

# PY-GCMS 法定性分析鞋底材料聚合物组成

## GCMS-372

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 Frontier PY-3030D 热裂解仪建立了鞋底材料定性分析的测定方法。用此方法分析一款市售鞋底材料和一个聚氯乙烯标准品，称取适量样品于热裂解进样小杯中，高分子样品和添加剂经过热裂解仪脱附、高温裂解后用 GCMS 进行分析。通过 EGA 分析、单步裂解以及双步裂解，对鞋底材料与聚氯乙烯标准品进行了比对，最后结合 F-search 检索软件对鞋底材料进行了全定性分析。该方法前处理简单，每次分析仅需 0.5 mg 左右样品量，能够排除添加剂及环境杂质对高分子材料定性分析的干扰，准确的追溯鞋底材料的聚合物组成。结果表明，该分析方法可以实现公安司法行业对鞋底材料进行快速比对的功能。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 热裂解仪 鞋底材料 裂解物谱库

鞋子是人们日常出行必备工具。根据鞋子本身的功能性以及价格定位，鞋底材料的选择也五花八门，国内常见的用于制造鞋底的高分子材料类型有橡胶（RB）、高分子聚氨酯（PU）、聚氯乙烯（PVC）、热塑性聚氨酯（TPU）、热塑性橡胶（TR）等。在常规的犯罪现场，鞋底与地板等其他材料摩擦产生的碎屑常作为鉴定证据用于案件侦破。因而，建立一个样本需求量小且快速准确的鞋底材料定性方法及其重要。

但是鞋底材料通常含有大量的塑化剂等添加剂，在对其本底聚合物材料进行定性时，这些添加剂会干扰甚至掩盖聚合物材料的信息，影响鞋底材料的定性；

另外在物证收集中，碎屑中往往会引入其他杂质的干扰。

本文首先通过逸出气体分析（EGA）判断鞋底材料的主要构成，然后利用单步分析和双步分析法将鞋底材料与标准品进行了比对。最终通过 F-search 功能对鞋底材料的高分子材料进行了全定性。该方法前处理简单，每次分析仅需 0.5 mg 左右样品量，能够排除添加剂及环境杂质对高分子材料定性分析的干扰，准确的追溯鞋底材料的聚合物本体。结果表明，该分析方法可以实现公安司法行业对鞋底材料进行快速比对的功能。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

### 1.2 分析条件

EGA 条件

裂解炉温度程序：90°C \_20°C /min\_800°C

接口温度：300°C

EGA 分析 GCMS 条件

色谱柱：EGA (3 m×0.15 mm)

柱温程序：300°C (36 min)

进样口温度：300°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：126 cm/s

进样方式：分流进样

单步分析条件

裂解炉温度程序：600°C (0.2 min)

分流比：50:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：300°C

扫描方式：Scan (m/z 29~550)

扫描间隔：8 s

接口温度：300°C

### 双步分析条件

裂解炉温度程序:

第一步热脱附, 300°C (1 min)

第二步热裂解, 600°C (0.2 min)

单步 / 双步裂解 GCMS 条件

色谱柱: UA-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序: 40°C (2 min) \_(20°C /min)\_320°C (14 min)

进样口温度: 300°C

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 31.2 cm/s

接口温度: 300°C

进样方式: 分流进样

分流比: 50:1

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

色谱质谱接口温度: 320°C

扫描方式: Scan (m/z 29~550)

## ■ 样品前处理

使用美工刀切取鞋底材料约 0.5 mg, 放入热裂解小杯中。使用药匙称取 PVC 标准样品约 0.5 mg, 放入热裂解小杯中。添加少量石英棉覆盖样品, 上机待测。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 EGA 分析解析高分子样品组成及温度特性

将鞋底材料和 PVC 标准品先后放在热裂解仪上进行 EGA 分析, 得到如图 1 所示色谱图。黑色曲线为鞋底材料的 EGA 曲线, 红色曲线为 PVC 标准品的 EGA 曲线。

