。也就是说, PGC 分析在表征高分子结构方面还有很大局限性。利用多种检测方法如 IR、元素分析和联机技术, 可对裂解产物进行鉴定。现代分析技术的不断发展, PGC/MS/MS 的应用, 又为混合裂解产物结构鉴定提供了强有力的手段。但是, 最有效的鉴定方法, 仍然是热裂解气相色谱/质谱(PGC/MS)法。

近年来, 热裂解分析在涂料、橡胶、粘合剂、塑料、毛发等法庭物证鉴定中应用, 国内虽有一些报导^[3~5], 但多为热裂解气相色谱法。PGC/MS 法至今报导尚少。

本文根据我国微痕物证分析的需要, 应用美国 CDS—190 型铂丝螺管探头裂解装置与美国 1020 GC/MS 仪联用, 对 17 种国产油漆成膜物进行了毛细柱 PGC/MS 分析, 样品用量 2 μ g, 很适于刑事犯罪现场提取微量油漆和其它高聚物的检验。该法已用于刑事物证

鉴定并获得满意结果。

实 验

1、仪器与操作条件

(1)Finnigan Mat 1020 GC/MS/DS 仪(EI 源,70ev)。灯丝发射电流 0.25mA,质谱扫描速度 33~500AMU/S,歧管温度 80℃。

HP—1 熔融硅毛细柱(30m×0.32mm)。柱温程序,初温 45℃,保持 2 分钟,以 15℃/分速率升至 190℃,后置 20 分钟。载气氮,柱前压 10KPa,样品量约 1~2μg。分流比:50:1。

(2)美国 CDS. C0. 190 型热丝式裂解器,25mm×2mm(ID)石英裂解管。裂解温度 980℃,裂解时间 10 秒,升温速率,关。接口温度 200℃。

2、样品制备

所有样品均涂敷于玻璃板上,自然风干(或烘干)后,空气中老化 1~2 年。用刀片取样 1~2μg,置于石英裂解管中间部位供检。

表 1 样品情况

序号	涂料类别		样品 型号	样品 名称	主要成 膜物质
	代号	名称			
1	Y	油性漆类	Y00—7	清油	桐油,其它干性油
2	T	天然树脂漆类	T01—13	钙脂清油	松香钙脂,干性油
3	F	酚醛树脂漆类	F101	醇溶酚醛烘干清漆	醇溶酚醛树脂
4	L	沥青漆类	L01—17	煤焦沥青清漆	煤焦沥青
5	C	醇酸树脂漆类	C01—1	醇酸清漆	油改性醇酸树脂
6	A	氨基树脂漆类	A01—10	氨基烘干清漆	三聚氰氨醛树脂
7	Q	硝基漆类	Q01—1	硝基外用清漆	硝基纤维素,醇酸树脂
8	M	纤维素漆类	M 醋丁	醋酸丁酸纤维素清漆	醋酸丁酸纤维素
9	G	过氯乙烯漆类	G52—2	过氯乙烯防腐清漆	过氯乙烯树脂
10	X	乙烯漆类	X06—1	磷化底漆	聚乙烯醇缩丁醛
11	B	丙烯酸漆类	B01—12	丙烯酸清漆	丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯
12	Z	聚酯漆类	Z22	聚酯木器清漆	不饱和聚酯
13	H	环氧树脂漆类	H30—2	环氧酯绝缘烘漆	双酚 A 环氧树脂
14	S	聚氨酯漆类	S01—15	聚氨酯清漆(分装)	聚酯型聚氨酯
15	W	元素有机漆类	W61—25	铝粉有机硅耐热烘漆	甲基、苯基硅酮
16	J	橡胶漆类	J7644—5140	氯化橡胶防污漆	氯化橡胶
17	E	其它漆类	JH801	无机水性建筑涂料	水玻璃

