

火灾物证鉴定数据集册



前言

近年来，我国的火灾调查基础研究发展较为迅速，在研究引火源的引火特性方面，主要集中于对典型的电火花、明火、物质自燃等的引燃特性研究，同时还针对不同引火源的能量、位置的引燃特性进行了深入分析实验。在可燃物及新材料、新产品的引燃条件和蔓延规律方面，主要着眼于阴燃起火、电气设备故障起火、可燃聚合物起火等内容。在汽车火灾调查方面，主要对我国的机动车主要是汽车的火灾现状、火灾原因、调查方法、自燃问题进行了研究，目前，新能源电动汽车不断深入大众生活，发生起火事件屡见不鲜，关于新能源电动汽车的火灾研究也成为调查基础研究的重要内容之一。

作为刑事科学技术的一个分支，火灾物证鉴定主要是指运用现代科学技术方法，对来自火灾现场的物证进行实验室检验鉴定的活动。目前，关于火灾物证的研究主要集中在围绕放火嫌疑火灾开展的物证鉴定技术、物质燃烧特性开展的物证鉴定技术和电气故障引发的火灾开展的物证鉴定技术。

当前涉火实验室的建设共分为五部分：(1) 火灾痕迹分析实验室；(2) 电气火灾检测实验室；(3) 助燃剂火灾检验实验室；(4) 危化品实验室；(5) 机动车火灾检验实验室。火灾物证分析鉴定的一般原则是先宏观后微观，先无损后有损，先有机后无机，先定性后定量，由简到繁，由小到大。整个火灾现场和火灾案件所涉及到的物证都是被分析的对象，需要用多种分析方法对同一物证从不同侧面进行分析，以保证鉴定结论的准确性、科学性、可靠性。涉及到的仪器主要包括：EDX、ICP-MS、HS-GCMS、TD-GCMS、SPME-GCMS、GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 等。按照涉火实验室建设要求，在此我们精心推出了岛津《火灾物证鉴定数据集册》，助力火灾调查现场勘验技术专业化、科学化、精细化方向发展。

本文集仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

| | |
|--|------------|
| 第 1 章 火灾物证鉴定相关标准 | 1 |
| 第 2 章 岛津火灾鉴定分析仪器 | 2 |
| 第 3 章 助燃剂类/爆炸物鉴定 | 6 |
| SPME-GCMS 法分析火场物品中的汽油残留物..... | 6 |
| 溶剂提取-GCMS 法鉴定火灾现场残留物中煤油、柴油样品..... | 14 |
| GCMS 法检测法庭科学领域中重质矿物油 | 20 |
| 全二维 GCxGC-QMS 用于柴油成分分析 | 25 |
| 全二维 GCxGC-QMS 与 GCxGC-FID 对白油样品分析对比 | 34 |
| 常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验 | 42 |
| 全二维气相色谱-质谱法检验不同动物油中脂肪酸成分..... | 48 |
| LCMS-Q-TOF 快速检测 17 种有机炸药..... | 54 |
| 液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用定性检测可疑爆炸物中的未知物..... | 60 |
| DPIMS-8060 快速检测土壤中 4 种爆炸物残留 | 65 |
| LC-MS/MS 法定性分析三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分..... | 71 |
| NCI-GCMS 法用于 6 种有机炸药检测 | 76 |
| GCMS 法测定射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分 | 82 |
| 爆炸物的 X 射线荧光定性-定量分析 | 88 |
| 岛津电子探针 EPMA 在气枪铅弹检定中的应用..... | 91 |
| 第 4 章 电气类火灾鉴定 | 96 |
| 岛津电子探针 EPMA 用于电气火灾残留物的分析..... | 96 |
| 能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料的成分 | 100 |
| 电气绝缘油中硫磷氯元素的 X 射线荧光筛选分析..... | 104 |
| 第 5 章 危化品类鉴定 | 107 |
| 离子色谱法测定体外检材中的氯离子、硫酸根和硝酸根离子 | 107 |
| ICP-MS 法测定石脑油中铅、砷、汞、镉、铜元素的含量 | 110 |
| ICP-MS 测定硼酸中多种杂质金属元素的含量 | 113 |
| 附录 检测项目应对一览表 | 116 |

第 1 章 火灾物证鉴定相关标准

火灾物证的分析鉴定是刑事鉴定科学中的一个重要组成部分，是根据火灾的特点和规律，采用各种分析方法和技术手段，对火灾物证进行物理、化学、光学、机械、结构、形态等方面的检测，根据对检验结果的分析判断，得到证明火灾原因、引火物种类、起火方式、火灾温度等有关信息的直接或间接证据的分析。在火灾调查中，只有经过分析鉴定，具有证明作用的物证才能作为认定火灾原因、火灾性质和处理火灾责任者的依据和司法诉讼的证据。从广义上讲，整个火灾现场和火灾案件所涉及到的物证都是被分析的对象。需要采用的分析方法和技术手段多样，几乎包括所有的现代分析技术。

目前，国内外对火灾物证检验鉴定方法进行了深入而又系统的研究，形成了相应的检验鉴定标准，国内部分相关标准如下。

表 1. 火灾鉴定相关标准

| 序号 | 标准号 | 标准名称 |
|----|-------------------|-------------------------------------|
| 1 | GB/T 20162-2006 | 火灾技术鉴定物证提取方法 |
| 2 | GB/T 16840.1-2008 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 1 部分：宏观法 |
| 3 | GB/T 18294.5-2010 | 火灾技术鉴定方法 第 5 部分：气相色谱-质谱法 |
| 4 | GA/T 955-2011 | 法庭科学枪支物证的提取、包装和送检规则 |
| 5 | GA/T 974.13-2011 | 防信息代码 第 13 部分：火灾物证鉴定机构类别代码 |
| 6 | GB/T 27905.2-2011 | 火灾物证痕迹检查方法 第 2 部分：普通平板玻璃 |
| 7 | GB/T 27905.3-2011 | 火灾物证痕迹检查方法 第 3 部分：黑色金属制品 |
| 8 | GB/T 27905.4-2011 | 火灾物证痕迹检查方法 第 4 部分：电气线路 |
| 9 | GB/T 27905.5-2011 | 火灾物证痕迹检查方法 第 5 部分：小功率异步电动机 |
| 10 | DB53/T 443-2012 | 火灾技术鉴定方法 电子探针分析法 |
| 11 | GB/T 18294.6-2012 | 火灾技术鉴定方法 第 6 部分：红外光谱法 |
| 12 | GB/T 16840.5-2012 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 5 部分：电气火灾物证识别和提取方法 |
| 13 | GB/T 16840.6-2012 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 6 部分：SEM 微观形貌分析法 |
| 14 | GB/T 29180.2-2012 | 电气火灾勘验方法和程序 第 2 部分：物证的溶解分离提取方法 |
| 15 | GB/T 18294.1-2013 | 火灾技术鉴定方法 第 1 部分：紫外光谱法 |
| 16 | GB/T 16840.2-2021 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 2 部分：剩磁检测法 |
| 17 | GB/T 16840.3-2021 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 3 部分：俄歇分析法 |
| 18 | GB/T 16840.4-2021 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 4 部分：金相分析法 |
| 19 | GB/T 16840.7-2021 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 7 部分：EDS 成分分析法 |
| 20 | GB/T 16840.8-2021 | 电气火灾痕迹物证技术鉴定方法 第 8 部分：热分析法 |

第 2 章 岛津火灾鉴定分析仪器

在已知的各种灾害中，火灾是最经常、最直接、最普遍地危害公共安全的主要灾害之一。在纵火案件中，纵火犯罪分子大多会借助助燃剂实施。据统计，80%以上的放火案都采用汽油、柴油、高浓度酒精等易燃液体作为助燃剂。随着大功率电器的广泛使用，我国的人均用电量急剧增加。但是，在人均用电量增长的同时，各种电气火灾也随之剧增，由于电气火灾突发性强、隐蔽性强，特别是某些电气工程因安装不规范，布线方式混乱，极易引发电气故障，也容易引起火灾。近年危化品的燃爆时有发生，其火灾具有危险性高、扑灭难度大、对建筑结构的破坏严重等特点。因此，对于火灾案例来说，是否能够成功地在火灾现场中提取并且检测到火灾残留物，对于解释火灾的原因及经过、判断火灾是否存在人为纵火的情况有着至关重要的作用。

火灾物证鉴定作为火灾调查工作中最复杂的环节之一，在实际案例调查工作中通常需要借助一些大型精密分析仪器或检测设备来进行物证提取与鉴定。从而对提取的物证进行分析，确认起火原因，为火灾调查结论提供理论根据和技术支撑。目前在实际火场调查工作中应用较多的分析仪器主要有：气相色谱质谱联用技术、液相色谱质谱联用技术、紫外光谱法、傅里叶红外光谱法等。比如红外光谱法（FTIR）主要是通过各组分吸收红外光能量的不同，引起具有偶极矩变化的分子振动、转动发生能级跃迁对助燃剂进行判别。GC-MS 是一种强大的分析技术，适用于复杂样品分析，主要是通过 EI 离子源对碎片进行分析，然后得出谱图与标准目标组分进行对比。针对 GC-MS 在分离重质烷烃及结构异构体应用中的局限性，可利用全二维气相色谱技术（GC×GC-MS）将火灾残留物及助燃剂品种进行鉴定。

岛津充分发挥色谱、光谱和质谱仪器产品线齐全的优势，从样品的制备到分析检测，提供完整的包括仪器设备、消耗品、试剂、售后服务在内的整体解决方案。多种产品组合可以满足不同类型样品检测的差异化需求，为用户提供一站式服务。

气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2020 NX

- 集成高灵敏度和低实验成本：搭载全新高速度大容量涡轮分子泵。
- 智能化多组分同步分析显著提升分析效率：Smart SIM 数据库和极大提升多组分同时分析的分析效率，Labsolution Insight 软件大大缩短数据处理时间。
- 基于保留指数的丰富数据库提供多方面应用支持：利用含有保留指数的数据库，实现无需标准品创建更优的分析方法。
- 多种定制前沿分析系统立足于未来实验室科技。



全二维气相色谱-单四极杆质谱联用仪

GCxGC 系统

- 分离重叠峰：在一维色谱图上因沸点相近而无法分离的色谱峰，可根据极性的差异在二维色谱上实现分离。
- 反映化合物结构的图像模式。
- GCMS NX 系列高达 20,000 u/sec 的高速性能提高了色谱峰的分​​离能力。
- 全二维色谱法解析软件 ChromSquare。



超快速三重四极杆液质联用仪

LCMS-8050

- [UFsensitivity[®]]通过全新的加热 ESI 源和 UFsweeper[®] III 碰撞室来实现高灵敏度。
- [UFswitching[®]] 快速的正负离子切换和高速度 MRM 来保证数据质量和灵敏度。
- [UFscanning[®]]即便在高速分析时，快速扫描可获得高质量的质谱图。。
- [UF-MRM]在保证数据准确和精度的同时，LCMS-8050 可进行 555ch/sec 的高速 MRM。



四极杆飞行时间质谱仪

LCMS-9050

- 精确质量分析更简单：传承 LCMS-9030 各项技术；超长时间稳定的高质量精度；轻松调试，维护简便。
- 实现 Q-TOF 超稳定快速极性切换：岛津创新技术 UFstabilization；稳定的高质量精度；全面提高分析效率；提升杂质鉴定准确度。
- 多样性扩展单元应对多样化需求：拓展数据范围；
- PESI 的简便性联用 LCMS-9050；SFC 的综合性联用 LCMS-9050。



离子色谱仪

Essentia IC-16

- 可靠的性能：LC-16i 惰性输液泵；SIL-16i 惰性进样器。
- 新一代自动再生电致膜式抑制器：无需酸性再生液，操作安全、还可降低运行成本；有效降低背景噪音，提高待测物峰相应强度，从而大幅度提升检测灵敏度；即使长时间使用，也可维持运行稳定性。
- 轻松上手的专用软件—IC Analysis Assist：在 LabSolutions Essentia 工作站下兼容的专用操作软件，使用更加直观清晰。
- Essentia IC-16 专用外壳：IC-Rack。杜绝倾倒与溶液倾覆的风险；使用统一电路供电，可实现一键启动整个系统；使用特殊隔热层包覆 CDD 检测池，提供隔热保护。



傅立叶变换红外光谱仪

IRTracer-100

- 稳定的高灵敏度与可靠性：干涉仪的先进性·稳定化技术支撑高灵敏度。
- 面向未来的新一代工作站：LabSolutions IR 对应网络，标准配备丰富多彩的谱库与高品质检索功能，利用宏功能实现自动化·便捷化。
- 多应用领域大显威力：备有可支持所有基于红外谱图的解析程序；与丰富的附件组合，能够应用于各种样品的测定。



能量色散型 X 射线荧光光谱仪

EDX-7200

- 无以伦比的分析性能：检测范围为 $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$ ，高性能 SDD 检测器和最佳化光学系统组合，具有高灵敏度。
- 卓越的通用性：可应对更广的元素进行高灵敏度分析；真空或氦气检测单元可实现轻元素的高灵敏度分析。
- 充实的定量功能：不仅具备工作曲线法，还标准配备了 FP 法和薄膜 FP 法。



紫外分光光度计

UV-2600i/2700i

- 高性能光学系统：配置岛津独有的 Lo-Ray-Light 光栅。通过使用选配积分球，UV-2600i 的分析波长范围可扩大至 1400 nm 近红外区域；UV-2700i 可进行 8Abs 检测，对检测低透视样品是不二选择。
- 多功能、用户友好界面 LabSolutions UV-Vis 软件。
- 设计更紧凑，能耗降低：全新的光路设计，与传统机型相比安装空间缩小了 28%；能耗降低至 170，节能 10%，使系统更环保。



电感耦合等离子体质谱仪

ICPMS-2050 系列

- Mini 炬管等离子体进一步升级，并结合先进的碰撞反应池技术和高性能四极杆质量分析器，将卓越的性能与节能环保高维度结合在一起。
- 支持在线稀释、快速进样、智能冲洗和方法预设功能，提高分析通量。
- 低气体消耗的 Mini 炬管、Eco 模式（等离子气 5.5 L/min）和可使用普通氦气（99.95%），极大降低了日常运行费用。



电子探针

EPMA-1720 系列

- 前沿设计的 X 射线分光器可以实现高灵敏度·高精度分析：X 射线取出角决定分析性能，52.5°高取出角更胜一筹。
- 从 SEM 观察到开始分析，简便易行，大幅度提高工作效率：同一显示器上同时显示高灵敏度的光学图像和 SEM 图像。
- 束流变换更加简单·快速·高精度，且保持聚焦。



第 3 章 助燃剂类/爆炸物鉴定

SPME-GCMS 法分析火场物品中的汽油残留物

摘要: 本文利用岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪,检测了3份火场中的疑有汽油残留物样品。通过固相微萃取器的纤维萃取头吸附样品中的残留物,经GCMS进样口解吸,色谱柱分离,对汽油残留物进行检测,并通过NIST谱库定性各化合物。该方法前处理简单,获得信息丰富,是分析火场中汽油残留物的有效手段。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 汽油残留物 固相微萃取

在火案现场中,高温燃烧和灭火工作会破坏大部分的物证,给起火原因分析带来困难。在很多纵火案中,犯罪嫌疑人往往使用易燃液体焚烧现场。最常用的易燃液体为汽油,汽油挥发物可能会被吸附在未燃烧的物质中,而得以保存。相关分析检验可以为火案的分析、研判提供侦察的方向和证据。

目前,最适合进行汽油及其燃烧残留物分析的仪器为气相色谱质谱联用仪。

本文参考中华人名共和国公安部发布的《GA/T1515-2018 法庭科学 汽油残留物提取检验 固相微萃取-气相色谱-质谱法》,利用固相微萃取,结合岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪,建立了一套快速、准确分析火场物品中的汽油残留物的检测方法,该方法抗基质干扰能力强,为火场证物中的汽油残留物提取的检验提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维萃取头: 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 纤维萃取头 (100 μm)

平衡温度: 60 $^{\circ}\text{C}$

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间: 30 min

解吸时间: 1 min

GCMS 参数:

色谱柱: SH-I-1MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _80 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (5min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式: EI

载气控制方式: 色谱柱流量

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量: 1.0 mL/min

接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流

采集方式: SCAN

分流比: 10:1

扫描范围: 40 ~400 amu

1.3 样品的前处理

将样品装入20 mL的顶空瓶，放置在顶空加热炉60℃，再把固相微萃取器针头插入顶空瓶内吸附30 min后，取出固相微萃取器针头，插入气相色谱质谱仪进样口解吸，1 min后拔出，进行汽油残留物检测。