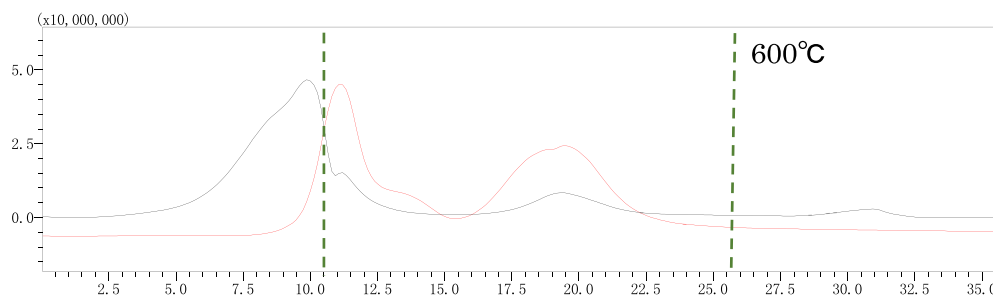


图 1 鞋底材料和 PVC 标准品 EGA 图 (黑色为鞋底材料, 红色为 PVC 标准品材料)

在 300°C 以下, 鞋底材料主要脱附出大量的塑化剂(邻苯二甲酸酯类化合物), 300°C 前后分解产生一定量的盐酸。当温度升至 500°C 时, 高分子材料分解, 产生大量的裂解产物。温度达到 700°C 时, 产生大量二氧化碳。

PVC 材料在 300°C 以下几乎无脱附产物, 至 300°C 开始释放大量盐酸, 继续升温达到 500°C 时裂解产生大量裂解产物, 继续升温无二氧化碳生成。

由上可知, EGA 方法能够解析材料的温度特性, 对材料组成根据温度特性进行分类, 但是对材料中具有相近温度特性的物质不能进行进一步解析, 如无法精确判断 500°C 左右分解的高分子材料是否为同一种材料。所以下一步要结合裂解产物解析来进一步分析聚合物的组成。

### 3.2 单步裂解 / 双步裂解对高分子材料解析结果对比

将样品直接投入到 600°C 裂解炉中，保持 0.2 min，其裂解产物通过 UA-5 色谱柱分离得到的色谱图如图 2 所示，黑色为鞋底材料，红色为 PVC 标准品。