实验结果

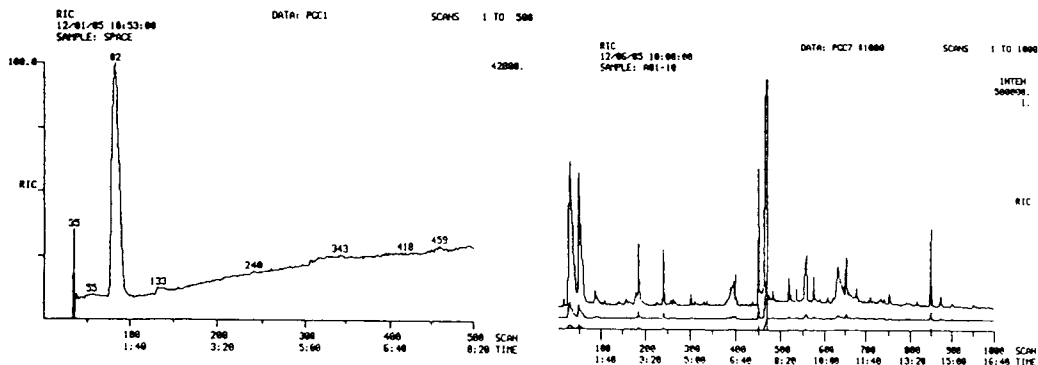
一、研究的十七种不同牌号油漆的裂解图谱已示于图1。利用质谱分析专属性强的特点和计算机检索功能,对各个图谱中裂解产物峰分别进行鉴定,经过大量筛选并考虑高分子结构的合理性,确定的各种油漆的特征裂解产物已示于表2。它们分别反映了各类油漆的结构信息。因此基本满足了定性分析的需要。

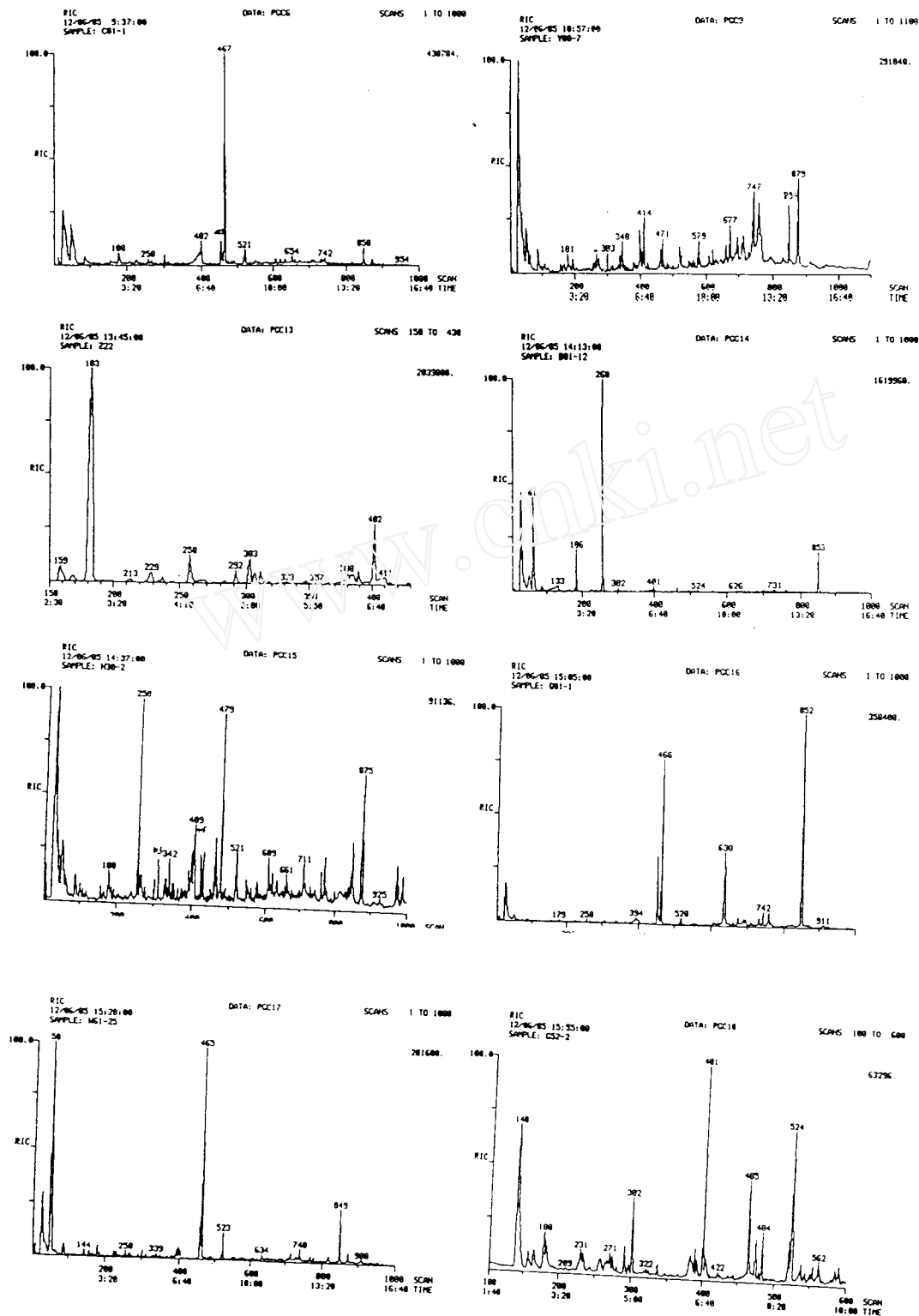
PGC 分析,通常是通过比较未知样品和标准品的裂解图,即所谓“指纹图”鉴定聚合物。该法虽直观,方便,但对一些结构相近的聚合物不易准确判断,而且对各个峰均进行识别,即使用 PGC/MS 法,其工作量也很难估算。本文应用 PGC/MS 和“特征裂解产物”鉴定多种聚合物的方法,比其他结构分析法更灵敏、准确。而且应用“质色谱法”提取信息,再与表2提供的信息进行比较,很容易识别涂料种属。其不愧是交通肇事案中油漆牌号认证的快速、灵敏的有效分析方法。