2 结果与讨论

2.1 对照品色谱图

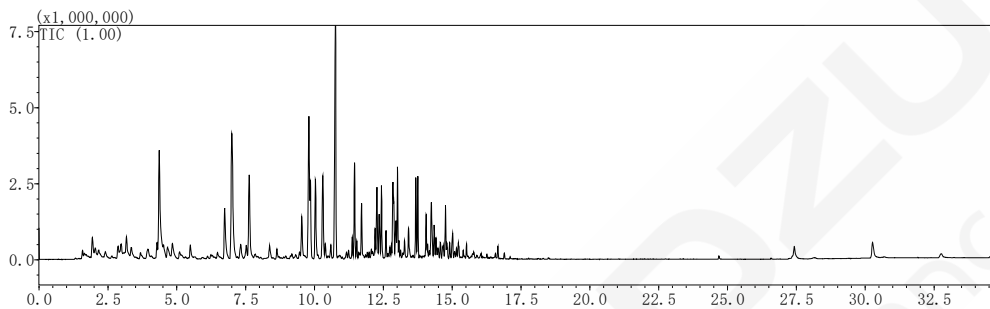


图1. 汽油对照品色谱图

按标准要求，对汽油对照品，提取质荷比为78、91、105、119、134等碎片离子。选择离子的色谱图如下：

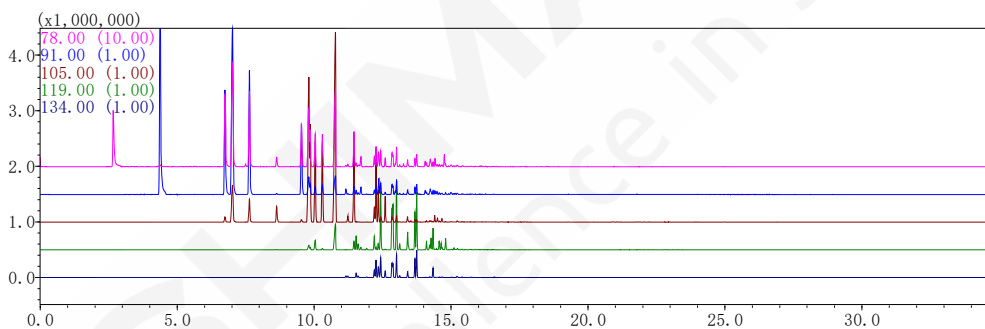


图2. 汽油对照品选择离子（78、91、105、119、134）色谱图

按标准要求，对汽油对照品，提取质荷比为85、128、142等碎片离子。选择离子的色谱图如下：

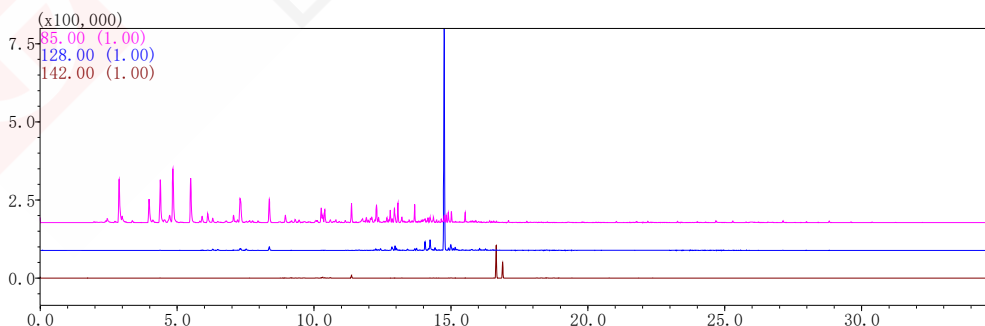


图3. 汽油对照品选择离子（85、128、142）色谱图

2.2 样品色谱图

对3个疑似样品进行分析，得到该3个样品色谱图如下。

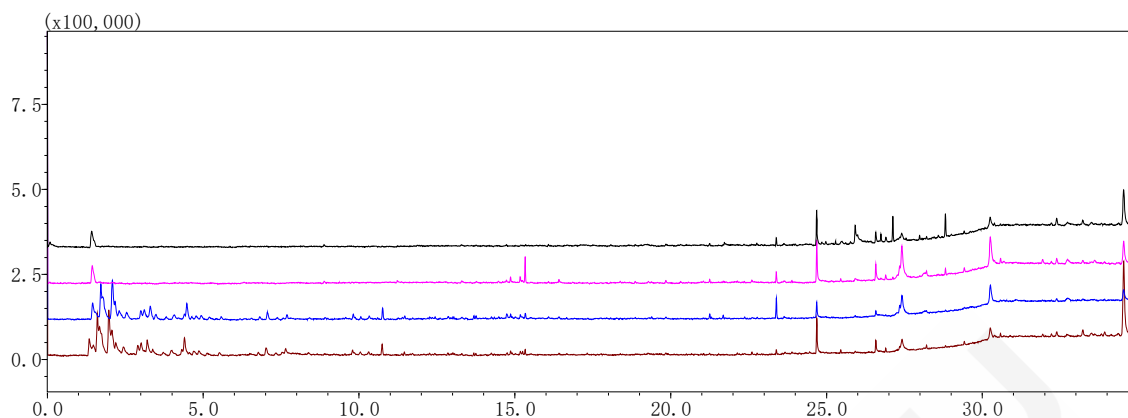


图 4.3 个火场疑有汽油残留物样品（粉色、蓝色、棕色谱图）和方法空白色谱图（黑色谱图）

对 3 个疑似样品，提取质荷比为 78、91、105、119、134 等碎片离子。选择离子的色谱图如下：

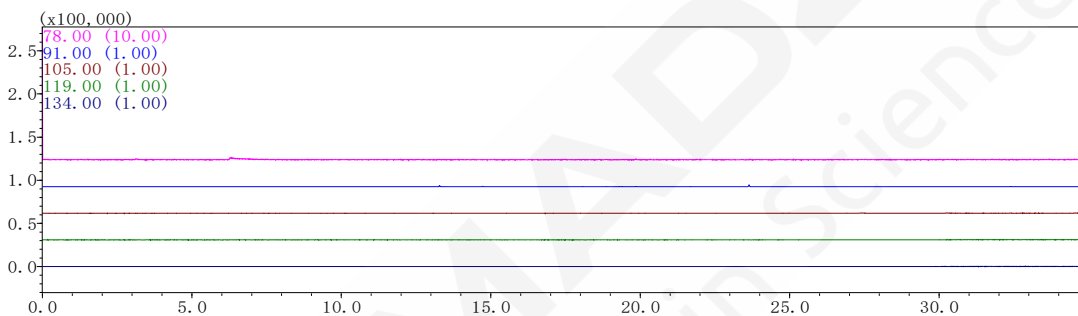


图5. 样品1选择离子（78、91、105、119、134）色谱图

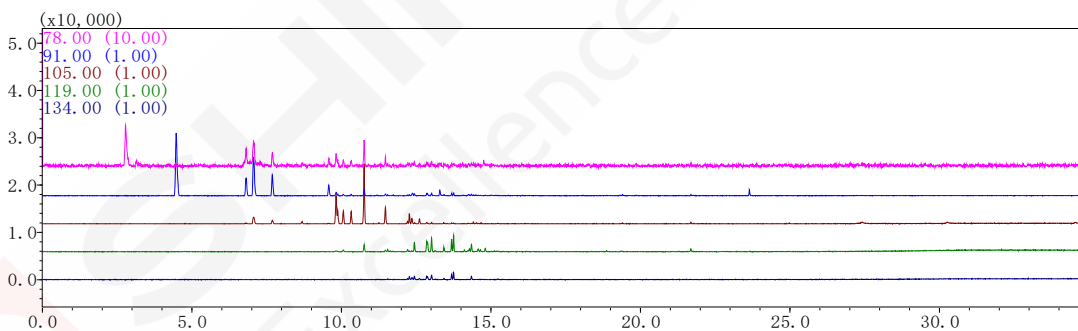


图6. 样品2选择离子（78、91、105、119、134）色谱图

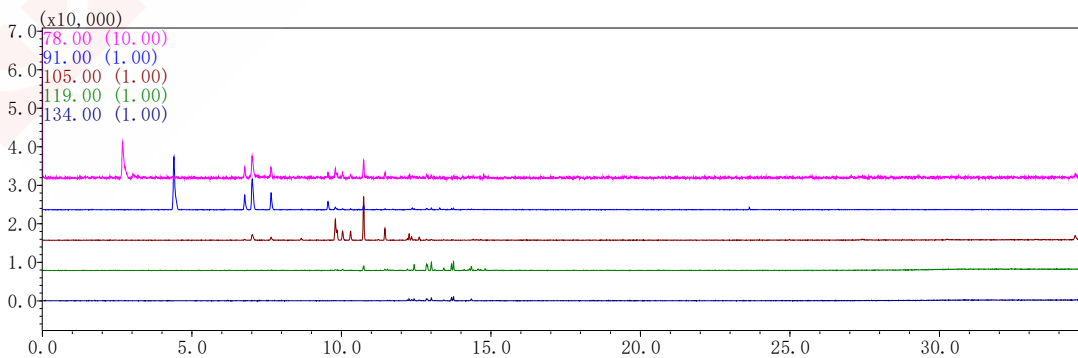


图7. 样品3选择离子（78、91、105、119、134）色谱图

对 3 个疑似样品，提取质荷比为 84、128、142 等碎片离子。选择离子的色谱图如下：

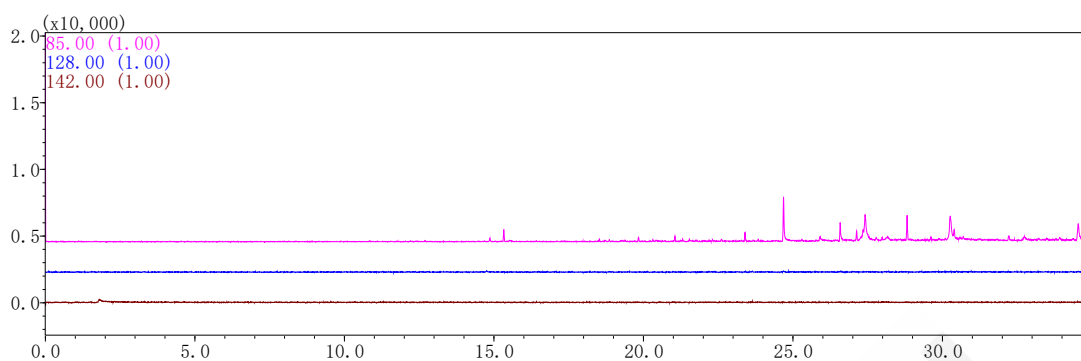


图8. 样品1选择离子 (85、128、142) 色谱图

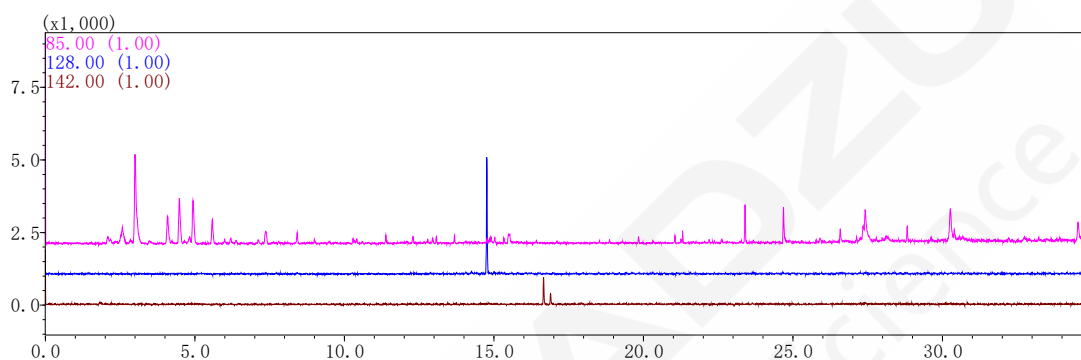


图9. 样品2选择离子 (85、128、142) 色谱图

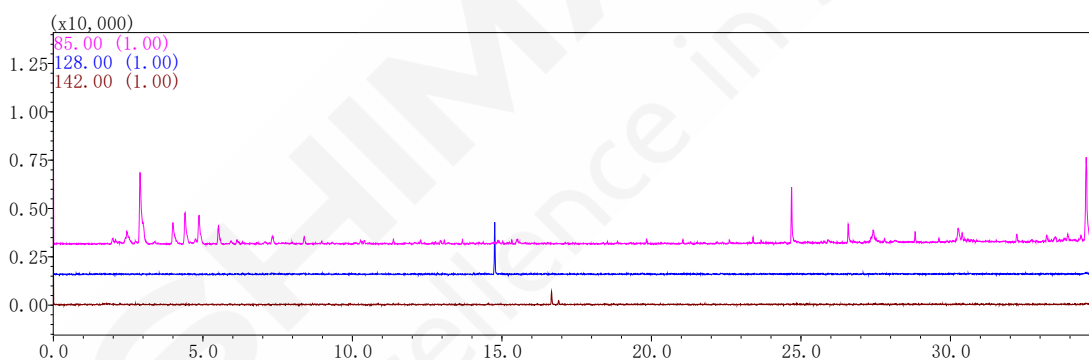


图10. 样品3选择离子 (85、128、142) 色谱图

2.3 定性分析结果

利用NIST谱库对汽油对照品和3个疑似样品进行定性，结果如下表所示。

表1. 汽油对照品定性结果

| No. | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相似度 (%) | 峰面积 | 含量 (%) |
|-----|---------------|---------------------------|-----------|------------|---------|-----------|
| 1 | 1.962 | 1-Hepten-4-ol | 3521-91-3 | 90 | 4040975 | 1.25 |
| 2 | 2.055 | Pentane, 3-methyl- | 96-14-0 | 96 | 1302852 | 0.40 |
| 3 | 2.883 | Hexane, 2-methyl- | 591-76-4 | 94 | 2934806 | 0.91 |
| 4 | 2.995 | Hexane, 3-methyl- | 589-34-4 | 96 | 3571405 | 1.11 |
| 5 | 3.188 | Hexane, 2,2-dimethyl- | 590-73-8 | 98 | 3690100 | 1.14 |
| 6 | 3.361 | Heptane | 142-82-5 | 95 | 2684776 | 0.83 |
| 7 | 3.969 | Pentane, 2,2-dimethyl- | 590-35-2 | 93 | 3272056 | 1.01 |
| 8 | 4.295 | Pentane, 2,3,4-trimethyl- | 565-75-3 | 96 | 3370957 | 1.04 |

| | | | | | | |
|----|--------|--------------------------------------|------------|----|----------|-------|
| 9 | 4.378 | Toluene | 108-88-3 | 94 | 29519032 | 9.15 |
| 10 | 4.530 | Heptane, 4-methyl- | 589-53-7 | 93 | 2252281 | 0.70 |
| 11 | 4.672 | Heptane, 2-methyl- | 592-27-8 | 96 | 3738753 | 1.16 |
| 12 | 4.847 | Heptane, 3-methyl- | 589-81-1 | 94 | 4767019 | 1.48 |
| 13 | 5.496 | Undecane, 2,4-dimethyl- | 17312-80-0 | 91 | 3316752 | 1.03 |
| 14 | 6.744 | Ethylbenzene | 100-41-4 | 98 | 12552767 | 3.89 |
| 15 | 7.016 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 108-38-3 | 98 | 33654920 | 10.43 |
| 16 | 7.325 | Undecane, 5-methyl- | 1632-70-8 | 95 | 3597857 | 1.11 |
| 17 | 7.526 | Octane, 3-methyl- | 2216-33-3 | 97 | 1906665 | 0.59 |
| 18 | 7.638 | o-Xylene | 95-47-6 | 98 | 15884508 | 4.92 |
| 19 | 8.367 | Nonane | 111-84-2 | 95 | 2294118 | 0.71 |
| 20 | 8.631 | Benzene, (1-methylethyl)- | 98-82-8 | 97 | 1504357 | 0.47 |
| 21 | 9.537 | Benzene, propyl- | 103-65-1 | 98 | 5970227 | 1.85 |
| 22 | 9.805 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 620-14-4 | 97 | 21956878 | 6.80 |
| 23 | 9.857 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 611-14-3 | 98 | 8939448 | 2.77 |
| 24 | 10.039 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 97 | 10085515 | 3.13 |
| 25 | 10.302 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 620-14-4 | 94 | 11276056 | 3.49 |
| 26 | 10.393 | Octane, 2,4,6-trimethyl- | 62016-37-9 | 94 | 1639978 | 0.51 |
| 27 | 10.598 | Nonane, 3-methyl- | 5911-04-6 | 97 | 1335613 | 0.41 |
| 28 | 10.775 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 97 | 33374347 | 10.34 |
| 29 | 11.371 | Decane | 124-18-5 | 95 | 1840326 | 0.57 |
| 30 | 11.456 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 96 | 9544063 | 2.96 |
| 31 | 11.532 | Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)- | 527-84-4 | 93 | 1529440 | 0.47 |
| 32 | 11.708 | Indane | 496-11-7 | 97 | 5097699 | 1.58 |
| 33 | 12.197 | Benzene, 1,2-diethyl- | 135-01-3 | 98 | 2244435 | 0.70 |
| 34 | 12.262 | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 1074-43-7 | 95 | 6037297 | 1.87 |
| 35 | 12.348 | 2-Tolyloxirane | 2783-26-8 | 90 | 4273454 | 1.32 |
| 36 | 12.429 | Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl- | 934-74-7 | 97 | 5647327 | 1.75 |
| 37 | 12.595 | Benzene, 1-methyl-2-propyl- | 1074-17-5 | 96 | 1987451 | 0.62 |
| 38 | 12.846 | Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl- | 933-98-2 | 86 | 6157408 | 1.91 |
| 39 | 12.880 | Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl- | 874-41-9 | 96 | 3146231 | 0.97 |
| 40 | 12.956 | Indan, 1-methyl- | 767-58-8 | 84 | 3654585 | 1.13 |
| 41 | 13.011 | Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl- | 1758-88-9 | 97 | 6377610 | 1.98 |
| 42 | 13.412 | Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl- | 934-80-5 | 92 | 2503662 | 0.78 |
| 43 | 13.677 | Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl- | 95-93-2 | 84 | 5286572 | 1.64 |
| 44 | 13.747 | Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- | 488-23-3 | 97 | 5462876 | 1.69 |
| 45 | 14.053 | 1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl- | 874-35-1 | 91 | 2920409 | 0.90 |
| 46 | 14.239 | 1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl- | 824-22-6 | 92 | 5526025 | 1.71 |

| | | | | | | |
|----|--------|-------------------------------|----------|----|---------|------|
| 47 | 14.341 | Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- | 488-23-3 | 95 | 1979793 | 0.61 |
| 48 | 14.755 | Naphthalene | 91-20-3 | 92 | 3626563 | 1.12 |

表2. 样品1定性结果

| No. | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相似度 (%) | 峰面积 | 峰面积比 |
|-----|---------------|---|------------|------------|-------|------|
| 1 | 8.880 | (R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol | 14347-78-5 | 91 | 13731 | 4.91 |

表3. 样品2定性结果

| No. | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相似度 (%) | 峰面积 | 峰面积比 |
|-----|---------------|---|------------|------------|--------|-------|
| 1 | 1.715 | Butane, 2-methyl- | 78-78-4 | 97 | 357698 | 9.42 |
| 2 | 1.775 | Butane, 2-chloro-3-methyl- | 631-65-2 | 87 | 410483 | 10.81 |
| 3 | 2.084 | 1-Hepten-4-ol | 3521-91-3 | 89 | 494437 | 13.03 |
| 4 | 2.174 | Pentane, 3-methyl- | 96-14-0 | 95 | 200701 | 5.29 |
| 5 | 2.302 | Hexane | 110-54-3 | 95 | 138421 | 3.65 |
| 6 | 2.545 | 1-Octene, 2-methyl- | 4588-18-5 | 93 | 133600 | 3.52 |
| 7 | 3.002 | Hexane, 2-methyl- | 591-76-4 | 93 | 102926 | 2.71 |
| 8 | 3.111 | Hexane, 3-methyl- | 589-34-4 | 89 | 134559 | 3.54 |
| 9 | 3.303 | Pentane, 2,2,4-trimethyl- | 540-84-1 | 98 | 190957 | 5.03 |
| 10 | 3.487 | Heptane | 142-82-5 | 91 | 67612 | 1.78 |
| 11 | 3.805 | Cyclohexane, methyl- | 108-87-2 | 87 | 27003 | 0.71 |
| 12 | 4.073 | Octane, 2,4,6-trimethyl- | 62016-37-9 | 91 | 65349 | 1.72 |
| 13 | 4.399 | Pentane, 2,3,4-trimethyl- | 565-75-3 | 92 | 56172 | 1.48 |
| 14 | 4.475 | Toluene | 108-88-3 | 87 | 171174 | 4.51 |
| 15 | 4.630 | Heptane, 4-methyl- | 589-53-7 | 88 | 24815 | 0.65 |
| 16 | 4.766 | Heptane, 2-methyl- | 592-27-8 | 86 | 35731 | 0.94 |
| 17 | 4.938 | Heptane, 3-methyl- | 589-81-1 | 92 | 47606 | 1.25 |
| 18 | 5.201 | Hexane, 2,2,4-trimethyl- | 16747-26-5 | 87 | 26667 | 0.70 |
| 19 | 5.577 | Hexane, 2,4-dimethyl- | 589-43-5 | 87 | 30303 | 0.80 |
| 20 | 6.820 | Ethylbenzene | 100-41-4 | 93 | 23818 | 0.63 |
| 21 | 7.057 | o-Xylene | 95-47-6 | 96 | 88161 | 2.32 |
| 22 | 7.381 | Undecane, 5-methyl- | 1632-70-8 | 87 | 17421 | 0.46 |
| 23 | 7.687 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 108-38-3 | 93 | 33452 | 0.88 |
| 24 | 8.902 | (R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol | 14347-78-5 | 85 | 30658 | 0.81 |
| 25 | 9.819 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 620-14-4 | 95 | 44547 | 1.17 |
| 26 | 9.880 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 611-14-3 | 86 | 18109 | 0.48 |
| 27 | 10.059 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 93 | 24613 | 0.65 |
| 28 | 10.756 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 96 | 77714 | 2.05 |

| | | | | | | |
|----|--------|--------------------------------|-----------|----|-------|------|
| 29 | 11.385 | Undecane | 1120-21-4 | 84 | 19103 | 0.50 |
| 30 | 11.467 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 92 | 19651 | 0.52 |
| 31 | 12.271 | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 1074-43-7 | 84 | 16062 | 0.42 |
| 32 | 12.439 | Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl- | 2870-04-4 | 90 | 18808 | 0.50 |
| 33 | 13.753 | Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl- | 95-93-2 | 93 | 19441 | 0.51 |
| 34 | 14.865 | Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- | 112-34-5 | 93 | 27106 | 0.71 |
| 35 | 15.333 | 1-Dodecene | 112-41-4 | 93 | 34526 | 0.91 |
| 36 | 16.421 | 1-Decanol | 112-30-1 | 86 | 14662 | 0.39 |

表4. 样品3定性结果

| No. | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相似度 (%) | 峰面积 | 峰面积比 |
|-----|---------------|----------------------------|------------|------------|--------|-------|
| 1 | 1.606 | Butane, 2-methyl- | 78-78-4 | 97 | 415520 | 9.01 |
| 2 | 1.675 | Butane, 2-chloro-3-methyl- | 631-65-2 | 89 | 643077 | 13.95 |
| 3 | 1.973 | 1-Hepten-4-ol | 3521-91-3 | 89 | 576415 | 12.50 |
| 4 | 2.072 | Pentane, 3-methyl- | 96-14-0 | 96 | 361442 | 7.84 |
| 5 | 2.196 | Hexane | 110-54-3 | 95 | 248637 | 5.39 |
| 6 | 2.436 | Cyclopentane, methyl- | 96-37-7 | 92 | 138595 | 3.01 |
| 7 | 2.902 | Hexane, 2-methyl- | 591-76-4 | 92 | 106488 | 2.31 |
| 8 | 3.013 | Hexane, 3-methyl- | 589-34-4 | 94 | 167477 | 3.63 |
| 9 | 3.207 | Hexane, 2,2-dimethyl- | 590-73-8 | 97 | 231376 | 5.02 |
| 10 | 3.717 | Cyclohexane, methyl- | 108-87-2 | 86 | 30135 | 0.65 |
| 11 | 3.994 | Octane, 2,4,6-trimethyl- | 62016-37-9 | 90 | 82019 | 1.78 |
| 12 | 4.314 | Pentane, 2,3,4-trimethyl- | 565-75-3 | 93 | 51602 | 1.12 |
| 13 | 4.396 | Toluene | 108-88-3 | 86 | 228775 | 4.96 |
| 14 | 4.697 | Heptane, 2-methyl- | 592-27-8 | 89 | 58517 | 1.27 |
| 15 | 4.867 | Heptane, 3-methyl- | 589-81-1 | 89 | 53796 | 1.17 |
| 16 | 5.129 | Hexane, 2,2,4-trimethyl- | 16747-26-5 | 88 | 23537 | 0.51 |
| 17 | 5.522 | Undecane, 2,4-dimethyl- | 17312-80-0 | 87 | 32479 | 0.70 |
| 18 | 6.766 | Ethylbenzene | 100-41-4 | 94 | 27311 | 0.59 |
| 19 | 7.015 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 108-38-3 | 96 | 80682 | 1.75 |
| 20 | 7.339 | Undecane, 5-methyl- | 1632-70-8 | 85 | 22272 | 0.48 |
| 21 | 7.530 | Octane, 3-methyl- | 2216-33-3 | 88 | 19450 | 0.42 |
| 22 | 7.649 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 108-38-3 | 93 | 47775 | 1.04 |
| 23 | 8.378 | Nonane, 2,5-dimethyl- | 17302-27-1 | 85 | 19347 | 0.42 |
| 24 | 9.797 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 620-14-4 | 96 | 30582 | 0.66 |
| 25 | 9.855 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 611-14-3 | 85 | 12079 | 0.26 |
| 26 | 10.043 | Benzene, 1,3,5-trimethyl- | 108-67-8 | 92 | 22058 | 0.48 |
| 27 | 10.740 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 96 | 71529 | 1.55 |

| | | | | | | |
|----|--------|--------------------------------|------------|----|-------|------|
| 28 | 11.454 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 526-73-8 | 92 | 17767 | 0.39 |
| 29 | 13.009 | Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl- | 1758-88-9 | 92 | 12464 | 0.27 |
| 30 | 13.747 | Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- | 488-23-3 | 88 | 12135 | 0.26 |
| 31 | 14.757 | Naphthalene | 91-20-3 | 85 | 15203 | 0.33 |
| 32 | 14.862 | Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- | 112-34-5 | 94 | 25293 | 0.55 |
| 33 | 15.248 | Decanal | 112-31-2 | 91 | 17960 | 0.39 |
| 34 | 15.329 | Cyclopropane, nonyl- | 74663-85-7 | 95 | 31374 | 0.68 |