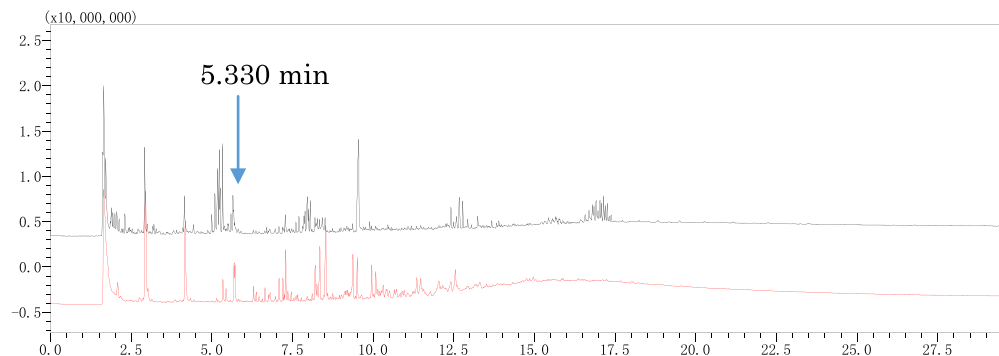


图 2 鞋底材料和 PVC 标准品单步裂解色谱图（黑色为鞋底材料，红色为 PVC 标准品材料）

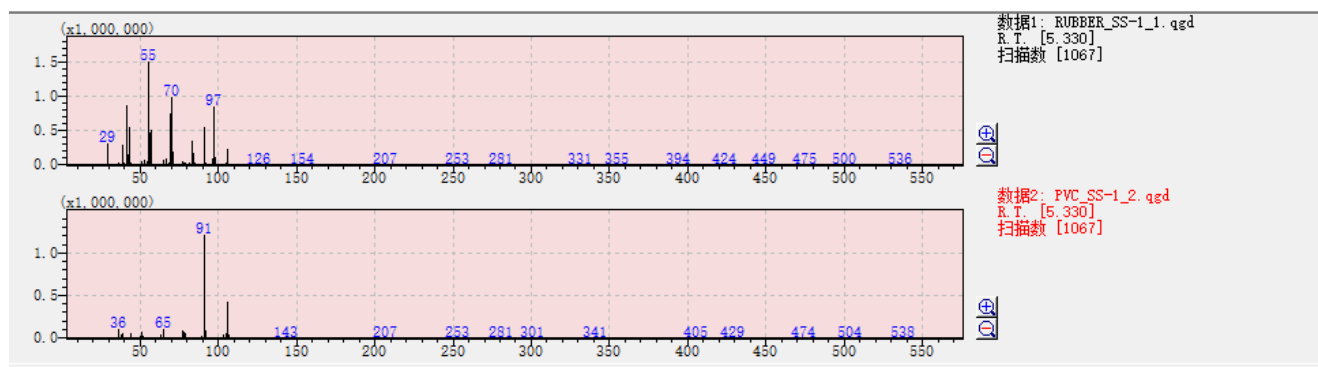


图 3 鞋底材料和 PVC 标准品单步裂解 5.330 min 处裂解产物质谱图。（上：鞋底材料，下：PVC 标准品材料）

从图 2 可以看出鞋底材料和 PVC 标准品有许多出峰相同的裂解产物峰，但是也有许多不同之处。对峰进行逐一检索发现，即便是保留时间相同的峰，部分质谱图差异较大。以图 3 所示 5.330 min 出峰质谱图为例，两个样本在此处都有裂解产物峰，PVC 样本质谱显示为明显的乙苯质谱峰，而鞋底样本质谱中存在乙苯的特征离子，但还多了许多其它特征离子峰。根据前面 EGA 结果分析可知，鞋底材料中含有大量的塑化剂，采用单步裂解方式来分析鞋底材料时，这些塑化剂及其高温分解的产物会与聚合物的裂解产物共流出，无法准确获取裂解产物的质谱图，最终导致鞋底材料单步裂解的裂解产物解析结果受到很大干扰。

根据以上情况，我们可以采用双步裂解法去除掉塑化剂等添加剂对聚合物本体分析的干扰。具体操作原理为，先将样品置于 300°C 下保持 1-2 min，使得塑化剂等添加剂先从聚合物材料中脱附出来，然后再将样品投入到 600°C 裂解炉中，裂解 0.2 min，分析其裂解产物。