二、裂解温度和裂解时间是影响裂解产物分布和再现性的关键因素。实验表明,当裂解温度为 850℃—980℃ 时均获得理想的裂解图。考虑石英管传热效率,使样品深处与其表面存在温度差这一事实和确保样品均匀瞬间裂解,以及高分子耐热涂料与多种牌号油漆统一鉴定等各种因素,实验中裂解温度选用 980℃,裂解时间定为 10 秒。当然,在 980℃ 裂解地,将导致低沸点的裂解峰增强,但仍可获得裂解产物分布和再现性好的分析结果,确保了特征峰的识别。

三、PGC/MS 分析,即可分析高聚物,也能分析一般有机物,如,当裂解温度选择 420℃ 时,即可对缴获的疑为毒品的各种膏状物进行分析,其特点是分析周期短、定性准、成本低。

四、本研究成果已用于案件鉴定。如某年北京海关查私科送来从某国外商行裹中查获的疑为毒品的橙黄色粉末,经用建立的方法分析,确认该粉末是树脂类涂料。该鉴定结果起到既保护了人民利益,又保护了外商的合法权益的作用,维护了法纪的尊严。





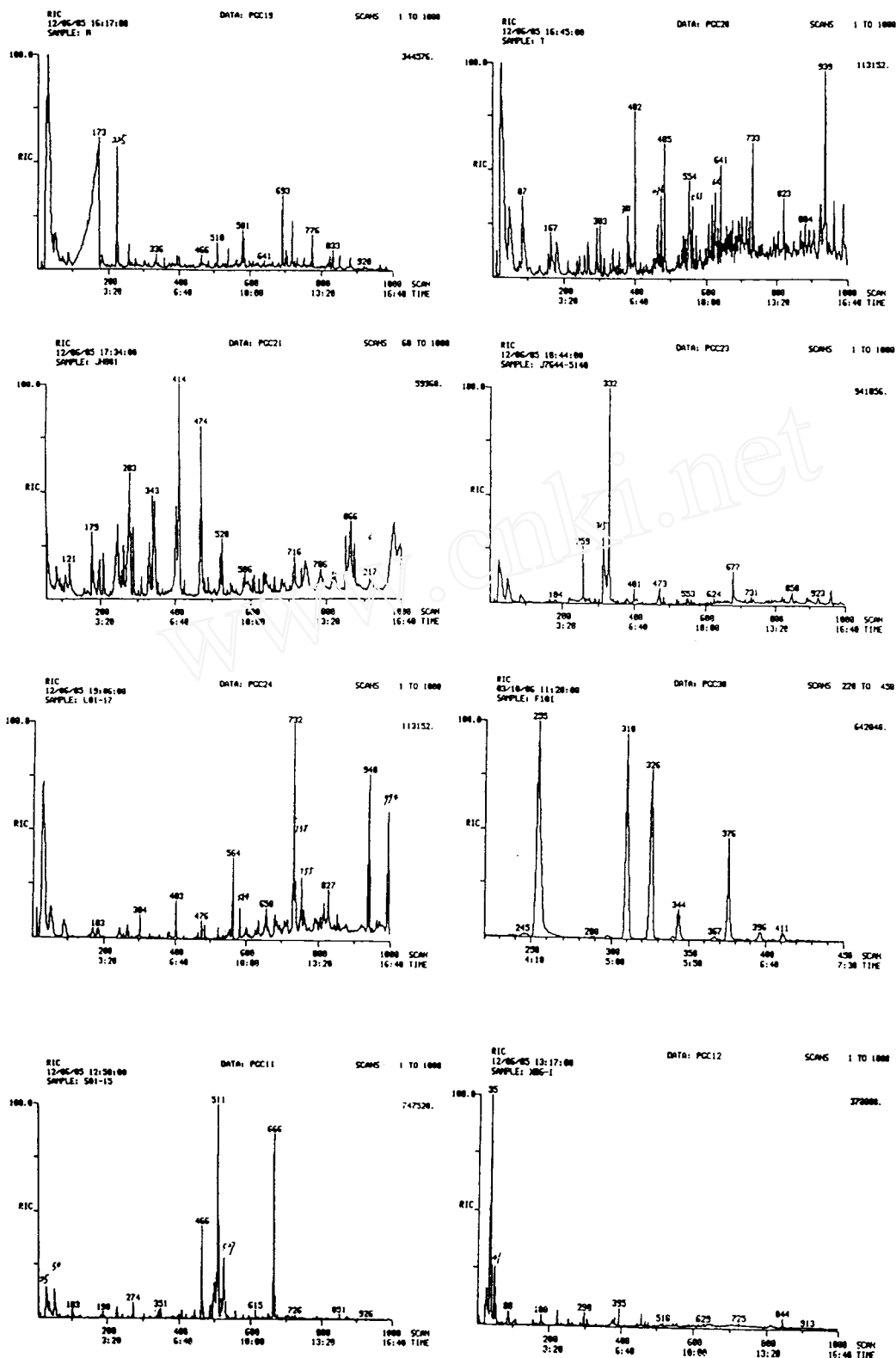


表 2 十七种涂料特征裂解产物的 PGC/MS 分析结果

样品名称 与代号	主要成膜物	PGC/MS 图谱号	扫描号	裂解产物名称	分子式	分子量	基峰 B. P.	碎片峰 F. P.	峰强
氨基烘干清漆 A01-10	三聚氰氨甲醛	PGC7	241 560	苯腈 1,3-二酮异呋啉	C_7H_5N $C_8H_5O_2N$	103 147	103 76	76,50 104,50	97791 10450
醇酸清漆 C01-1	油改性醇酸树脂	PGC6	401 467	苯 邻苯二甲酸二甲酯	$C_{10}H_8$ $C_8H_6O_4$	128 166	128 104	73 76,50	55103 32544
清油 Y00-7	桐油和其它干性油	PGC9	276 401 414	己酸 萘 辛酸	$C_6H_{12}O_2$ $C_{10}H_8$ $C_8H_{16}O_2$	116 128 144	60 128 60	73,55 73 73,43,55	20992 59072 68607