2.4 结果分析

样品1的色谱图与方法空白差异不明显，也无明显汽油的特征离子的峰。判断该样品无汽油残留物。

样品2的色谱图与汽油对照品相似，选择离子（78、91、105、119、134）色谱图和选择离子（85、128、142）色谱图都有汽油的特征色谱峰，定性成分也有甲苯、二甲苯、三甲苯等汽油特征物质，且符合轻组分相对含量减少，重组分相对含量增加的汽油残留物分布规律，判断该样品含有汽油残留物。

样品3的色谱图与汽油对照品相似，选择离子（78、91、105、119、134）色谱图和选择离子（85、128、142）色谱图都有汽油的特征色谱峰，定性成分也有甲苯、二甲苯、三甲苯等汽油特征物质，且符合轻组分相对含量减少，重组分相对含量增加的汽油残留物分布规律，判断该样品含有汽油残留物。

3 结论

本文参考中华人民共和国公安部发布的《GA/T 1515-2018 法庭科学 汽油残留物提取检验 固相微萃取-气相色谱-质谱法》。利用固相微萃取技术，结合岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪，检测了火场中3份疑有汽油残留物样品，通过汽油选择特征离子和轻重组分分布规律推断这几个样品是否含有汽油残留物。采用该方法，样品处理简单，获得信息丰富，是分析汽油残留物的一种有效手段。

溶剂提取-GCMS 法鉴定火灾现场残留物中煤油、柴油样品

摘要: 本文参考《GA/T 1425-2017 法庭科学煤油、柴油检验 溶剂提取气相色谱-质谱法》标准相关要求,利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪,分别检测了煤油、柴油标准品和 1 份火灾现场残留物样品。标准品及样品使用正己烷稀释后上机测试,以总离子流图和选择特征离子图作为定性判断依据,综合考虑总离子流图和选择特征离子图的差异情况进行分析和比对。通过简单取样后使用溶剂稀释的前处理方法,经气相色谱分离和质谱定性比对,适用于法庭科学领域煤油、柴油样品的定性分析和有机成分的比对检验。

关键词: 气相色谱质谱联用法 法庭科学 煤油 柴油

煤油、柴油是案发现场常见的微量物证之一,特别是在纵火案件现场遗留的可燃烧残留物及未知油品。对其进行快速准确的鉴别,判断现场未知油样是否为汽油或煤油可以为案件侦破提供方向,缩小侦查范围。

柴油和煤油都是从原油中提炼出来的燃料油,但它们的化学成分略有不同。两者的主要成分均为直链烷烃,其中煤油通常为C8-C16,柴油通常为C9-C26;此外煤油和柴油中均含有少量的环烷烃、萘类化合物、姥鲛烃、植烷等成分。很难直观判断现场获得重质矿物油的种类,故而需要借助实验室分析手段进行高精度又快速的检验鉴别。

本文利用岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪,对煤油、柴油标准品和1份未知样品进行了检测,综合比对总离子流图,85、82、83、178、192、183等选择离子图,依据《GA/T 1425-2017 法庭科学煤油、柴油检验—溶剂提取气相色谱-质谱法》中结果分析相关要求对样品是否为煤油或者柴油进行分析确认。

1 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

| | |
|---|------------------|
| 色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm | 分流比: 10:1 |
| 柱温程序: 80 °C(2min)_10 °C/min_ 300 °C(10 min) | 离子化方式: EI |
| 进样口温度: 280 °C | 离子源温度: 250 °C |
| 流速控制方式: 恒线速度方式 | 色谱质谱接口温度: 280 °C |
| 线速度: 36.8 cm/s | 采集方式: Scan |
| 进样量: 1 μL | 扫描范围: 40~500 amu |
| 进样方式: 分流进样 | |

2 样品的前处理

分别移取煤油、柴油及实际样品 1 μL 至 1 mL 正己烷溶液中。放入自动进样器后上机分析。

3 结果与讨论

3.1 总离子流图分析

按照 1.2 所列的仪器分析条件对煤油柴油及火灾现场残留物样品进行测试得到的总离子流图见图 1。

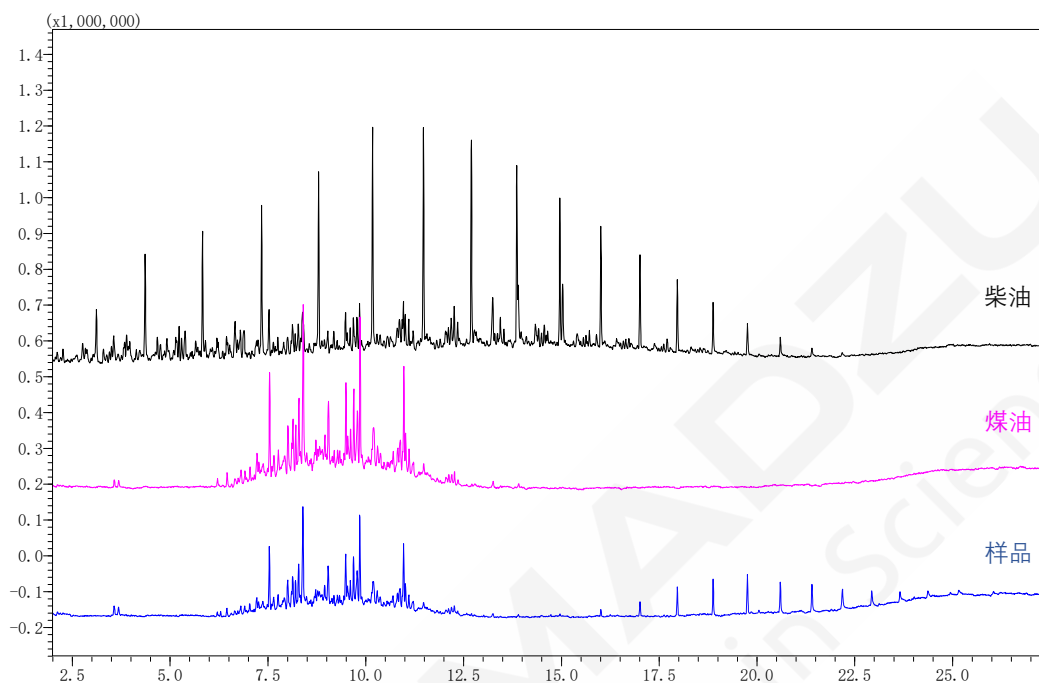


图 1. 标品及样品总离子流图

3.2 选择离子碎片分析

参考标准《GA/T 1425-2017 法庭科学煤油、柴油检验—溶剂提取气相色谱-质谱法》要求：需要分别选择 m/z 85、 m/z 82、 m/z 83、 m/z 178、 m/z 192、 m/z 183 的碎片离子，分析标准品及样品中烷烃、环烷烃、萘类化合物、姥鲛烃及植烷组分的情况。

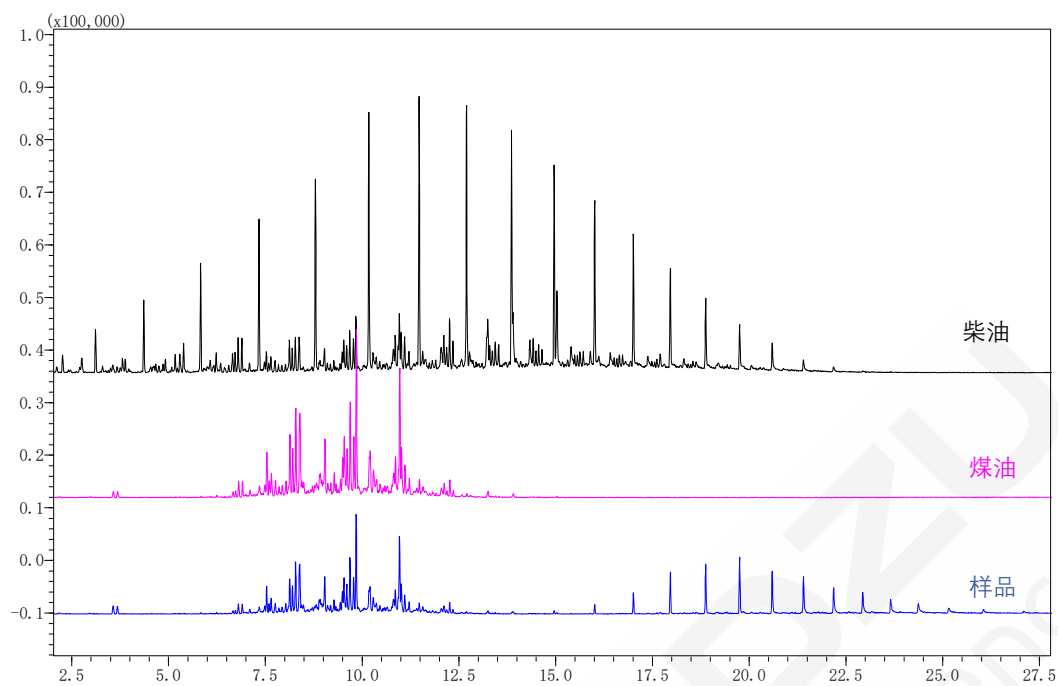


图 2. 烷烃类化合物 (m/z 85) 选择离子色谱图

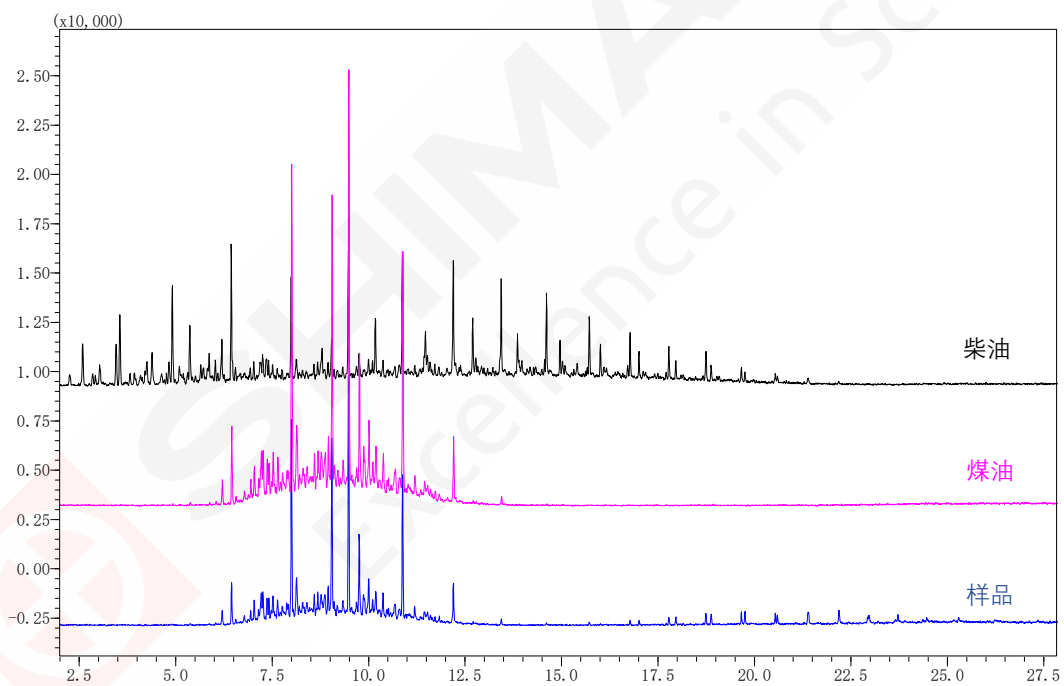


图 3. 环烷烃类化合物 (m/z 82) 选择离子色谱图

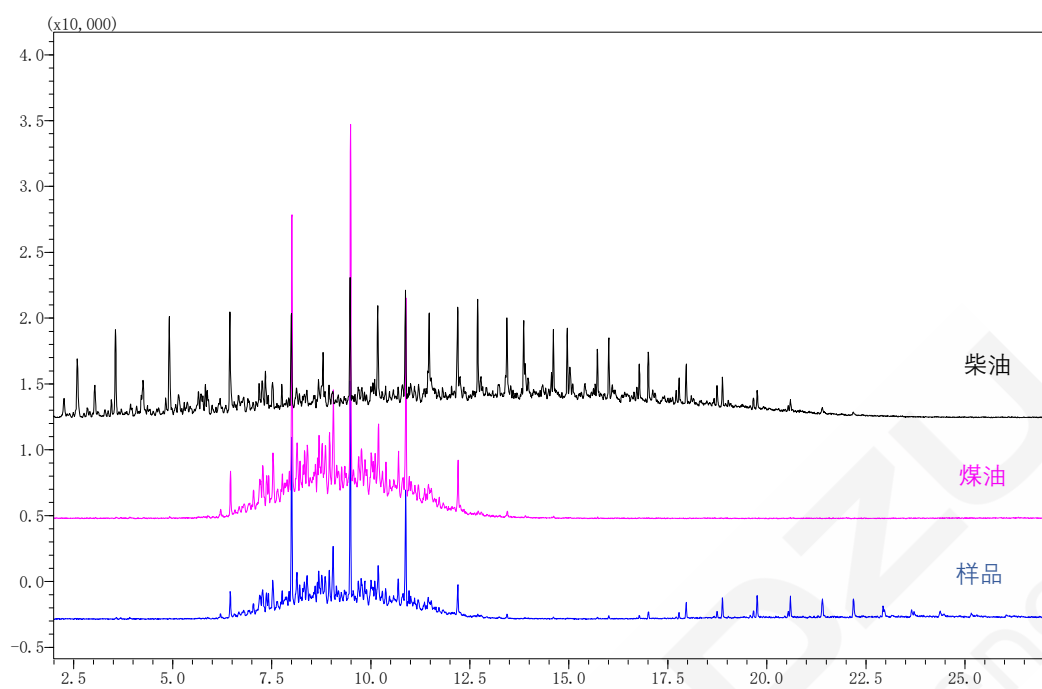


图 4. 环烷烃类化合物 (m/z 83) 选择离子色谱图

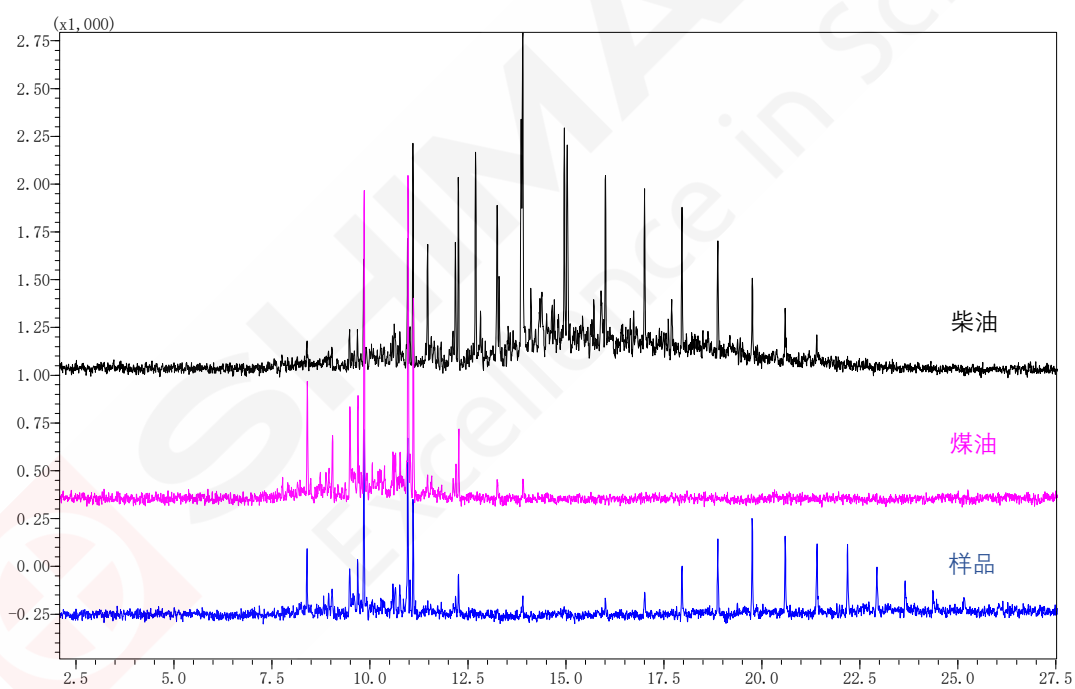


图 5. 姥鲛烃及植烷类 (m/z 183) 选择离子色谱图

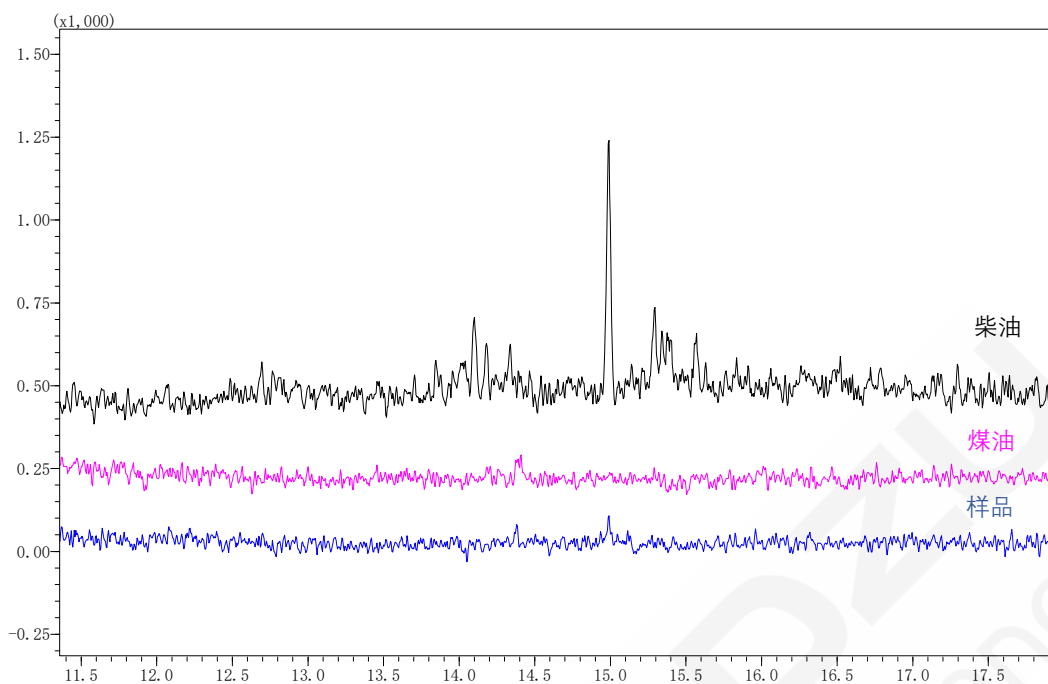


图 6. 蒽类化合物 (m/z 178) 选择离子色谱图

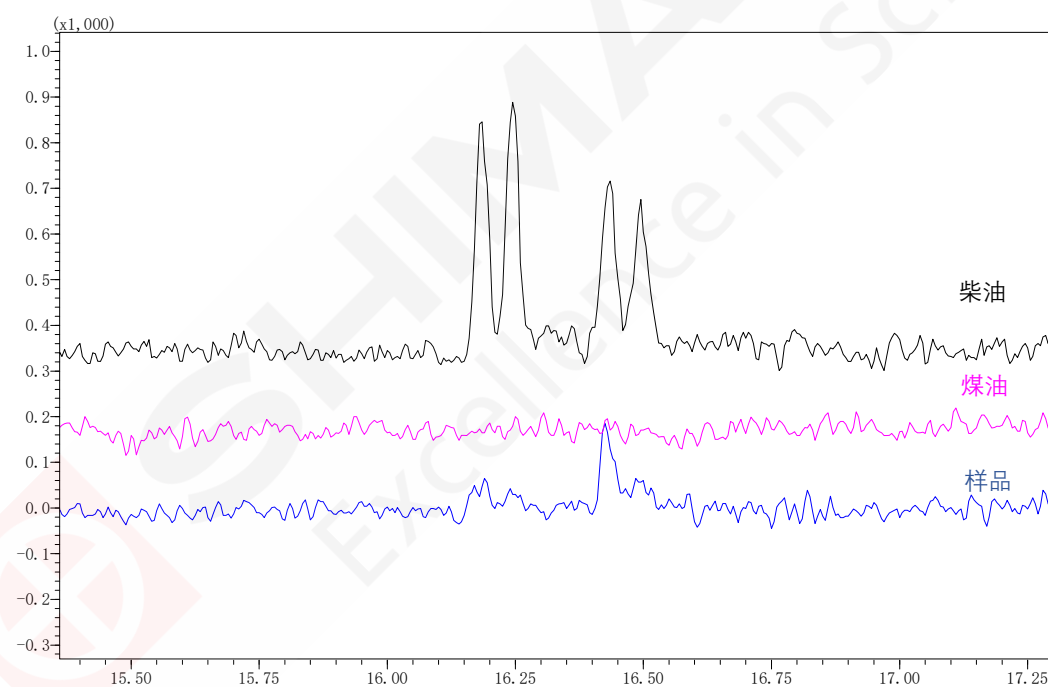


图7. 蒽类化合物 (m/z 192) 选择离子色谱图

3.3 结果评价

参考标准《GA/T 1425-2017 法庭科学煤油、柴油检验—溶剂提取气相色谱-质谱法》评价要求，其中煤油所含烷烃类为 C8-C16 之间，且烷烃环烷烃选择离子色谱图与标准中附录 A 所示标准谱一致。柴油所含烷烃类为 C9-C26 之间，且烷烃环烷烃选择离子色谱图，以及柴油特有的蒽类化合物的选择离子图均与标准中附录 B 所示标准谱一致。说明此方法可以很好的得到标准物质的特征总离子流和特定选择离子图。