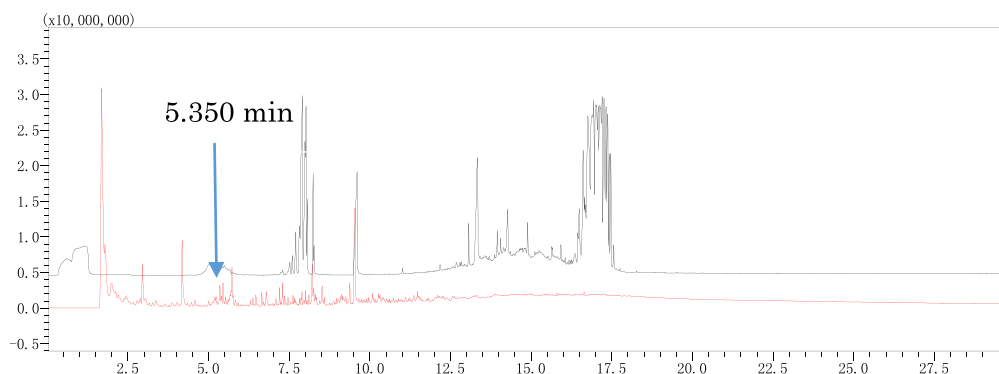


图 4 鞋底材料双步裂解色谱图（黑色为第一步脱附产物，红色为第二步裂解产物）

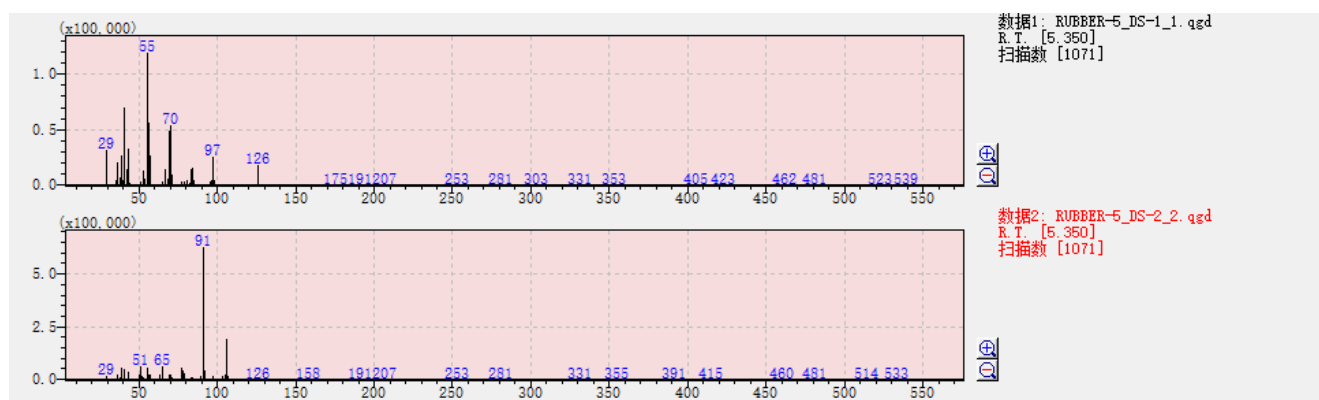


图 5 鞋底材料双步裂解 5.350 min 处裂解产物质谱图。（上：第一步脱附产物，下：第二步裂解产物）

图 4 为鞋底材料双步裂解产物的色谱图，从图中可以看出，第一步脱附产物和第二步裂解产物确实有许多保留时间重叠的化合物，而且第一步脱附产物的量远大于第二步裂解产物的量。因而单步裂解会严重干扰高分子材料裂解产物的解析。但是在双步裂解之后，以 5.350 min 处质谱图（图 5）为例，经过双步裂解排除聚合物干扰之后，第二步裂解产物的质谱图与第一步脱附产物质谱图实现了分离，分离后的质谱图明显为乙苯的质谱图。

图 6 为鞋底材料以及 PVC 标准品第二步裂解产物的色谱图的对比图。从对比图可以看出，两者的匹配度很高，对出峰位置质谱图进行匹配，质谱图也基本一致。从此可以看出双步裂解法与单步裂解法相比，能够更好排除添加剂及环境杂质对高分子材料定性分析的干扰，准确的追溯鞋底材料的聚合物本体。