聚氨酯清漆 S01-15	聚酯型聚氨酯	PGC11	511 666	1,3-二异氰酯基甲苯 2,5-二乙基四氢呋喃	$C_9H_8O_2N_2$ $C_8H_{10}O$	174 128	174 55	145,132,91,118 98,81	672756 488447
硝化底漆 X06-1	聚乙烯醇缩丁醛	PGC12	35 49	丁醛 苯	C_4H_8O C_6H_6	72 78	44 78	57,73 51,39	377856 95744
聚酯木器清漆 Z22	不饱和聚酯	PGC13	183 258 525	苯乙烯 苯丙烯 联苯	C_8H_6 C_9H_{10} $C_{12}H_{10}$	104 118 154	104 118 154	78,51,39 103,78,39,51 128,76,51,39	573440 261376 290304
丙烯酸清漆 B01-12	丙烯酸酯 甲基丙烯酸酯	PGC14	61 186 258	甲基丙烯酸甲酯 丙烯酸丁酯 甲基丙烯酸丁酯	$C_5H_8O_2$ $C_7H_{12}O_2$ $C_8H_{14}O_2$	100 128 142	41 55 69	69,39,59 73,85,41 87,56,41	568320 317440 628736
环氧树脂绝缘烘漆 H30-2	双酚 A 环氧树脂	PGC15	258 313 425	苯酚 甲酚 氧乙炔苯	C_6H_6O C_7H_8O $C_8H_{10}O$	94 108 120	94 108 120	66,55,39 107,90,77 91,65,55,39	86784 82048 21056
硝基外用清漆 Q01-1	硝基纤维素醇酸树脂	PGC16	472 852	邻苯二甲酸二甲酯 邻苯二甲酸二丁酯	$C_8H_6O_4$ $C_{16}H_{22}O_4$	166 278	104 149	76,50 104,205,223	383792 393792