通过比较样品出峰的 TIC 图，发现实际样品前 15 分钟出峰情况，与总离子流，烷烃类选择离子 (m/z 85)、环烷烃类选择离子 (m/z 82, m/z 83) 以及姥鲛烃及植烷类选择离子 (m/z 183) 与煤油标准品高度一致。与柴油标样的总离子流图，选择离子图以及特征蒎类选择离子图则无对应性。同时观察到样品在 15.0-25.0 min 内有明显的 C20-C30 间长链烷烃类结构。说明样品不含柴油，是含有煤油和重质油的一个混合油品。

4 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，检测了柴油，煤油标准品和一份火灾现场残留物实际样品。通过分析样品与标品之的总离子流谱图，选择离子色谱图，判断样品含有明显的煤油成分且不含柴油成分，但有其他重质油成分存在。从分析结果来看此法满足《GA/T 1425-2017 法庭科学煤油、柴油检验—溶剂提取气相色谱-质谱法》标准相关规定要求，可应用于法庭科学领域柴油，煤油样品的比对检验。

GCMS 法检测法庭科学领域中重质矿物油

摘要: 本文参考 GA/T 1941-2021 《法庭科学重质矿物油检验 气相色谱-质谱法》标准相关要求, 利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX, 建立了法庭科学中重质矿物油的测定方法。检材及样品用正己烷溶解稀释后, 经 GCMS 检测, 以保留时间、质谱特征离子和丰度比作为定性判断依据, 通过对峰范围、形状分布和组分差异进行综合对比, 以判断检材与样品中是否含有重质矿物油的结果评价。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 法庭科学 重质矿物油

重质矿物油是案发现场常见的微量物证之一, 快速准确的区分重质矿物油种类可以为案件侦破提供方向, 缩小侦查范围。

重质矿物油指沸点大于 350 °C、主要成分为烃类及杂原子化合物的石油产品或煤和页岩液化的产物。通常含有 C15~C40 或者分子量更高的直链烷烃、支链烷烃、烷基环基烷类化合物, 以及甾烷、萜烷类生物标志特征组分。由于其外观均为黑褐色粘稠状, 很难直观判断现场获得重质矿物油的种类, 故而需要借助实验室分析手段进行高精度又快速的检验鉴别。

本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX, 建立了法庭科学中重质矿物油的检测方法。对 1 份检材与 1 份样本中的重质矿物油进行了分析, 依据 GA/T 1941-2021 《法庭科学重质矿物油检验 气相色谱-质谱法》相关比对要求如峰范围、形状分布和组分差异进行分析和比对, 对检材和样本中是否含有重质矿物油给出了对应结果评价。本方法适用于法庭科学领域重质矿物油的定性分析和有机成分的比对检验。

1 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱: SH Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 120 °C (2 min) _10 °C/min_ 300 °C (20 min)

进样口温度: 280 °C

离子化方式: EI

流速控制方式: 恒线速度方式

离子源温度: 250 °C

线速度: 37.5 cm/s

色谱质谱接口温度: 280 °C

进样方式: 分流进样

采集方式: Scan

分流比: 15:1

扫描范围: 35~500 amu

进样量: 1 μL

2 样品及前处理

检材重质矿物油一份与样品重质矿物油一份, 如图1所示。



图1. 检材重质矿物油及样品重质矿物油

分别准确称取待测检材及样品0.20 mg，加入1 mL正己烷溶解，注入GCMS分析。

3 结果与讨论

3.1 色谱图分析

按照 1.2 所列的仪器分析条件对检材及样品进行测试得到的两样品的色谱图如下。

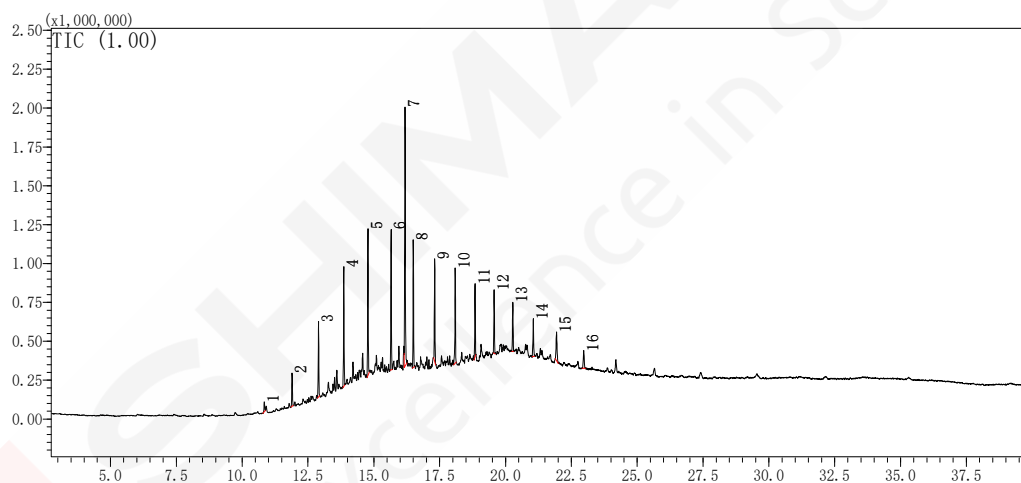


图 2. 检材重质矿物油色谱图

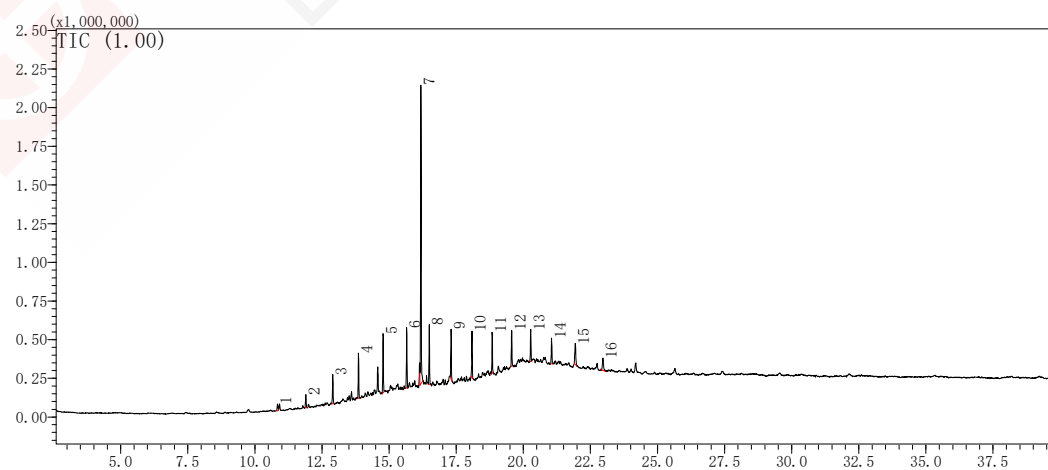


图 3. 样品重质矿物油色谱图

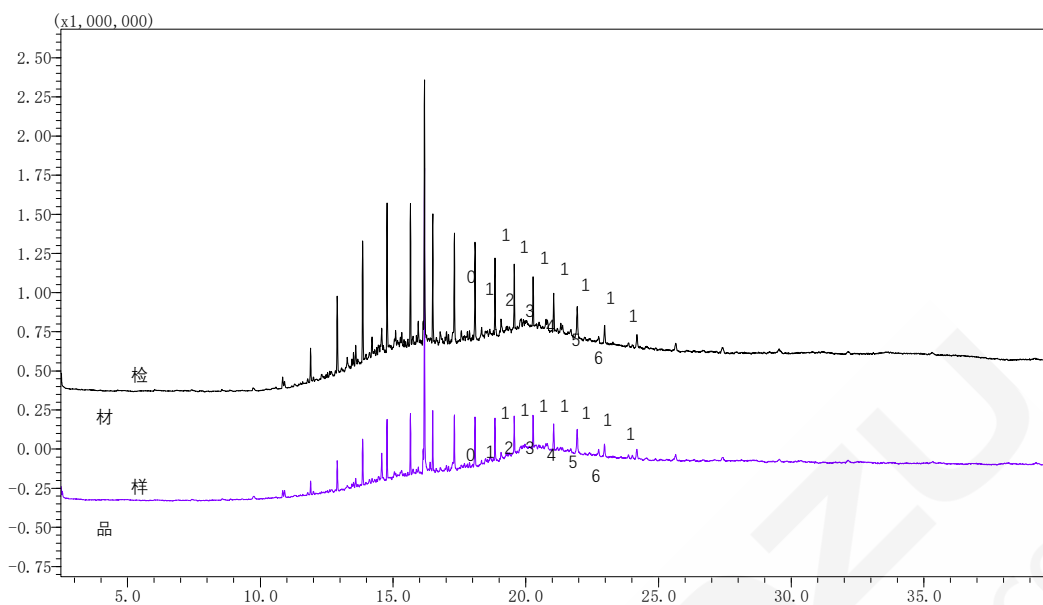


图 4. 检材重质矿物油及样品重质矿物油叠加色谱图

从检材与样品叠加的色谱图来看，检材与比对样品总离子流色谱图形状分布和起峰、落峰、最高点位置基本相同。其中 2 个 TIC 图的鼓包峰均不是特别明显，但是形状相似，且两者的起峰时间均为 10.5 min 左右，落峰均为 25.0 min 左右，最高点也均在 7 号物质出峰时间 16.2 min 左右。表 1 为图上所示 2 张 TIC 图中 1-16 号化合物的保留时间，定性物质及相对含量。

表 1. 检材重质矿物油及样品重质矿物油化合物比对表

| 检材 | | | | | 样品 | | | |
|----|------------|-------|----------|----------|------------|-------|----------|----------|
| 序号 | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相对含量 (%) | 保留时间 (min) | 化合物名称 | CAS 号 | 相对含量 (%) |
| 1 | 10.841 | 十八烷 | 593-45-3 | 4.61 | 10.844 | 十八烷 | 593-45-3 | 2.97 |
| 2 | 11.896 | 十九烷 | 629-92-5 | 13.69 | 11.897 | 十九烷 | 629-92-5 | 4.67 |
| 3 | 12.900 | 二十烷 | 112-95-8 | 28.82 | 12.901 | 二十烷 | 112-95-8 | 9.36 |
| 4 | 13.859 | 二十一烷 | 629-94-7 | 44.58 | 13.859 | 二十一烷 | 629-94-7 | 13.80 |
| 5 | 14.777 | 二十二烷 | 629-97-0 | 55.46 | 14.776 | 二十二烷 | 629-97-0 | 18.63 |
| 6 | 15.656 | 二十三烷 | 638-67-5 | 52.77 | 15.655 | 二十三烷 | 638-67-5 | 18.59 |
| 7 | 16.185 | 油酰胺 | 301-02-0 | 100.00 | 16.185 | 油酰胺 | 301-02-0 | 100.00 |
| 8 | 16.499 | 二十四烷 | 646-31-1 | 45.46 | 16.497 | 二十四烷 | 646-31-1 | 18.50 |
| 9 | 17.310 | 二十五烷 | 629-99-2 | 36.48 | 17.308 | 二十五烷 | 629-99-2 | 14.91 |
| 10 | 18.090 | 二十六烷 | 630-01-3 | 37.83 | 18.089 | 二十六烷 | 630-01-3 | 14.94 |
| 11 | 18.843 | 二十七烷 | 593-49-7 | 26.17 | 18.841 | 二十七烷 | 593-49-7 | 12.65 |
| 12 | 19.568 | 二十八烷 | 630-02-4 | 23.53 | 19.567 | 二十八烷 | 630-02-4 | 11.32 |
| 13 | 20.277 | 二十九烷 | 630-03-5 | 20.08 | 20.276 | 二十九烷 | 630-03-5 | 11.23 |
| 14 | 21.054 | 三十烷 | 638-68-6 | 17.01 | 21.053 | 三十烷 | 638-68-6 | 10.00 |
| 15 | 21.937 | 三十一烷 | 630-04-6 | 16.94 | 21.936 | 三十一烷 | 630-04-6 | 10.71 |
| 16 | 22.973 | 三十二烷 | 544-85-4 | 10.66 | 22.966 | 三十二烷 | 544-85-4 | 7.34 |

注：相对含量以最高峰油酰胺的峰面积为 100%，其余化合物的峰面积与其比值。

3.2 选择离子碎片分析

参考标准《GA/T 1941-2021 法庭科学重质矿物油检验 气相色谱-质谱法》要求：需要分别选择 m/z 85、 m/z 82、 m/z 191 的碎片离子，分析检材及样品中直链烷烃、支链烷烃、烷基环己烷、萘类化合物组分的情况。

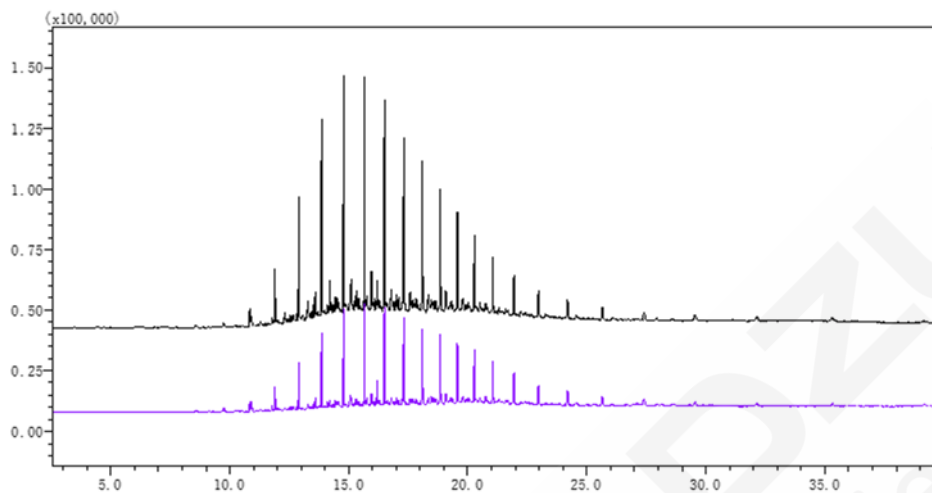


图 5. 直链烷烃和支链烷烃类化合物 (m/z 85) 选择离子色谱图

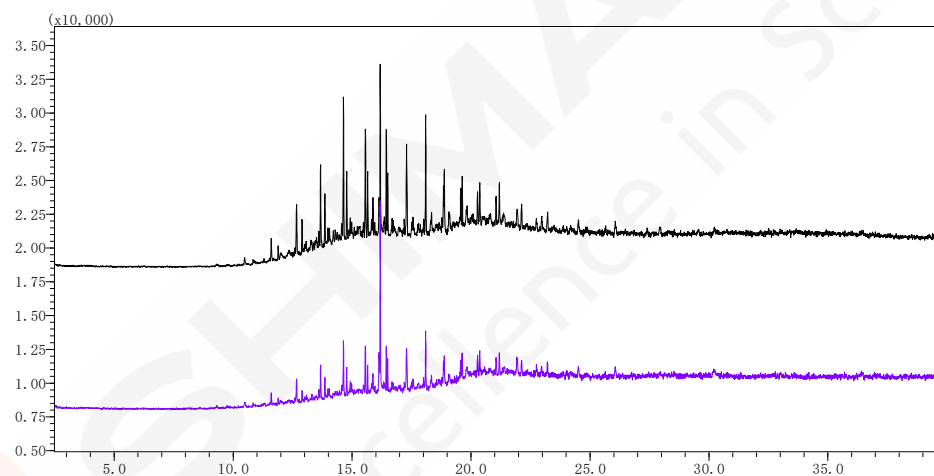


图 6. 环烷烃类化合物 (m/z 82) 选择离子色谱图

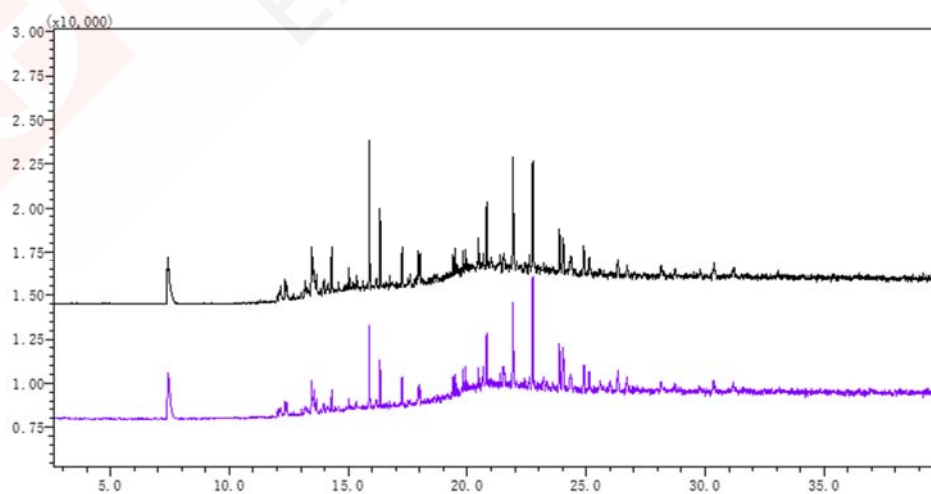


图 7. 萘类化合物 (m/z 191) 选择离子色谱图

3.3 结果评价

参考标准 GA/T 1941-2021《法庭科学重质矿物油检验 气相色谱-质谱法》评价要求，其中检材及样品中主要的直链烷烃化合物在 C15~C40 范围内，峰型符合重质矿物油分布规律和成分组成，表明检材及样品中均检出重质矿物油成分。

检材与比对样本总离子流色谱图形状分布和起峰、落峰、最高点位置基本相同，对应成分相同，而色谱峰相对比例不同，表明检材与比对样品中检出的重质矿物油主要成分相同，但相对含量有差异。从选择离子流图比较得到检材和样品中直链烷烃和支链烷类、烷基环基烷类、萜类化合物的峰形类似也可以判断两者所含成份一致，相对含量有差异。

4 结论

本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX，建立了法庭科学中重质矿物油的检测方法。对 1 份检材与 1 份样本中的重质矿物油进行了分析。通过分析两者的总离子流谱图，选择离子色谱图，及主要成分及相对含量，判断检材与样品中检出的重质矿物油主要成分相同，但相对含量有差异。分析结果表明，该方法满足 GA/T 1941-2021《法庭科学重质矿物油检验 气相色谱-质谱法》标准相关规定要求，可应用于法庭科学领域重质矿物油的定性分析和有机成分的比对检验。

全二维 GCxGC-qMS 用于柴油成分分析

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对柴油组成成分进行定性分析，共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 432 种。结果表明，全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更强的分离能力和高灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为柴油等复杂油品的测定提供准确的分析结果。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 柴油 化学组成 定性分析

柴油作为用量最大的燃料油之一，其化学组成一直备受关注。一方面，柴油的需求量越来越多，而伴随柴油需求量上升同时出现的是柴油质量标准越来越严格，环保法规要求严格控制柴油中芳烃、多环芳烃和硫的含量，以降低对环境的污染和对人们健康的危害；另一方面，工艺研发部门也在不断地探索新的加工工艺，以降低柴油成分中的多环芳烃以及硫的含量，为了追求经济效益的最大化和符合环保法规要求，炼油企业越来越关注柴油的烃类组成从而生产出满足市场需要的清洁燃料。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是 20 世纪 90 年代发展起来的一种分离复杂混合物的全新手段，它把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器（或称调制解调器）以串联方式连接在一起的二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱比普通一维气相色谱具有分辨率更高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点。目前，全二维气相色谱已在食品、石化产品、香精、环境研究等多个领域得到应用。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于柴油的分析。结果表明，GC×GC-qMS 为柴油成分的分析提供了很好的手段，用所建立的方法可以非常简便、直观的得到柴油成分的组成信息。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)

1.2 GCMS分析条件

色谱柱一：InertCap Pure Wax(30 m×0.25 mm
×0.25 μm)

色谱柱二：BPX-5 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序：40 °C(2 min)_5 °C/min_250 °C(10 min)

进样口温度：260 °C

调制周期：5 sec

进样方式：分流进样

分流比：200:1

离子化方式：EI

离子源温度:230 °C

接口温度:260 °C

进样量：0.2 μL

采集频率：33 Hz

溶剂延迟时间：1.5 min

采集方式:SCAN

质量范围：29~450 amu

1.3 样品制备

取柴油置于1.5 ml进样小瓶，直接上机分析。

2 结果讨论

2.1 柴油样品出峰谱图

影响 GC×GC 分离的因素主要有温度、固定相和柱参数。通常，全二维色谱柱所用的柱系统是以较长的或者液膜较厚的非极性柱作为第一柱，组分按沸点高低进行分离，以较短的或者液膜较薄的中等极性或极性柱作为第二柱，组分按官能团性质进行分离，结合程序升温，可以实现正交分离，

本实验首先考察了第一套柱系统，谱图如图 1 所示，所使用的色谱柱信息为：色谱柱一：DB-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，色谱柱二：BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)，升温程序：40 °C(2 min)_5 °C/min_300 °C(10 min)。