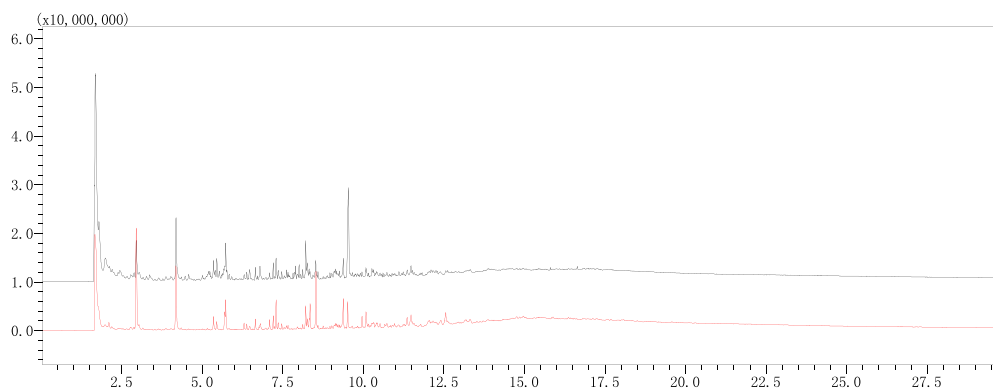


图 6 鞋底材料和 PVC 材料第二步裂解产物色谱图对比图（黑色鞋底材料，红色为 PVC 标准品）

### 3.3 使用 F-search 谱库逐峰检索裂解产物结果

将鞋底材料以及双步裂解第二步裂解产物数据以及 PVC 标准品单步裂解数据结果用 F-search 裂解产物谱库进行检索，检索结果界面如表 1 和表 2 所示。

表 1 鞋底材料第二步裂解产物 F-search 检索结果

峰号	出峰时间 (min)	化合物名称	聚合物名称	匹配度 (%)	保留时间 (min)
1	1.650	CO <sub>2</sub>	未知	99	1.72
2	1.677	HCl	PVC	98	1.87
3	2.949	苯	PVC	98	3.09
4	4.183	甲苯	PVC	99	4.29
5	5.346	乙苯	PVC	97	5.43
6	5.447	二甲苯	PVC	95	5.53
7	5.696	苯乙烯	PVC	97	5.76
8	5.724	邻二甲苯	PVC	98	5.79
9	6.296	1- 苯丙烯	PVC	98	6.33
10	6.377	丙苯	PVC	98	6.42
11	6.462	异丙苯	PVC	99	6.50
12	6.648	对甲基乙基苯	PVC	99	6.52
13	6.787	对甲基苯乙烯	PVC	99	6.86
14	7.087	2- 苯丙烯	PVC	95	7.22
15	7.201	二氯化苧	PVC	99	7.22
16	7.288	苧	PVC	99	7.31
17	8.209	1- 甲基苧	PVC	94	8.2
18	8.256	3- 甲基苧	PVC	98	8.34
19	8.519	萘	PVC	99	8.50
20	9.375	2- 甲基萘	PVC	89	9.33
21	9.539	邻苯二甲酸	添加剂	99	9.46

表 2 PVC 材料单步裂解产物 F-search 检索结果

峰号	出峰时间 (min)	化合物名称	聚合物名称	匹配度 (%)	保留时间 (min)
1	1.645	HCl	PVC	98	1.87
2	2.01	1,3- 环戊二烯	PVC	98	2.07
3	2.94	苯	PVC	98	3.09
4	4.165	甲苯	PVC	99	4.29
5	5.34	乙苯	PVC	97	5.43
6	5.435	二甲苯	PVC	95	5.53
7	5.685	苯乙烯	PVC	97	5.76
8	5.710	邻二甲苯	PVC	98	5.79
9	6.285	1- 苯丙烯	PVC	98	6.33
10	6.365	丙苯	PVC	98	6.42
11	6.455	异丙苯	PVC	99	6.50

12	6.64	对甲基乙基苯	PVC	99	6.52
13	6.75	对甲基苯乙烯	PVC	99	6.86
14	7.08	2- 苯丙烯	PVC	95	7.22
15	7.20	二氯化茛	PVC	99	7.22
16	7.280	茛	PVC	99	7.31
17	8.2	1- 甲基茛	PVC	94	8.2
18	8.34	3- 甲基茛	PVC	98	8.34
19	8.525	萘	PVC	99	8.50
20	9.355	2- 甲基萘	PVC	89	9.33
21	9.495	1- 甲基萘	PVC	99	9.46
22	9.945	蒎	PVC	99	9.90
23	11.345	芬	PVC	97	11.25
24	12.540	蒎	PVC	99	12.40

根据表 1、表 2 所示检索结果，可以判断鞋底材料的高分子组成为 PVC 材料。通过表格所列信息可知，使用 F-search 自带裂解产物谱库，可以解析裂解产物本身结构式，还能给予该产物能由何种高分子化合物裂解而来，通过多产物指正可以最终给出材料中高分子材料信息。可用于聚合物生产、加工过程中的聚合物样品成分分析、质量检测等工作。

从方法选择上来说，对于成分组成简单的 PVC 标准品，采用单步裂解法可以轻松解析高分子材料的组成，而对于添加剂含量较多的复杂鞋底材料，则需要通过双步裂解法进行分离之后再逐一分析。

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 Frontier PY-3030D 热裂解仪建立了鞋底材料定性分析的测定方法，分析了一款鞋底材料以及一个 PVC 高分子材料标准品。通过 EGA 分析可以迅速解析鞋底材料的温度特性，并且根据其温度特性对材料组成进行分类；然后根据 EGA 温度特性，对于添加剂含量较少的物质，可以直接使用单步裂解法分析其组成，而对于复杂样品分析，则需要通过双步裂解法进行分离之后再逐一分析；另外，用 F-search 的裂解产物谱库进行检索，可以同时获取裂解产物分子式及其裂解来源，根据多产物指正原则最终对高分子材料进行定性。这一结果表明 PY-GCMS 法可以实现公安司法行业对鞋底材料进行快速比对的功能。

岛津应用云