样品名称 与代号	主要成膜物	PGC/MS 图谱号	扫描号	裂解产物名称	分子式	分子量	基峰 B.P.	碎片峰 F.P	峰强
铝粉有机硅耐热烘漆 W61-25	甲基苯基硅酮	PGC17	523	二联苯	$C_{12}H_{10}$	154	154	153, 128, 76	35776
过氧乙烯防腐清漆	过氧乙烯树脂酯	PGC18	140	氯苯	C_6H_5Cl	112	112	77, 51, 39	43136
醋酸丁酸纤维 素清漆 M 酯丁	醋酸乙酸纤维素	PGC19	173	丁酸	$C_4H_8O_2$	88	60	73, 55, 79	210688
钙脂清漆 T01-13	松香钙脂干性油	PGC20	641 939	1-甲基, 7-甲基苯 2-丁基, 3-乙基茚	$C_{14}H_{16}$ $C_{19}H_{28}$	184 256	169 213	154, 141, 128 241, 185, 91, 55	60352 109992
无机水性建筑涂料 JH801	水玻璃	PGC21	64 283 349 981	环己酮 己酸 庚酸 非酸	$C_6H_{10}O$ $C_6H_{12}O_2$ $C_7H_{14}O_2$ $C_{20}H_{28}O_2$	98 116 130 300	55 60 60 239	41, 39, 69 73, 87, 55 73, 87, 101 285, 55, 91	20128 35136 27360 21472
氯化橡胶防污漆 J2644-5140	氯化橡胶	PGC23	259 332 677	酚 甲氧苯 三丁基锡氧	C_6H_6O C_7H_8O $C_{12}H_{17}Cl_3Sn$	94 108 326	94 108 269	66, 39, 51 77, 72, 90, 39 213, 177, 55	246784 939008 147456
煤焦沥青清漆 L01-17	煤焦沥青	PGC24	562 732 940	亚联苯 菲 萤蒽	$C_{12}H_{10}$ $C_{14}H_{10}$ $C_{16}H_{10}$	152 178 202	152 178 202	126, 76, 63 152, 89, 76 101, 76	42624 113024 87168
醇溶酚醛烘干漆 F01-1	醇溶酚醛树脂	PGC30	47 255 310(326) 344 376 411	苯 酚 甲酚 二甲酚 2,5-二甲酚 三甲酚	C_6H_6 C_6H_6O C_7H_8O $C_8H_{10}O$ $C_9H_{10}O$ $C_9H_{12}O$	78 94 108 107 107 121	78 94 108 122 122 136	51, 39 66, 39 77, 79, 90 77, 91 77, 91 91, 77, 65	119424 64000 609280 89600 306176 27072

结 论

本文应用“特征裂解产物”鉴定多种聚合物的方法,对 17 种不同牌号国产油漆成膜物进行了毛细柱 PGC/MS 分析,样品用量约 $2\mu\text{g}$,具有灵敏度高、裂解产物分布合理、再现性好的特点,很适于刑事技术现场提取微量油漆和其他高聚物的检验,并已获得良好应用效果。

参 考 文 献

- 1 金熹高等译. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集,中国科学技术出版社,1992,第一版
- 2 傅若农等. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱,北京理工大学出版社,1992,第一版
- 3 刘淮滨等. 涂料的溴化钾片毛细柱裂解色谱分析,刑事技术,1986,4: 1
- 4 江东林. 裂解毛细柱色谱法对微量油漆的检验,刑事技术,1986,1: 35
- 5 陈小华. 汽车油漆的裂解气相色谱分析,刑事技术,1988,1: 12

Analysis of Paints by Pyrolysis—Gas Chromatograph/Mass Spectrometry (PGC/MS)

Li Yulan, Yao Xi

(Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038)

Received 1997-08-11

Abstract

Finnigan Mat 1020GC/MS instrument combined with model CDS — 190 pyrolystmetry was adopted to develop the method for determining 17 kinds of different paints which were made in China. Determination of characteristic pyrolysis products was applied to identification of paints. The amount of the sample used was about $2\mu\text{g}$. The method has been successfully used in criminal cases.

Key Words: paint, PGC/MS Analysis, characteristic pyrolysis products