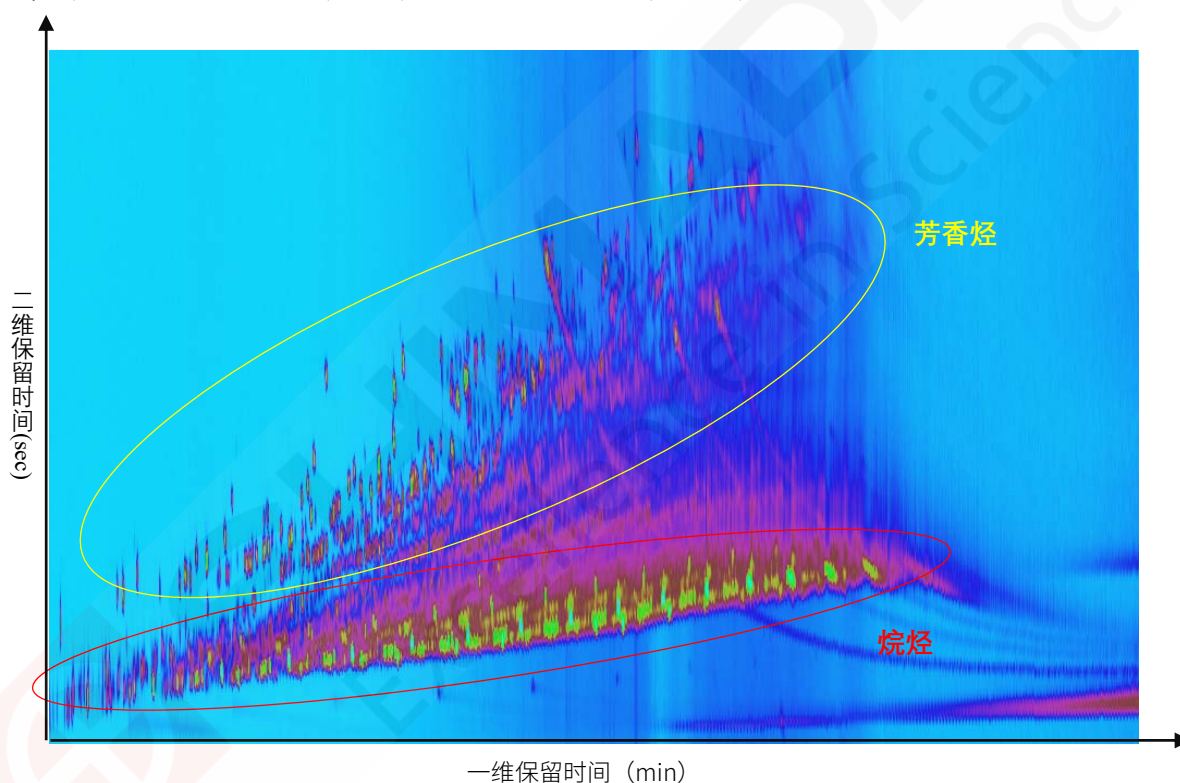


图 1. 第一套柱系统柴油成分的 GC×GC-qMS 二维轮廓图

从图 1 中可以看出，芳香烃的组分可以较好的被分离出来，但是饱和烷烃、烯烃和环烷烃重叠的部分较多，检索谱库时可能会降低相似度，对定性工作造成影响。据文献报道，柴油成分中烃类组成主要包括烷烃、环烷烃和芳香烃。烷烃主要类型有正构烷烃和异构烷烃。柴油中除了含有较长侧链的单环环烷烃和单环芳烃外，还有双环以及三环的多环环烷烃和多环芳烃。

在这些复杂的化合物中，饱和烷烃含量最高，烯烃和芳香烃含量较低，因此，为了使含量较高的饱和烷烃获得更好的分离度，本实验也考察了另一套柱系统，即以较长的极性柱作为第一柱，较短的非极性柱作为第二柱，出峰图谱如图 2 所示，在第二套柱系统下柴

油各组分更好地分布于 GC×GC 谱图的二维空间，而且更多的组分被鉴定出来，出峰更有规律可循。因此，本实验选择了第二套柱系统用于柴油成分的分析。第二套柱系统的信息请参考 1.2 中 GCMS 分析条件。

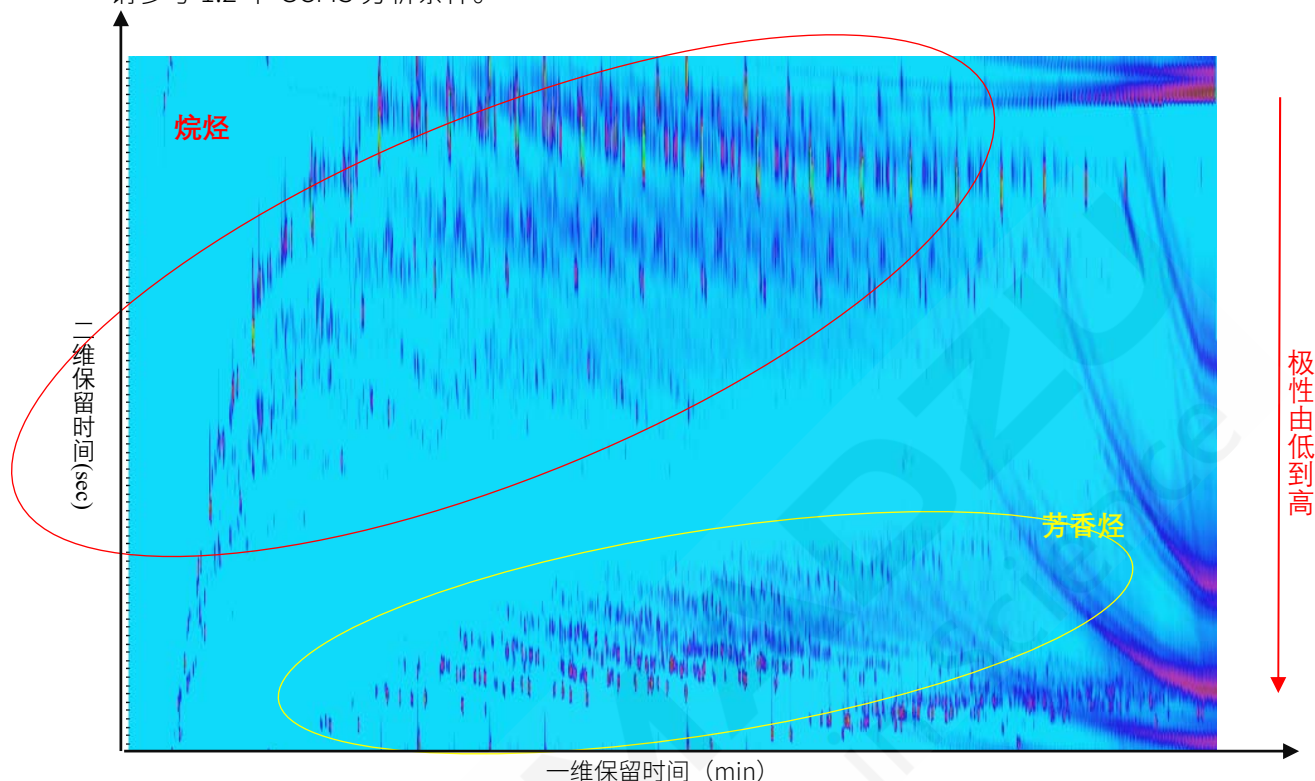


图 2. 第二套柱系统柴油成分的 GC×GC-qMS 二维轮廓图

如图 2 所示，由于柴油成分比较复杂，且不同族化合物的极性不同，所以，图 2 所示的谱图被明显的划分为多个不同的区域，由于第二根色谱柱采用弱极性柱，所以在第二维保留时间越长的物质，其极性越弱，于是在二维平面上极性由低到高依次是链烷烃、烯烃、环烷烃和一环芳烃、二环芳烃（具体分布图可参照图 4 与图 5）。

通过 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对色谱峰进行自动检索，根据 Blob 的大小可以判断该化合物含量的高低。

在该样品中，正构烷烃含量相对较高，三维图（图 3）中可以发现正构烷烃（ $C_{10} \sim C_{21}$ ）峰体积较大，分布最有规律可循，一维方向上碳数随保留时间增加而增加，这使得该组化合物最容易被识别。

异构烷烃存在较为明显的瓦片效应，根据不同异构体间沸点和极性的差异可以推断，一维方向上异构烷烃按照沸点规律分布在同碳数正构烷烃的左侧，而且支链化越高的烷烃极性越小，在第二维柱的保留时间就越长。但是对于柴油样品而言，虽然 GC×GC 在很大程度上解决了一维共流出的问题，根据质谱图也可以进行取代基位置的简单推测，但是随着异构烷烃数目的急剧增加，各化合物的质谱图差别很小，这使得异构烷烃单体分子的识别仍然难度较大。

烯烃和环烷烃不仅具有相同的精确质量，二者的沸点和极性均相差不大，出峰位置非常接近，仅部分典型的环烷烃与烯烃化合物可以通过自身的特征离子进行准确区分。

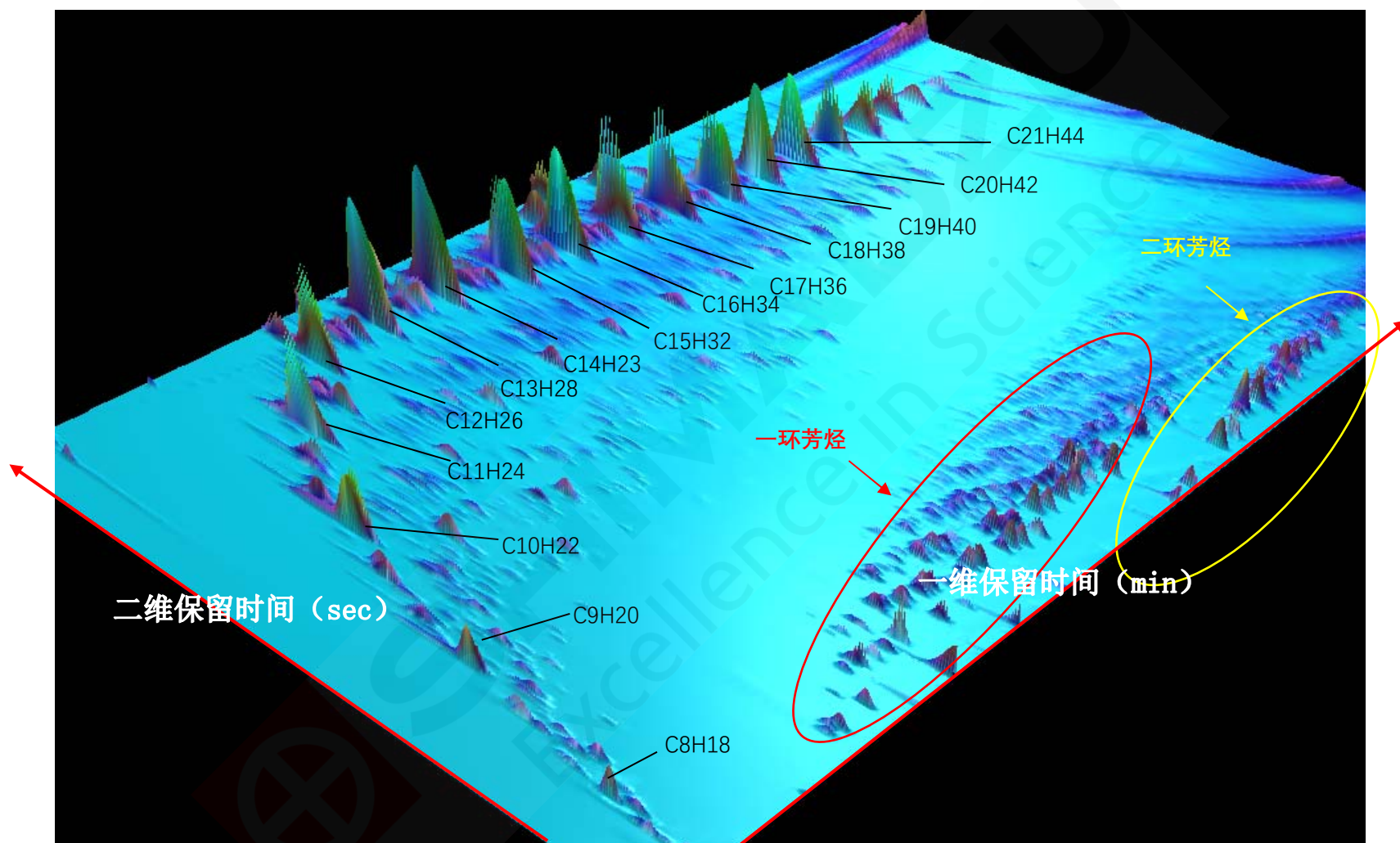


图 3. GC×GC-qMS 三维轮廓图

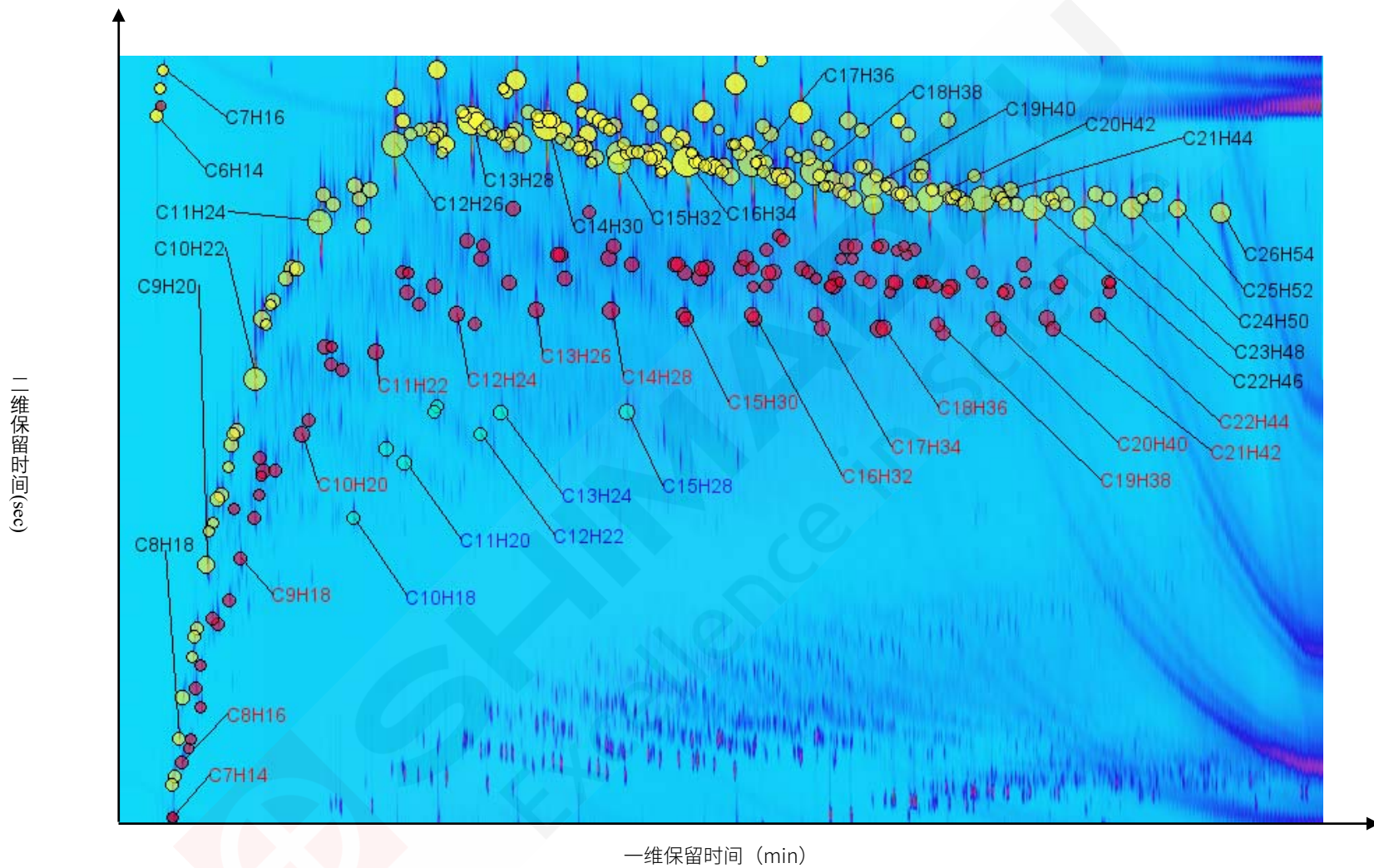


图 4. 烷烃、烯烃和环烷烃类化合物的分布
(黄色 Blob 为饱和烷烃、红色 Blob 为不饱和度为 1 的烃类、蓝色 Blob 为不饱和度为 2 的烃类)

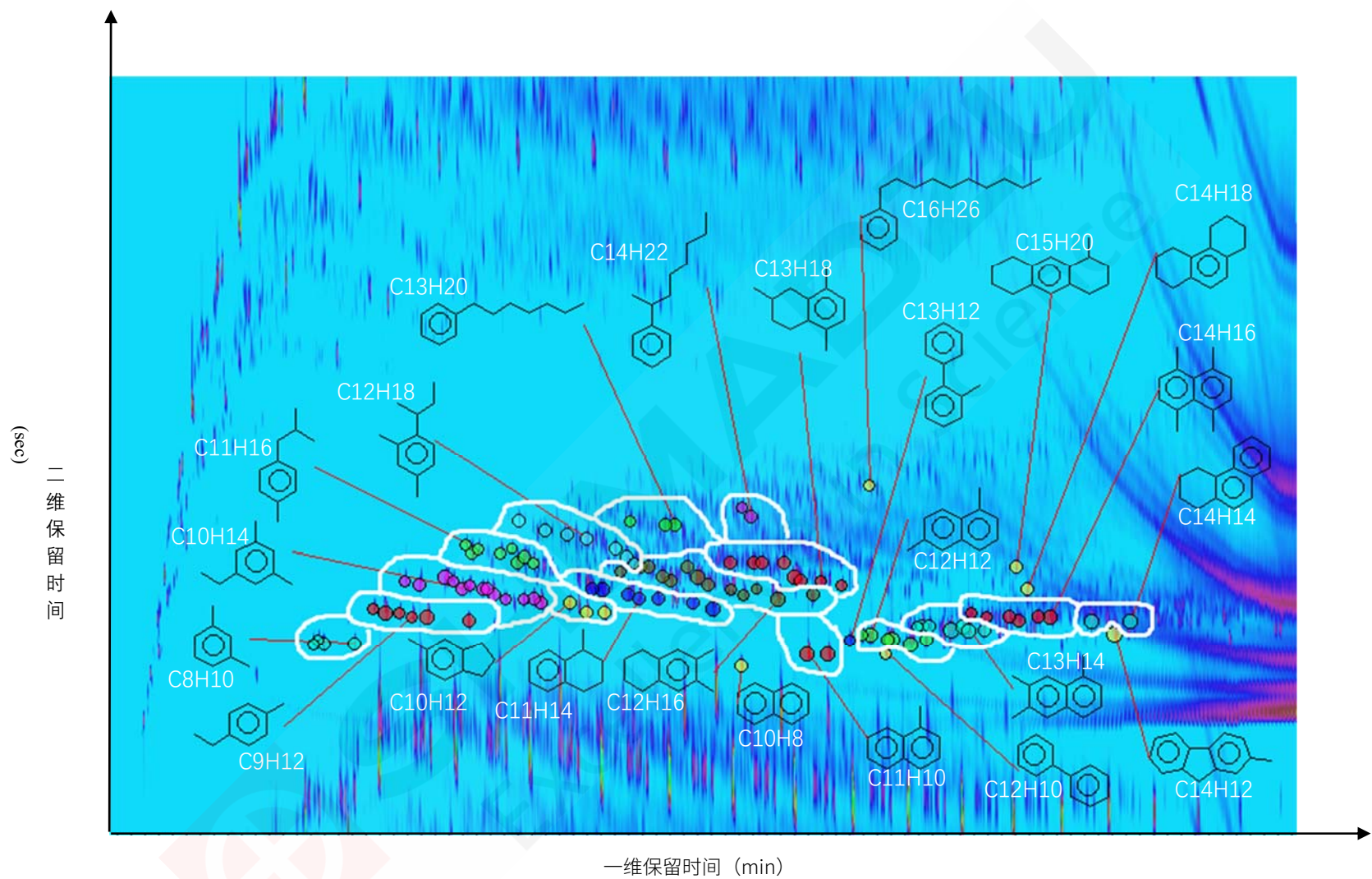


图 5. 芳香烃类化合物的分布
(同一白色实线内的 Blob 为同分异构体)

芳香烃类化合物如图 5 所示，在第二维上同样根据化合物极性的增加，在二维平面从上向下排列为一环芳烃、二环芳烃。

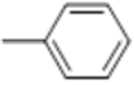
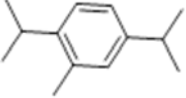
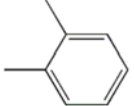
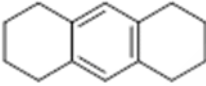
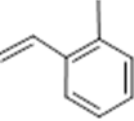
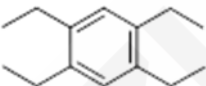
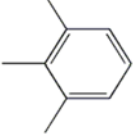
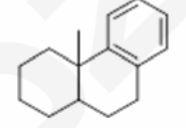
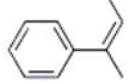
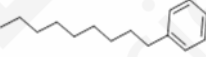
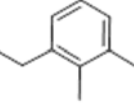
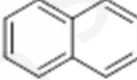
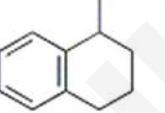
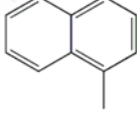
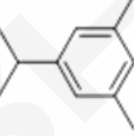
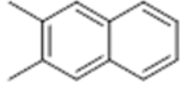
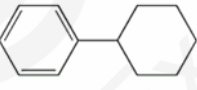
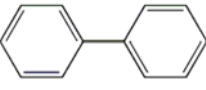

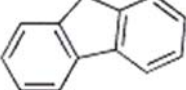
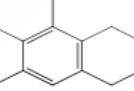
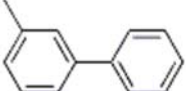
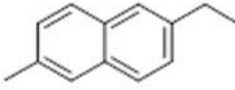

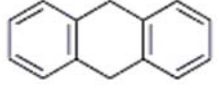
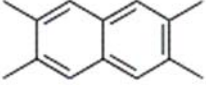
2.2 定性结果汇总

采集所得的 GC×GC 数据，经 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，（正向检索）相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 432 种，结果见表 1 和表 2。

表 1. 烷烃、烯烃和环烷烃类化合物的检出数

| 不饱和度 | $\Omega=0$ | $\Omega=1$ | $\Omega=2$ |
|------|------------|------------|------------|
| C6 | 1 | 1 | 0 |
| C7 | 2 | 1 | 0 |
| C8 | 4 | 4 | 0 |
| C9 | 5 | 6 | 0 |
| C10 | 10 | 5 | 1 |
| C11 | 8 | 7 | 2 |
| C12 | 7 | 5 | 2 |
| C13 | 6 | 14 | 2 |
| C14 | 16 | 3 | 3 |
| C15 | 25 | 3 | 0 |
| C16 | 17 | 4 | 1 |
| C17 | 19 | 3 | 0 |
| C18 | 18 | 7 | 0 |
| C19 | 20 | 9 | 0 |
| C20 | 18 | 10 | 0 |
| C21 | 11 | 6 | 0 |
| C22 | 7 | 4 | 0 |
| C23 | 7 | 2 | 0 |
| C24 | 4 | 3 | 0 |
| C25 | 4 | 0 | 0 |
| C26 | 1 | 0 | 0 |

表 2. 芳香烃化合物的检出数

| No. | 分子式 | 基本结构 | 检出数 | No. | 分子式 | 基本结构 | 检出数 |
|-----|---------------------------------|---|-----|-----|---------------------------------|---|-----|
| 1 | C ₇ H ₈ |  | 1 | 14 | C ₁₃ H ₂₀ |  | 3 |
| 2 | C ₈ H ₁₀ |  | 4 | 15 | C ₁₄ H ₁₈ |  | 1 |
| 3 | C ₉ H ₁₀ |  | 1 | 16 | C ₁₄ H ₂₂ |  | 2 |
| 4 | C ₉ H ₁₂ |  | 6 | 17 | C ₁₅ H ₂₀ |  | 1 |
| 5 | C ₁₀ H ₁₂ |  | 4 | 18 | C ₁₅ H ₂₄ |  | 1 |
| 6 | C ₁₀ H ₁₄ |  | 16 | 19 | C ₁₀ H ₈ |  | 1 |
| 7 | C ₁₁ H ₁₄ |  | 12 | 20 | C ₁₁ H ₁₀ |  | 2 |
| 8 | C ₁₁ H ₁₆ |  | 15 | 21 | C ₁₂ H ₁₂ |  | 7 |
| 9 | C ₁₂ H ₁₆ |  | 20 | 22 | C ₁₂ H ₁₀ |  | 1 |
| 10 | C ₁₂ H ₁₈ |  | 7 | 23 | C ₁₃ H ₁₀ |  | 1 |
| 11 | C ₁₃ H ₁₈ |  | 12 | 24 | C ₁₃ H ₁₂ |  | 5 |
| 12 | C ₁₃ H ₁₄ |  | 11 | 25 | C ₁₄ H ₁₄ |  | 5 |
| 13 | C ₁₄ H ₁₂ |  | 2 | 26 | C ₁₄ H ₁₆ |  | 11 |

3 结论

用常规的 GCMS 对柴油这种复杂样品进行定性分析, 会使得大多数化合物在一维柱上分离较差, 同时对于结构相近的化合物, 因出峰时间接近, 色谱峰重叠严重, 无法准确定性, 而全二维 GC×GC-qMS 与常规气相色谱相比, 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点, 而岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100Hz 的采样频率, 保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集, 且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度, 保证了定性结果的准确性。利用 GC×GC-qMS 分析复杂油品可以鉴定出更多的物质, 有利于更全面地分析复杂油品的化学成分。



SHIMADZU
Excellence in Science

全二维 GCxGC-qMS 与 GCxGC-FID 对白油样品分析对比

摘要: 本文分别采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)和全二维气相色谱氢火焰离子检测法 (GCxGC-FID) 对白油样品进行采集, 先利用 MS 数据进行 NIST17 谱库检索并利用全二维的瓦片效应将群峰进行了分类, 然后再根据 MS 分群对气相 FID 数据进行处理。结果表明: 从分析方法来看, 由于 FID 检测器出口压力为大气压, 导致出峰速度变慢, 其调制解调周期需要更长; 从分析结果来看, 由于该油品最大碳数为 C23, 质谱检测器歧视效应不明显, 两者的半定量分析结果差异不明显。

关键词: 全二维 白油 半定量分析 MS FID

传统的石油分析, 主要依靠一维气相、气质对样品进行分析。气质检测器在做定量分析时可以使用提取离子等方式将烷烃、不饱和烯烃环烷烃和芳香烃进行分开定量, 可以降低对气相色谱分离效果的要求。但是气质检测器由于对高质量数的烃类具有质量数歧视效应, 导致相同浓度高质量数的烃类响应较低质量数差异较大, 而气相 FID 检测器的歧视效应较小, 对质量数宽的样品的定量分析更有优势, 所以在石油样品分析时根据样品特性两种检测方法并行。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是 20 世纪 90 年代发展起来的一种分离复杂混合物的全新手段, 它把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器 (或称调制解调器) 以串联方式连接在一起的二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱比普通一维气相色谱具有分辨率更高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点。目前, 全二维气相色谱在石油样品的分析中主要还以分离、定性为主, 因而 GCxGC-qMS 的应用更多, 而 GCxGC-FID 应用较少。

本实验分别采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)和全二维气相色谱氢火焰离子检测法 (GCxGC-FID) 对白油样品进行采集, 先利用 MS 数据进行 NIST17 谱库检索并利用全二维的瓦片效应将群峰进行了分类, 然后再根据 MS 分群对气相 FID 数据进行处理。然后从方法参数设定和半定量结果对两种方法进行了比较分析。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪
GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)
GCMS-QP2010 Ultra (GCxGC-FID)

1.2 仪器分析条件

全二维气相色谱质谱联用 (GC×GC-qMS)

色谱柱一: InertCap Pure Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

色谱柱二: BPX-5 (2.7 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 40 °C (2 min) _ 2 °C/min _ 250 °C (5 min)

进样口温度: 250 °C

调制周期: 8.4 sec

进样方式：分流进样 分流比：30: 1

载气控制模式：恒压，220.8 kPa

离子化方式：EI

离子源温度：230 °C

接口温度：250 °C

全二维气相色谱 ((GCxGC-FID)

色谱柱一：InertCap Pure Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；

色谱柱二：BPX-5 (2.7 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序：40°C (2 min) _ 2°C/min _ 250 °C (5 min)

进样口温度：250 °C

调制周期：10.0 sec

进样量：1 μL

采集频率：33 Hz

溶剂延迟时间：3 min

采集方式：SCAN

质量范围：29~450 amu

进样方式：分流进样 分流比：30: 1

载气控制模式：恒压，321.8 kPa

采样率：4 ms (250 Hz)

滤波常数：4 ms

检测器温度：250 °C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹流量：30 mL/min

2 样品制备

取白油样品 10 μL 加入到 1 mL 正己烷溶液中。置于 1.5mL 进样小瓶里，直接上机分析。

3 结果与讨论

3.1 白油样品出峰谱图

影响 GC×GC 分离的因素主要有温度、固定相和柱参数。通常，全二维色谱柱系统主要有两套：一套是以较长的或者液膜较厚的非极性柱作为第一柱，组分按沸点高低进行分离，以较短的或者液膜较薄的中等极性或极性柱作为第二柱，组分按官能团性质进行分离，结合程序升温，可以实现正交分离，这套色谱柱被称为非极性-极性体系，简称 NP 柱体系（后用此简写）。在油品分析中，NP 体系能够较好的分离不饱和的芳香烃组分，而对饱和烷烃和环烷烃分离效果较差。另一套是以较长的或者液膜较厚的极性柱作为第一柱，组分分布同时受沸点和官能团影响，以较短的或者液膜较薄的非极性或非极性柱作为第二柱，组分按沸点进行分离。这套色谱柱被称为极性-非极性体系，简称 PN 柱体系（后用此简写）。由于白油样品中芳香烃成分相对较少，而烷烃和环烷烃成分较多，所以本文采用了第二套 PN 柱体系进行分离测试。

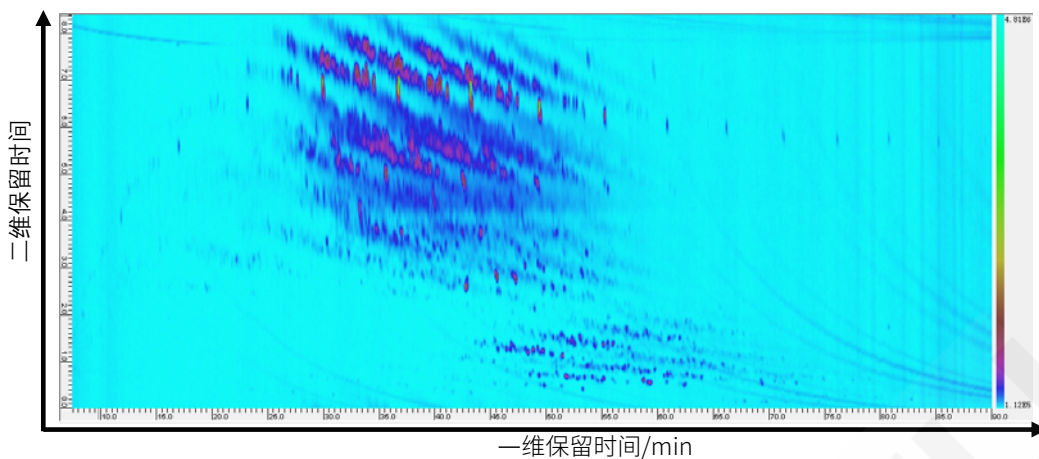


图1. 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

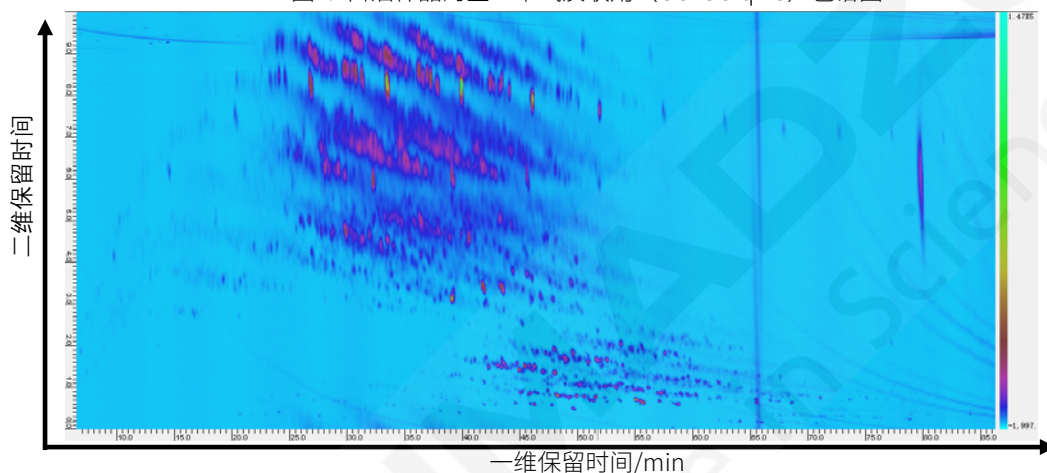


图2. 白油样品的全二维气相 (GCxGC-FID) 色谱图

图 1、图 2 分别为质谱和气相 FID 采集的全二维谱图，从色谱图分布来看，两种检测器对不同化合物的响应比没有明显的差异。

由于我们的载气控制模式用的是恒压模式，气相方法色谱柱出口压力为大气压，而气质方法色谱柱出口压力为真空，所以两者进样口的压力值也做了一个差异化设置，气相方法的进样口压力为 321.8 kPa，气质方法的进样口压力为 220.8 kPa，两者相差 101 kPa (约为一个大气压)，这样保证两种检测方法柱压差基本一致。但是，实际样品检测时发现，气相方法需要将调制解调周期调整至 10 s (气质方法的调制解调周期为 8.4 s) 才能保证二维出峰时间较晚的异构烷烃不会发生穿透现象。

表 1 以正构烷烃作为参照，比较两种方法的出峰时间差异。从表格中可以看出，虽然，我们在柱压差上做了修正，但不论是一维保留时间还是二维保留时间，同一化合物气相方法的出峰时间总是比气质方法的出峰时间要晚。而且一维保留时间，绝对差值在逐渐增大，但是相对差值却在减小。另外，以 C13 出峰时间点为分界线，由于 C10-C13 处在二维谱图的等温线区域 (isothermal hook)，其保留时间差异的变化幅度较大，后续 C13-C23 位于程序升温的平带区域，其保留时间差异的变化幅度减小，趋于稳定。由于二维保留时间本身较短的缘故，这一现象在二维保留时间变化趋势上显得更为明显，甚至从 C18 开始，后续碳数二维保留时间的绝对差值反而缩小了。

表 1. 气相方法和气质方法正构烷烃保留时间差异表

| 化合物名称 | 一维保留时间/ min | | | | 二维保留时间/ sec | | | |
|-------|-------------|-------|-------|--------|-------------|------|-------|--------|
| | FID | MS | 绝对差值* | 相对差值%* | FID | MS | 绝对差值* | 相对差值%* |
| C10 | 11.76 | 9.67 | 2.09 | 9.77 | 4.16 | 4.05 | 0.11 | 1.39 |
| C11 | 16.94 | 14.50 | 2.44 | 7.76 | 6.18 | 5.58 | 0.60 | 5.07 |
| C12 | 23.10 | 20.17 | 2.93 | 6.78 | 7.55 | 6.48 | 1.07 | 7.64 |
| C13 | 29.82 | 26.83 | 2.99 | 5.27 | 8.19 | 6.96 | 1.23 | 8.11 |
| C14 | 36.68 | 33.33 | 3.35 | 4.78 | 8.36 | 6.96 | 1.40 | 9.14 |
| C15 | 43.12 | 39.83 | 3.29 | 3.96 | 8.26 | 6.87 | 1.39 | 9.16 |
| C16 | 49.28 | 46.00 | 3.28 | 3.44 | 7.92 | 6.45 | 1.47 | 10.23 |
| C17 | 55.16 | 51.83 | 3.33 | 3.11 | 7.64 | 6.24 | 1.40 | 10.09 |
| C18 | 60.76 | 57.33 | 3.43 | 2.90 | 7.65 | 6.03 | 1.62 | 11.85 |
| C19 | 66.08 | 62.67 | 3.41 | 2.65 | 7.43 | 5.97 | 1.46 | 10.91 |
| C20 | 71.26 | 67.83 | 3.43 | 2.46 | 7.19 | 5.76 | 1.43 | 11.03 |
| C22 | 80.64 | 77.17 | 3.47 | 2.20 | 7.13 | 5.73 | 1.40 | 10.90 |
| C22 | 76.02 | 72.67 | 3.35 | 2.26 | 7.09 | 5.73 | 1.36 | 10.62 |
| C23 | 85.12 | 81.67 | 3.45 | 2.07 | 6.98 | 5.67 | 1.31 | 10.33 |

*绝对差值=保留时间(FID)—保留时间(MS); 相对差值=绝对差值/【(保留时间(FID)+保留时间(MS))/2】

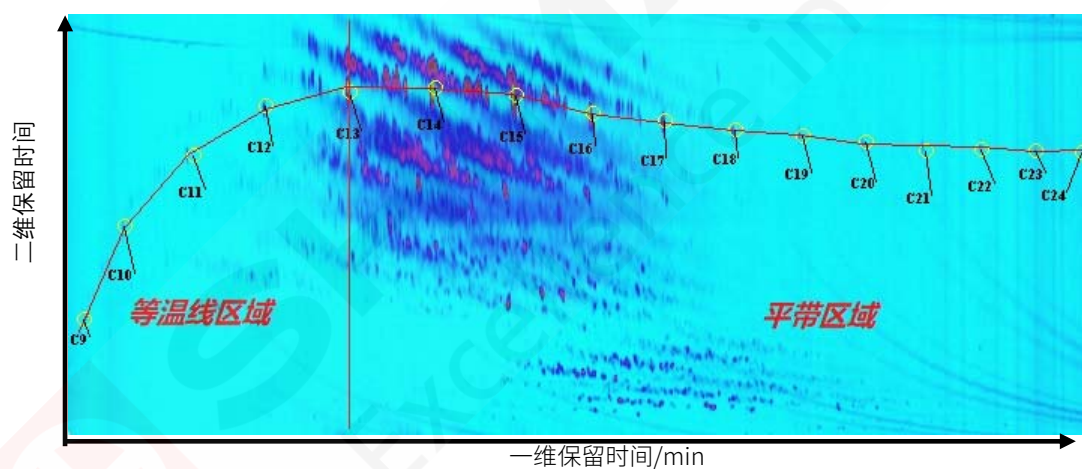


图3. 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

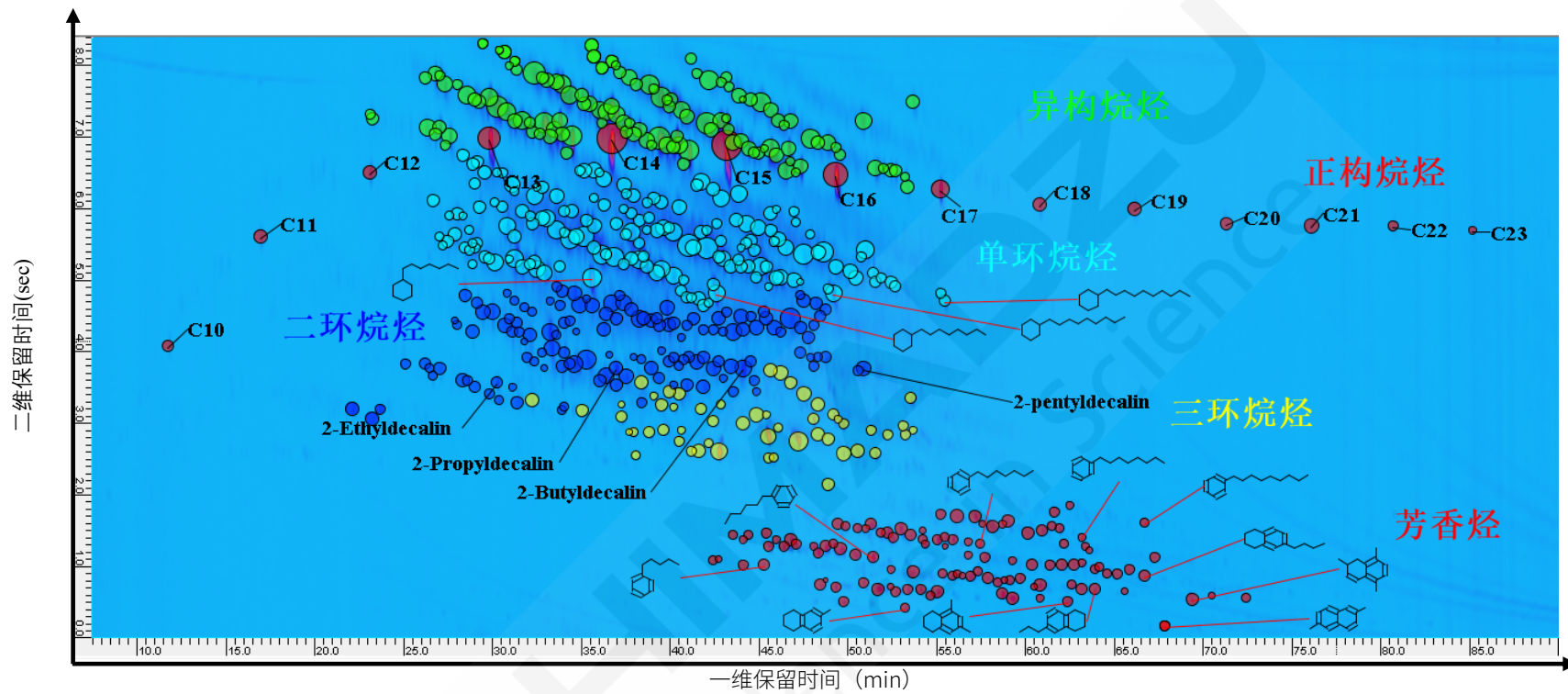


图4. 白油样品烷烃、环烷烃和芳香烃类化合物的分布

以气质测量油品为例，根据二维保留时间差异结合质谱图上特征碎片离子等参数，按照不饱和度从0-7依次递增的方式将各组分在我们全二维实验条件下的分布进行了一个分类。

如图4所示，由于白油样品成分比较复杂，且不同族化合物的极性不同，所以，图4所示的谱图被明显的划分为多个不同的区域，由于第二根色谱柱采用弱极性柱，所以在第二维保留时间越长的物质，其极性越弱，于是在二维平面上极性由低到高依次是链烷烃、环烷烃和芳香烃。而同为环烷烃又分为一个环和多个环的状态，除了二维保留时间上的差异以外，在临界位置还需要结合质谱图的特征碎片进行分辨，比如正构烷烃的特征碎片有 $m/z=57$ ，而一个环的环烷烃的特征碎片是 $m/z=55、83$ ，两个环的环烷烃的特征碎片有 $m/z=55、81$ 等。

接下来我们通过ZOEX公司的GC image软件处理，自动积分后，可以调整积分参数或者手动积分将所需分析的峰进行积分。对目标峰进行定性、定量分析。

3.2 定量结果汇总与比较

采集相同浓度的混合标准正构烷烃样品，所得的GC×GC数据，经GC image软件处理，自动积分后得到不同碳数正构烷烃在质谱上的响应峰体积。首先按照公式1计算不同碳数正构烷烃的峰体积 V_{C_i} 占总体积 $\sum V_{C_i}$ 的百分比，得到不同碳数的烷烃在质谱响应上的差异，作为不同碳数的烃在质谱上的响应因子 C_i 并以这个校正因子 C_i 修正两个油品在全二维气质上的体积 V_{C_i} ，得到校正后的体积 V'_{C_i} 。（注：用此法修正默认相同浓度相同碳数的烷烃、环烷烃和芳香烃在质谱检测器上的响应相同。）然后，用校正后的体积采用体积归一化法得到不同碳数以及不同种类化合物占整个油品的百分含量。表2是两种不同采集方法下不同碳数占整个油品的百分比，。表3是两种方法下不同成分占整个油品的百分比。

$$C_i = V_{C_i} / \sum V_{C_i} \quad (1)$$

$$V'_{C_i} = V_{C_i} / C_i \quad (2)$$

表 2. 白油油品不同碳数分布百分比 (qMS v.s. FID)

| 碳数 | 校正体积百分比 (%) | |
|-----|-------------|-------|
| | qMS | FID |
| C10 | 0.13 | 0.03 |
| C11 | 1.23 | 0.35 |
| C12 | 4.58 | 3.98 |
| C13 | 16.67 | 18.12 |
| C14 | 30.20 | 32.65 |
| C15 | 25.30 | 28.96 |
| C16 | 15.39 | 12.86 |
| C17 | 5.51 | 2.56 |
| C18 | 0.35 | 0.32 |
| C19 | 0.17 | 0.11 |
| C20 | 0.13 | 0.03 |
| C21 | 0.22 | 0.02 |
| C22 | 0.08 | 0.02 |
| C23 | 0.05 | 0.01 |

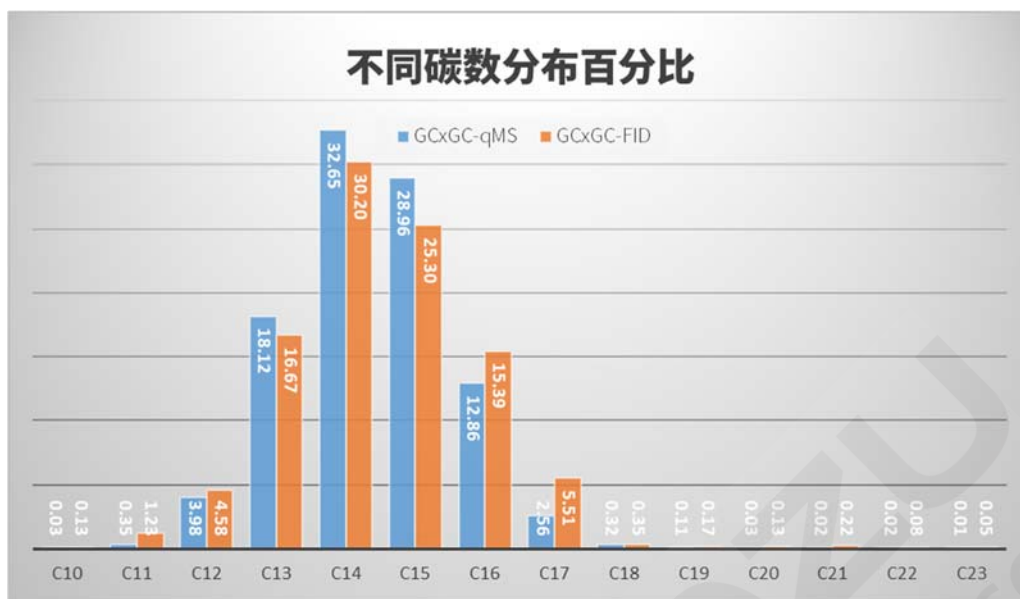


表 3. 白油样品不同成分分布百分比 (qMS v.s. FID)

| 化合物种类 | 不饱和度 | qMS | | FID | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | 校正百分比 | 校正百分比 | 校正百分比 | 校正百分比 |
| 正构烷烃 | 0 | 5.82 | 5.82 | 1.36 | 1.36 |
| 异构烷烃 | | 27.56 | 27.56 | 30.25 | 30.25 |
| 环烷烃 | 1 | 30.84 | | 22.90 | |
| | 2 | 19.30 | 57.10 | 27.90 | 65.22 |
| | 3 | 6.96 | | 14.43 | |
| 单芳香烃 | 4 | 6.11 | | 3.00 | |
| | 5 | 3.08 | 9.43 | 0.16 | 3.17 |
| | 6 | 0.24 | | 0.02 | |
| 双芳环 | 7 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.01 |



从表二和表三的结果来看，虽然两个方法在化合物出峰时间上存在一定的差别，无论是质谱检测器还是FID检测器，两组数据在碳数分布以及组分分布上都没有明显的差异。这个

可能的原因是质谱对油品检测的歧视主要发生在高质量数端，此白油样品最高碳数为C23，从表4不同碳数正构烷烃的在质谱和FID上响应因子来看，两个检测器对此范围内的碳数都没有明显的歧视效应。。而且本文归一化法用不同碳数正构烷烃的响应对其他峰体积进行了归一化校正，减小了由于响应歧视对定量结果的影响。这说明，在碳数低于23的油品分析中质谱检测器在定性上相对于FID检测器有绝对优势，同时其定量结果与FID检测器结果比较也没有明显的劣势。

表 4. 正构烷烃在不同检测器上的响应因子表

| | C10 | C11 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C17 | C18 | C19 | C20 | C21 | C22 | C23 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| qMS | 6.31 | 5.73 | 6.47 | 6.24 | 6.53 | 6.41 | 6.25 | 6.21 | 6.77 | 6.65 | 6.48 | 6.56 | 6.10 | 6.51 |
| FID | 6.09 | 6.18 | 6.42 | 6.48 | 6.59 | 6.54 | 6.50 | 6.50 | 6.38 | 6.21 | 6.09 | 6.02 | 5.95 | 6.20 |

4 结论

全二维气相色谱在石油样品的分析中主要还以分离、定性为主，因而 GCxGC-qMS 的应用更多，而 GCxGC-FID 应用较少。本文通过使用两种方法对同一白油样品进行分析，比较两种方法在方法参数、和数据定量结果之间进行比较。首先，由于不论是一维保留时间还是二维保留时间，同一化合物气相方法的出峰时间总是比气质方法的出峰时间要晚；另外，无论是质谱检测器还是 FID 检测器，两组数据在碳数分布以及组分分布上都没有明显的差异。这说明，在碳数低于 23 的油品分析中质谱检测器在定性上相对于 FID 检测器有绝对优势，同时其定量结果与 FID 检测器结果比较也没有明显的劣势。

常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验

摘要: 利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油的脂肪酸成分, 通过分析, 发现不同品牌同一种类植物油的脂肪酸成分基本一致, 而不同种类植物油的脂肪酸成分差异明显, 从而提供了鉴别不同种类植物油的依据。

关键词: 植物油 脂肪酸 全二维气相色谱-质谱联用法 检验

植物油是人们生活中的常见食品及制皂、制革、生产润滑油时的常用工业品, 和人们的社会生活、生产活动紧密相关, 因此, 也成为某些刑事案件中常见的物证。对遗留在案发现场或附着在犯罪嫌疑人衣服、鞋子、作案工具上的此类物证进行检验, 可推断犯罪嫌疑人的饮食习惯等人身特点, 能够为案件侦查提供线索, 为诉讼提供证据, 具有十分重要的意义。

目前, 有关植物油的检验, 常见酯化衍生后利用气相色谱-质谱法检验其脂肪酸种类, 也有人利用拉曼光谱、红外光谱法研究其光谱特征, 但气相色谱-质谱法只能检测到常见的高含量脂肪酸, 拉曼和红外光谱法则需借助相应的数学算法才能实现不同油脂的区分, 均具有一定的局限性。近年来发展起来的全二维气相色谱-质谱法具有峰容量大、分辨率高、定性分析更准确等特点, 已被用于检验汽煤柴等矿物油成分, 但在植物油中的检验却鲜见报道。本实验利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油中的脂肪酸成分, 并分别比较了不同品牌的同种植物油及不同植物油脂肪酸组成的异同, 为植物油的分类提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器

GC×GC-qMS 全二维气相色谱-质谱仪
(GCMS-QP2010 Ultra + ZOE 全二维调制器)

1.2 分析条件

一维色谱柱: DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

二维色谱柱: BP20 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序: 40 °C (2 min)_30 °C/min_190 °C_2 °C/min
_280 °C (15 min)

进样口温度: 280 °C

进样模式: 分流进样

分流比: 30:1

进样量: 1 μL

离子源温度: 200 °C

色谱质谱接口温度: 280 °C

电离能量: 70 eV

检测器电压: 1.1 kV

质量扫描范围: m/z 71~385

冷气流速 3 L/min

热气流速 370 °C

调制周期 5 s

热喷时间 350 ms

2 样品前处理

先将25%的四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液和无水甲醇按照1:50 (v/v) 配成甲酯化试剂, 然后准确量取20 μL 油脂样品溶于2 mL乙醚溶液, 摇匀, 最后分别量取制好的油脂样品乙醚液和甲酯化试剂各400 μL 于样品瓶中, 振摇, 形成铵盐后进样分析。

3 结果与讨论

3.1 不同品牌同种植物油的检验

3.1.1 花生油的检验

根据 1.2 的实验方法, 对福临门、第一坊、胡姬花、龙大品牌的花生油进行检验, 4 种品牌的花生油样品中检出的脂肪酸成分完全相同, 均含有棕榈酸 (C16:0)、一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸 (C18:2) 的 5 种结构异构体、油酸 (C18:1)、硬脂酸 (C18:0)、花生烯酸 (C20:1)、花生酸 (C20:0)、山芋酸 (C22:0)、二十四烷酸 (C24:0) 等脂肪酸, 并且各脂肪酸的斑点分离效果好, 位置稳定, 含量较高, 可将这些脂肪酸作为识别花生油的特征脂肪酸。图 1 是福临门和第一坊花生油的二维色谱图。



图 1. 不同品牌花生油的二维色谱图

3.1.2 其他植物油的检验

根据 1.2 的实验方法，分别对不同品牌的大豆油、橄榄油、葵花籽油、玉米油、山茶油、调和油等常见植物油进行检验，按照花生油中特征脂肪酸的确定方法，分别比较了不同品牌同种植物油检出的脂肪酸成分，从而确定了各植物油的特征脂肪酸（见表 1）。

表 1. 不同植物油中的特征脂肪酸及其含量（%）

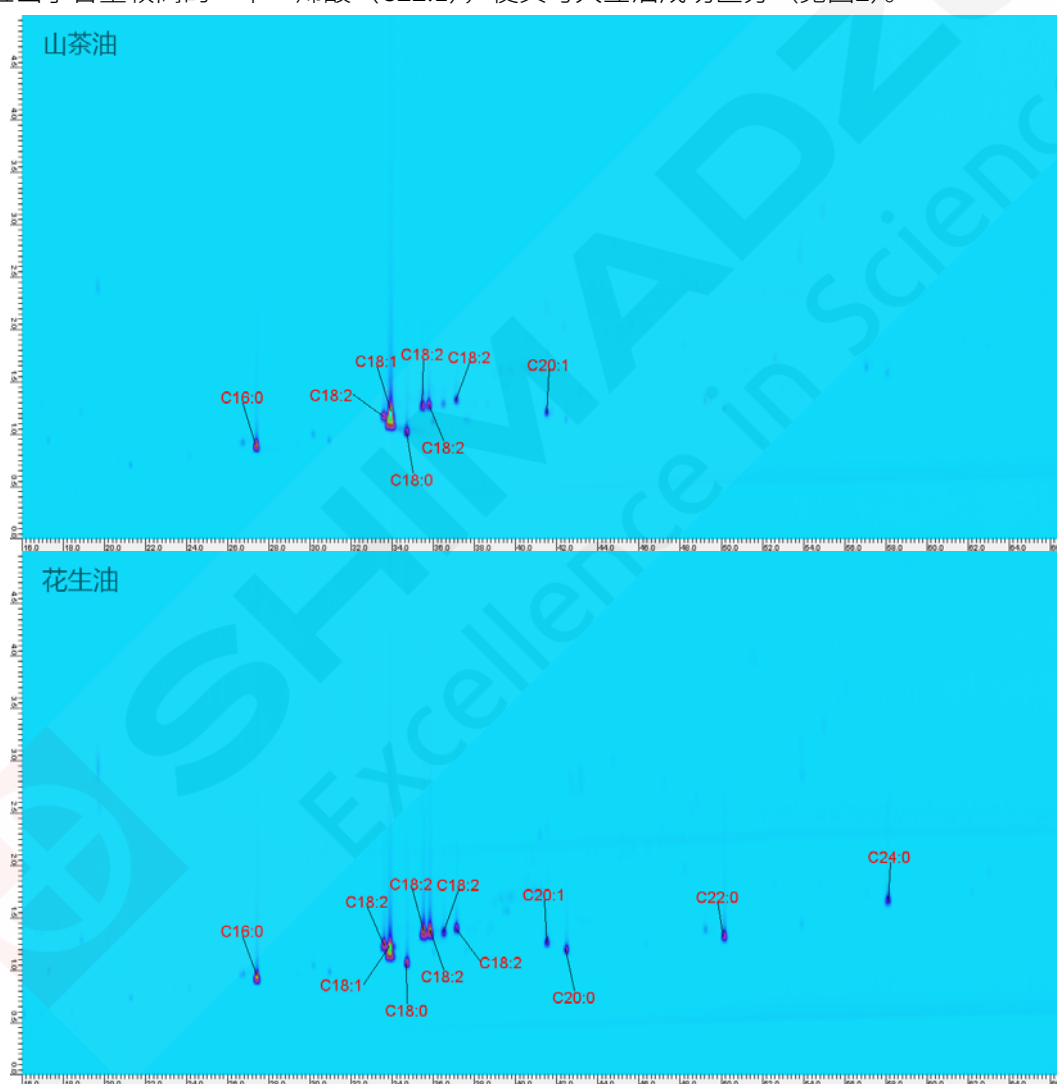
| | 一维保留时间(min) 1st dimensional time(min) | 二维保留时间(min) 2nd dimensional time(min) | 植物油 vegetable oils | | | | | |
|-------|--|--|-----------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| | | | 大豆油 Bean oil | 橄榄油 Olive oil | 葵花籽油 Sunflower oil | 玉米油 Corn oil | 山茶油 Camellia oil | 调和油 Blend oil |
| C16:1 | 26.83 | 0.90 | N.D. | 3.67 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| C16:0 | 27.58 | 0.96 | 9.14 | 13.38 | 8.09 | 10.48 | 11.77 | 7.19 |
| C18:2 | 33.75 | 1.12 | 10.88 | 4.35 | 17.83 | 12.49 | 5.50 | 5.24 |
| C18:1 | 34.00 | 1.18 | 14.93 | 47.85 | 22.43 | 22.90 | 53.08 | 17.89 |
| C18:3 | 34.00 | 1.30 | 5.27 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 6.40 |
| C18:0 | 34.92 | 1.08 | 4.77 | 6.29 | 6.56 | 3.73 | 6.84 | 4.20 |
| C18:3 | 34.92 | 1.32 | 2.88 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 2.65 |
| C18:2 | 35.67 | 1.30 | 17.45 | 3.84 | 13.61 | 16.53 | 7.03 | 9.83 |
| C18:3 | 35.67 | 1.42 | N.D. | 2.46 | N.D. | N.D. | N.D. | 6.04 |
| C18:2 | 36.00 | 1.30 | 15.52 | 5.70 | 15.31 | 16.78 | 6.93 | 12.95 |
| C18:2 | 36.58 | 1.26 | 2.95 | 1.66 | 4.14 | 5.04 | 2.11 | 2.76 |
| C18:2 | 37.25 | 1.28 | 2.68 | 1.98 | 4.29 | 4.04 | 3.85 | 2.29 |
| C18:3 | 39.17 | 1.54 | 1.18 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.28 |
| C18:3 | 39.33 | 1.56 | 1.10 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.09 |
| C18:3 | 40.00 | 1.58 | 1.28 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 2.46 |
| C18:3 | 40.58 | 1.60 | 2.40 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 3.05 |
| C18:3 | 40.92 | 1.60 | 1.08 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.49 |
| C20:1 | 41.67 | 1.20 | 1.19 | 1.95 | 1.28 | 2.16 | 2.89 | 2.98 |
| C20:0 | 42.58 | 1.12 | 2.00 | 2.82 | 1.62 | 2.64 | N.D. | 2.67 |
| C22:1 | 50.08 | 1.30 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 2.98 |
| C22:0 | 50.25 | 1.24 | 1.75 | N.D. | 2.93 | 1.65 | N.D. | 2.25 |
| C24:1 | 57.08 | 1.72 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.94 |
| C24:0 | 58.25 | 1.56 | 1.25 | N.D. | 1.91 | 1.56 | N.D. | 1.37 |
| 角鲨烷 | 62.08 | 1.64 | N.D. | 4.04 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

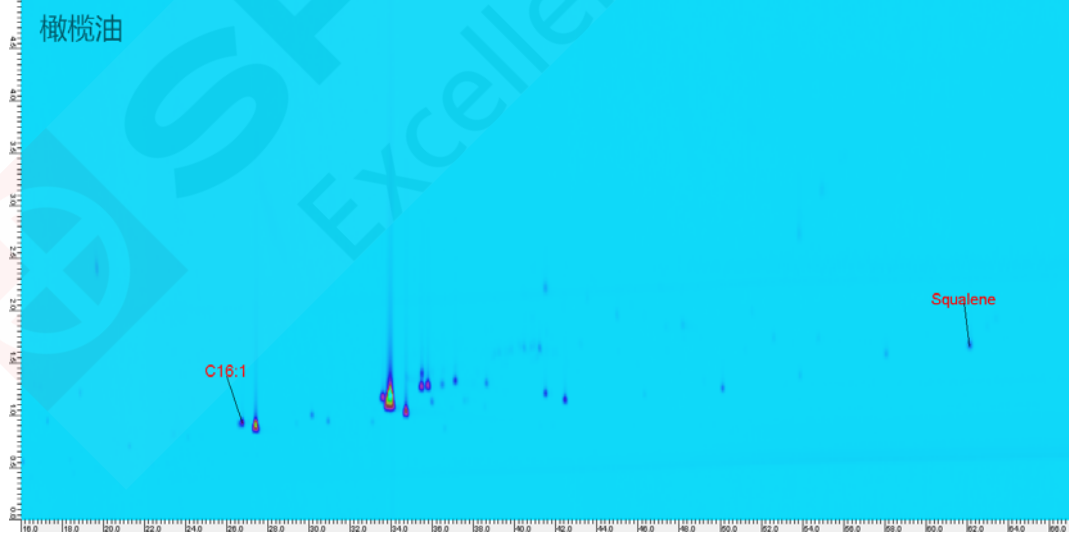
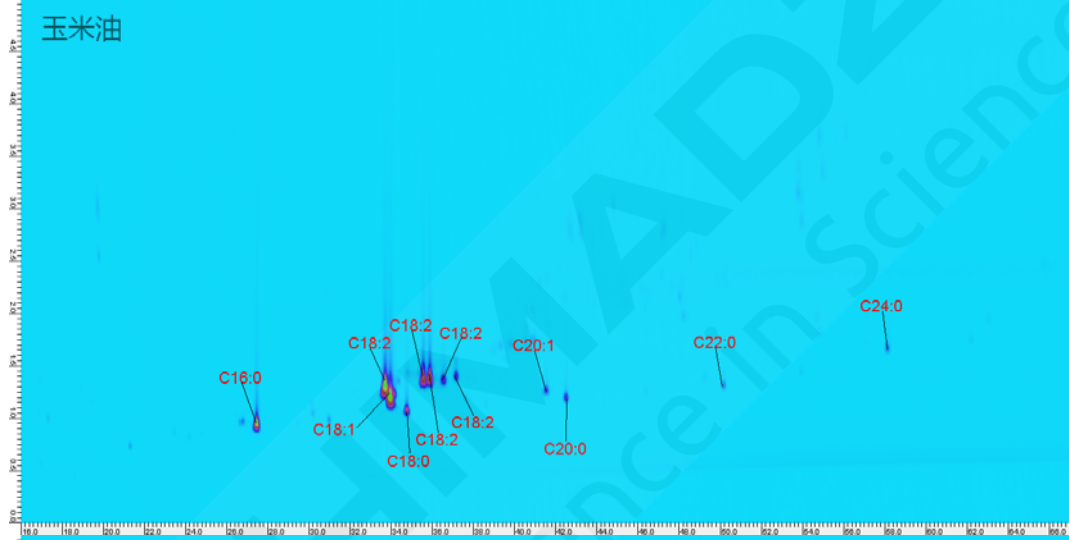
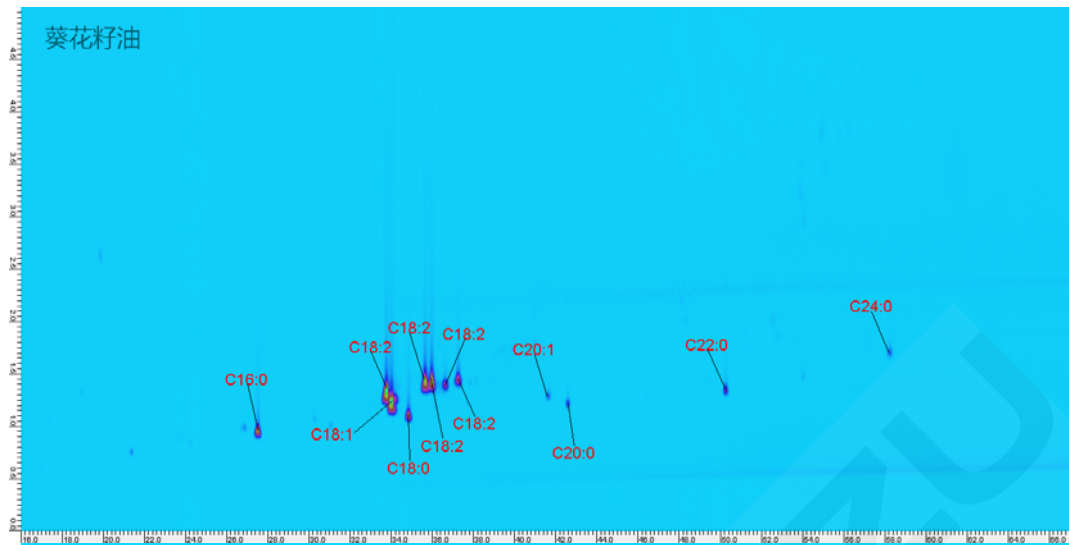
N.D.: 未检出。

3.2 不同植物油中特征脂肪酸的比较

比较3.1中确定的花生油、大豆油、橄榄油、葵花籽油、玉米油、山茶油、调和油等植物油中的脂肪酸成分，发现7种植物油中山茶油的脂肪酸相对简单，仅检出棕榈酸（C16:0）、一维保留时间分别为33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min的5种十八碳二烯酸（C18:2）、油酸（C18:1）、硬脂酸（C18:0）及花生烯酸（C20:1）等8种成分，且这8种脂肪酸在其余6种植物油中均被检出，但其余6种植物油中还检出了多于20个碳原子的

脂肪酸，由此，可将山茶油与其余6种植物油区分。同时，花生油、葵花籽油和玉米油中除检出上述8种脂肪酸外，还检出了花生酸（C20:0）、山芋酸（C22:0）、二十四烷酸（C24:0）等脂肪酸，可与其它植物油加以区分，但三者成分完全一致，无法进一步区分。另外，橄榄油中检出的棕榈油酸（C16:1）和角鲨烷，其它植物油中均未检出，可作为识别橄榄油的依据。最后，大豆油和调和油检出的脂肪酸成分最多，且具有很强的相似性，尤其在一维保留时间39min~41min的时间范围内均连续出现了5个C18:3的结构异构体，形成了独特的二维斑点聚集区，成为大豆油和调和油与其它植物油区分的依据。这主要是由于调和油是由两种以上的精炼油脂按比例调和而成，一般选大豆油为主要原料，因此，二者的脂肪酸种类非常相似。但同时调和油中还会添加其他的动植物油作为原料，所以本实验所研究的调和油中还检出了含量较高的二十二烯酸（C22:1），使其与大豆油成功区分（见图2）。





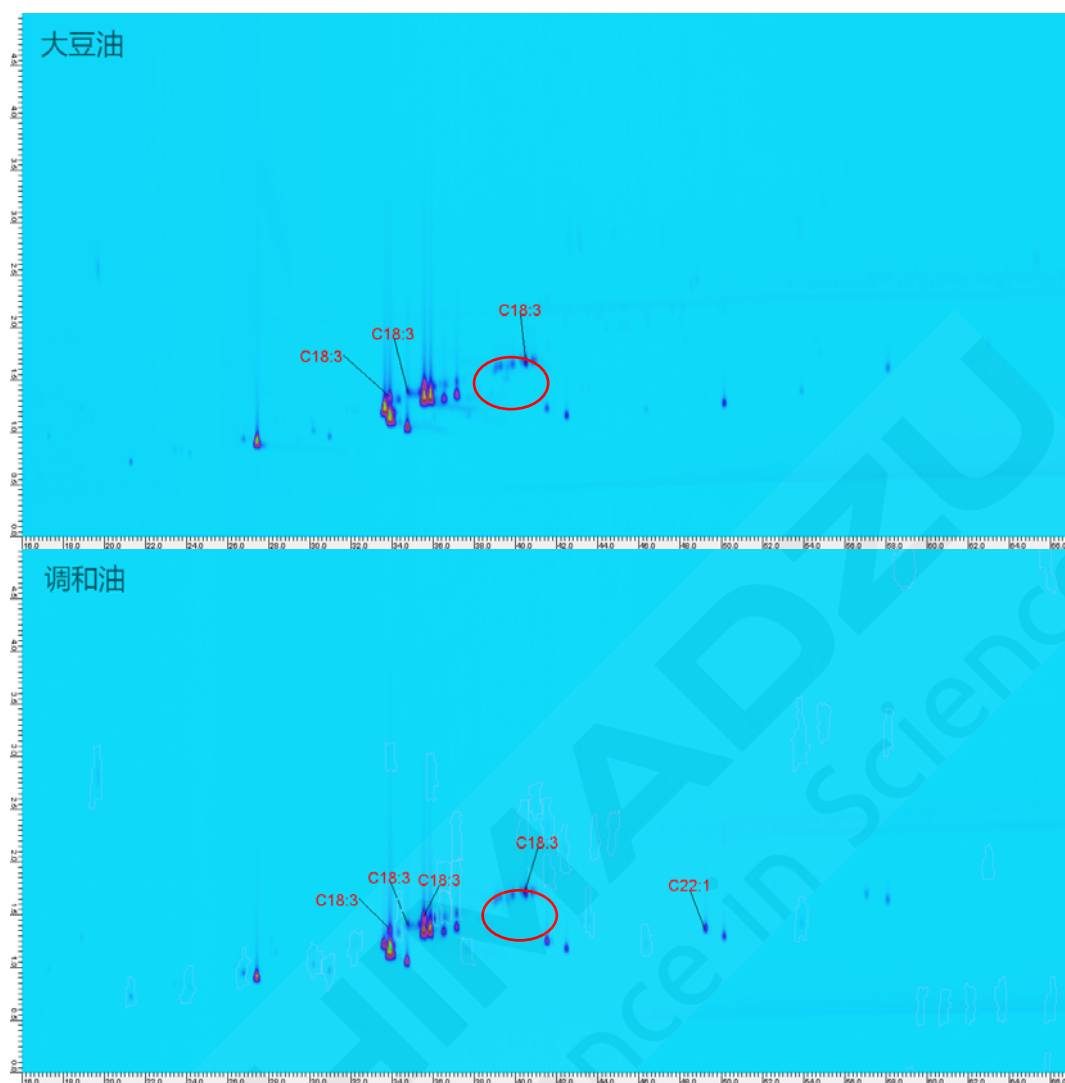


图 2. 不同植物油的二维色谱图

4 结论

利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油的脂肪酸成分，分别比较了不同品牌相同植物油及不同植物油的脂肪酸组成，通过分析，发现不同品牌同一种类植物油的脂肪酸成分基本一致，而不同种类植物油的脂肪酸成分差异明显，从而提供了区分花生油、大豆油、山茶油等不同种类植物油的依据，可为公安实践中植物油的检验鉴定提供依据，为案件侦查提供帮助。

全二维气相色谱-质谱法检验不同动物油中脂肪酸成分

摘要: 通过脂肪酸成分的差异区分不同种类动物油,以四甲基氢氧化铵(TMAH)的甲醇液(体积比 1:50)对动物油样品进行甲酯化衍生,利用全二维气相色谱-质谱法检验不同地区不同种类动物油的脂肪酸成分。结果表明,不同地区同一种类动物油的脂肪酸成分基本一致,不同种类动物油的脂肪酸成分差异明显,从而可对不同动物油进行区分。

关键词: 全二维气相色谱-质谱联用法 脂肪酸检验 动物油区分

全二维气相色谱(GC×GC)是近年来发展起来的一种分析复杂混合物的多维色谱技术,其能够使待测样品实现真正的正交分离,具有峰容量大、分辨率高、定性分析更准确、能够实现族分离等特点,与质谱联用,已被广泛应用于气煤柴等矿物油成分的检验中,而对动物油中脂肪酸成分的检验却鲜有报道。

猪油、牛油、羊油等动物油是人们日常生活中常见的食材,也是凶杀、纵火等刑事案件中常见的物证种类,对其进行检验,可推断遗留者的职业、民族、饮食习惯等人身特点,进而帮助侦查人员判断案件性质、明确侦查方向、缩小侦查范围,具有十分重要的现实意义。

动物油的主要成分为各种高级脂肪酸甘油酯(甘油三酯),常温下多呈固态,不溶于水,易溶于乙醚、氯仿等有机溶剂。动物油中的脂肪酸组成与油脂种类紧密相关,根据脂肪酸组成可鉴别不同种类动物油。目前,有关动物油的检验报道,常见的有气相色谱-质谱法、拉曼光谱法、红外光谱法等,但这些方法多用来检测动物油中常见的高含量脂肪酸,且拉曼光谱对动植物油进行检验时易出现荧光干扰,影响检测结果,不利用动物油的进一步鉴别和区分。本实验利用全二维气相色谱-质谱法检验了动物油中的脂肪酸成分,分别比较了不同地区同种动物油的脂肪酸组成,提取了其特征组分,并进一步比较了不同动物油的脂肪酸组成,根据脂肪酸成分的不同实现了动物油的初步分类。

1. 实验部分

1.1 仪器

GC×GC-qMS 全二维气相色谱-质谱仪
(GCMS-QP2010 Ultra + ZOEX 全二维调制器)

1.2 分析条件

一维色谱柱: DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

二维色谱柱: BP20 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序: 40 °C (2 min)_30 °C/min_190 °C_2 °C/min
_280 °C (15 min)

进样口温度: 280 °C

进样模式: 分流进样

分流比: 30:1

进样量: 1 μL

离子源温度: 200 °C

色谱质谱接口温度: 280 °C

电离能量: 70 eV

检测器电压: 1.1 kV

质量扫描范围: m/z71~385

冷气流量: 3 L/min

热气温度：370 °C

调制周期：5 s

热喷时间：350 ms

2 样品前处理

先将25%的四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液和无水甲醇按照1:50 (v/v) 配成甲酯化试剂，然后准确量取20 μL 油脂样品溶于2 mL乙醚溶液，摇匀，最后分别量取制好的油脂样品乙醚液和甲酯化试剂各400 μL 于样品瓶中，振摇，形成铵盐后进样分析。

3 结果与讨论

3.1 不同地区同种动物油的检验

3.1.1 猪油的检验

根据 1.2 的实验方法，对北京、河南开封、黑龙江宾西、江苏徐州、山东济南等地提取的猪油进行检验，其二维色谱图如图 1 所示。

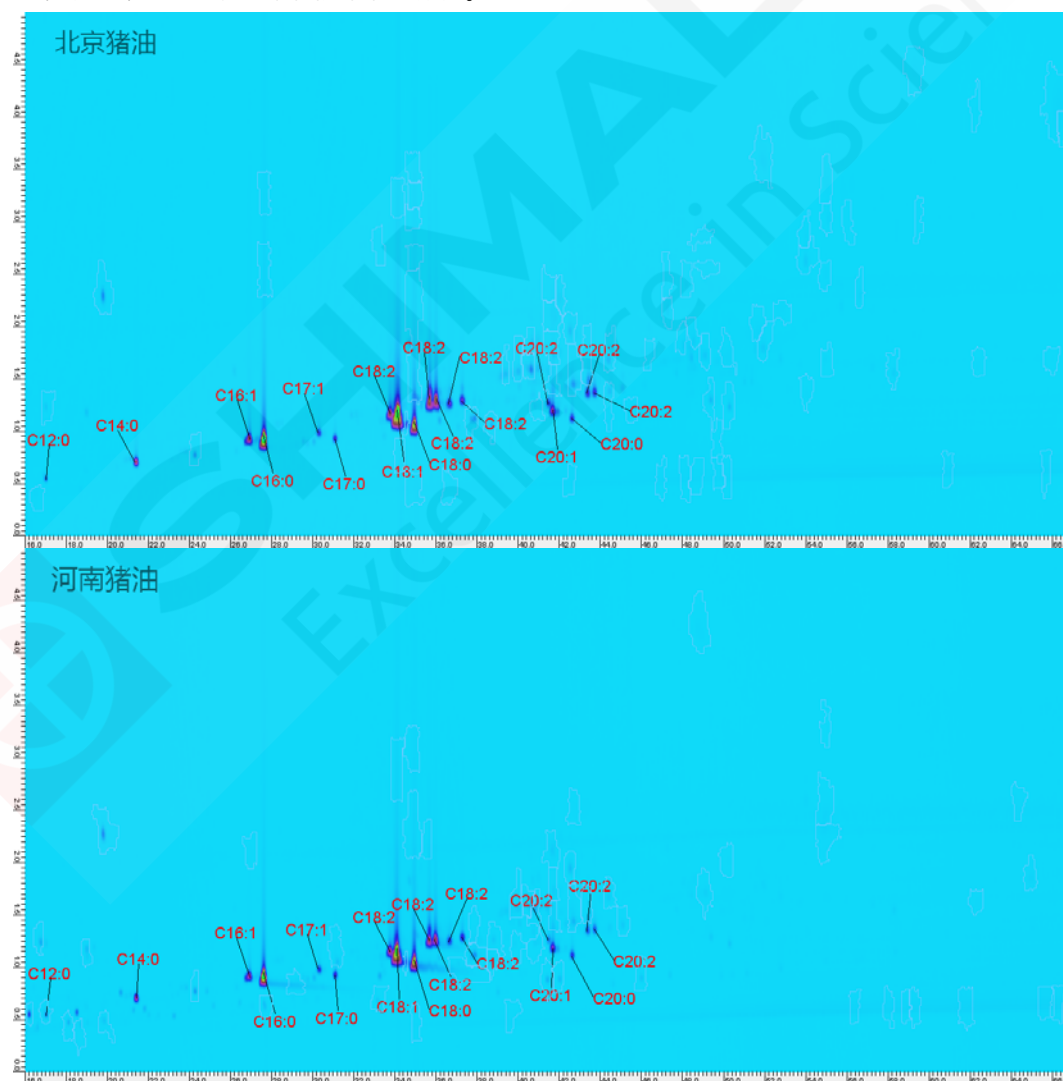




图 1. 不同地区猪油的二维色谱图

由图 1 可知，不同地区的猪油样品中均检出了月桂酸（C12:0）、肉豆蔻酸（C14:0）、棕榈油酸（C16:1）、棕榈酸（C16:0）、十七烯酸（C17:1）、十七烷酸（C17:0），一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸（C18:2）的 5 种结构异构体，油酸（C18:1）、硬脂酸（C18:0）、花生烯酸（C20:1）、花

生酸 (C20:0)，一维保留时间分别为 41.42 min、43.33 min、43.67 min 的二十碳二烯酸的 3 种结构异构体等脂肪酸成分，且各脂肪酸甲酯的斑点位置稳定，含量接近，可作为猪油的特征脂肪酸。

3.1.2 牛油的检验

根据 1.2 的实验方法，对不同地区的牛油进行检验，并比较了检出的脂肪酸成分，在不同地区的牛油样品中共检出 25 种脂肪酸，其中十二烷酸、12 甲基十三烷酸只在部分牛油样品中检出，而其余 23 种脂肪酸在所有样品中均被检出，因此，确定牛油共有的 23 种脂肪酸作为其特征脂肪酸成分，如下表 1 所示。

表 1. 牛油中检出的脂肪酸成分

| | 一维保留时间 | 二维保留时间 | 不同地区的牛油 | | | |
|-----------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|
| | | | 北京 | 河南 | 黑龙江 | 湖北 |
| C14:1 | 21.08 | 0.72 | 1.61 | 0.97 | 0.81 | 1.14 |
| C14:0 | 21.33 | 0.70 | 4.06 | 3.30 | 3.24 | 5.70 |
| 13 甲基十四烷酸 | 23.08 | 0.70 | 0.79 | 0.94 | 0.94 | 1.39 |
| 12 甲基十四烷酸 | 23.33 | 0.72 | 0.95 | 1.32 | 0.92 | 1.64 |
| C15:0 | 24.25 | 0.76 | 1.60 | 1.56 | 1.25 | 2.38 |
| 14 甲基十五烷酸 | 26.25 | 0.80 | 0.88 | 1.23 | 1.33 | 1.44 |
| C16:1 | 26.92 | 0.92 | 4.79 | 3.60 | 4.44 | 5.50 |
| C16:0 | 27.58 | 0.96 | 16.03 | 13.63 | 13.19 | 15.51 |
| 15 甲基十六烷酸 | 29.75 | 0.88 | 1.25 | 1.26 | 1.40 | 1.43 |
| 14 甲基十六烷酸 | 30.08 | 0.90 | 1.99 | 2.36 | 2.26 | 2.03 |
| C17:1 | 30.25 | 0.78 | 2.34 | 1.35 | 1.98 | 1.99 |
| C17:0 | 31.08 | 0.92 | 2.61 | 3.10 | 2.89 | 3.63 |
| 16 甲基十七烷酸 | 33.42 | 0.92 | 0.75 | - | 1.30 | 1.32 |
| C18:2 | 33.75 | 1.12 | 2.16 | 1.69 | 2.18 | 1.83 |
| C18:1 | 34.08 | 1.18 | 32.57 | 28.28 | 29.85 | 25.51 |
| C18:0 | 34.92 | 1.08 | 12.92 | 20.62 | 19.34 | 14.74 |
| C18:2 | 35.67 | 1.30 | 3.58 | 3.51 | 3.45 | 2.83 |
| C18:2 | 36.00 | 1.30 | 2.64 | 2.99 | 2.73 | 2.02 |
| C18:2 | 37.25 | 1.28 | 1.57 | 3.31 | 0.92 | 0.89 |
| C19:1 | 37.67 | 1.08 | 1.10 | 0.92 | 1.34 | 1.80 |
| C19:0 | 38.67 | 1.02 | 0.86 | 1.26 | 0.72 | 1.07 |
| C20:1 | 41.67 | 1.20 | 1.43 | 1.56 | 1.96 | 1.33 |
| C20:0 | 42.58 | 1.12 | 0.92 | 1.17 | 1.02 | 0.86 |

3.1.3 羊油的检验

按照猪油中脂肪酸成分的提取方法，对不同地区羊油中检出的脂肪酸进行了比较，确定肉蔻豆 (C14:0)，13 甲基十四烷酸，12 甲基十四烷酸、十五烷酸，14 甲基十五烷酸，棕榈油酸 (C16:1)，棕榈酸 (C16:0)，十七烯酸 (C17:1)，十七烷酸 (C17:0)，16 甲基十七烷酸，一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸 (C18:2) 的 5 种结构异构体，油酸 (C18:1)，硬脂酸 (C18:0)，花生烯酸 (C20:1)，花生酸 (C20:0) 为羊油的特征脂肪酸。

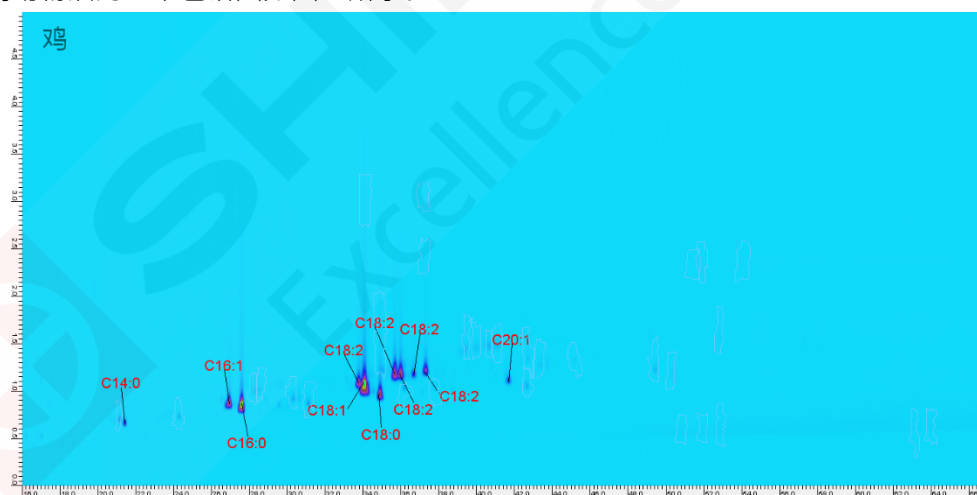
3.1.4 鸡油的检验

按照猪油中特征脂肪酸的确定方法，比较不同地区鸡油中检出的 19 种脂肪酸，确定肉豆蔻酸 (C14:0)、棕榈油酸 (C16:1)、棕榈酸 (C16:0)，一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸 (C18:2) 的 5 种结构异构体，油酸 (C18:1)、硬脂酸 (C18:0) 及花生烯酸 (C20:1) 为鸡油的特征脂肪酸成分。

3.2 不同动物油中特征脂肪酸的比较

对 3.1 中确定的不同动物油的特征脂肪酸进行比较，发现 4 种动物油中，鸡油的脂肪酸相对简单，仅检出 11 种成分，而牛油的脂肪酸种类最多，达 23 种。同时鸡油检出的肉豆蔻酸 (C14:0)，棕榈油酸 (C16:1)，棕榈酸 (C16:0)，一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、37.25 min 的 4 种十八碳二烯酸 (C18:2)，油酸

(C18:1)，硬脂酸 (C18:0) 及花生烯酸 (C20:1) 等脂肪酸成分在其他 3 种动物油中均被检出，为 4 种动物油的共有脂肪酸，不能作为区分不同动物油的依据。但牛油、羊油中检出的十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸的甲基异构体，在猪油、鸡油中并未检出，可作为区分牛油、羊油和猪油、鸡油的依据。同时，在猪油中检出的二十碳二烯酸的 3 种结构异构体在其他 3 种动物油中也并未被检出，由此又可将猪油加以区分，最后，牛、羊油中的特征脂肪酸成分种类虽然不同，但牛油中的 C14:1、C19:1、C19:0 含量较低，不足以将其作为两者区分的依据。由此，牛油、羊油单纯依靠检出的脂肪酸成分无法将其有效区分。综上，根据脂肪酸成分的不同，4 种动物油可被初步分为鸡油、猪油和牛羊油 3 类。不同动物油的二维色谱图如图 2 所示。



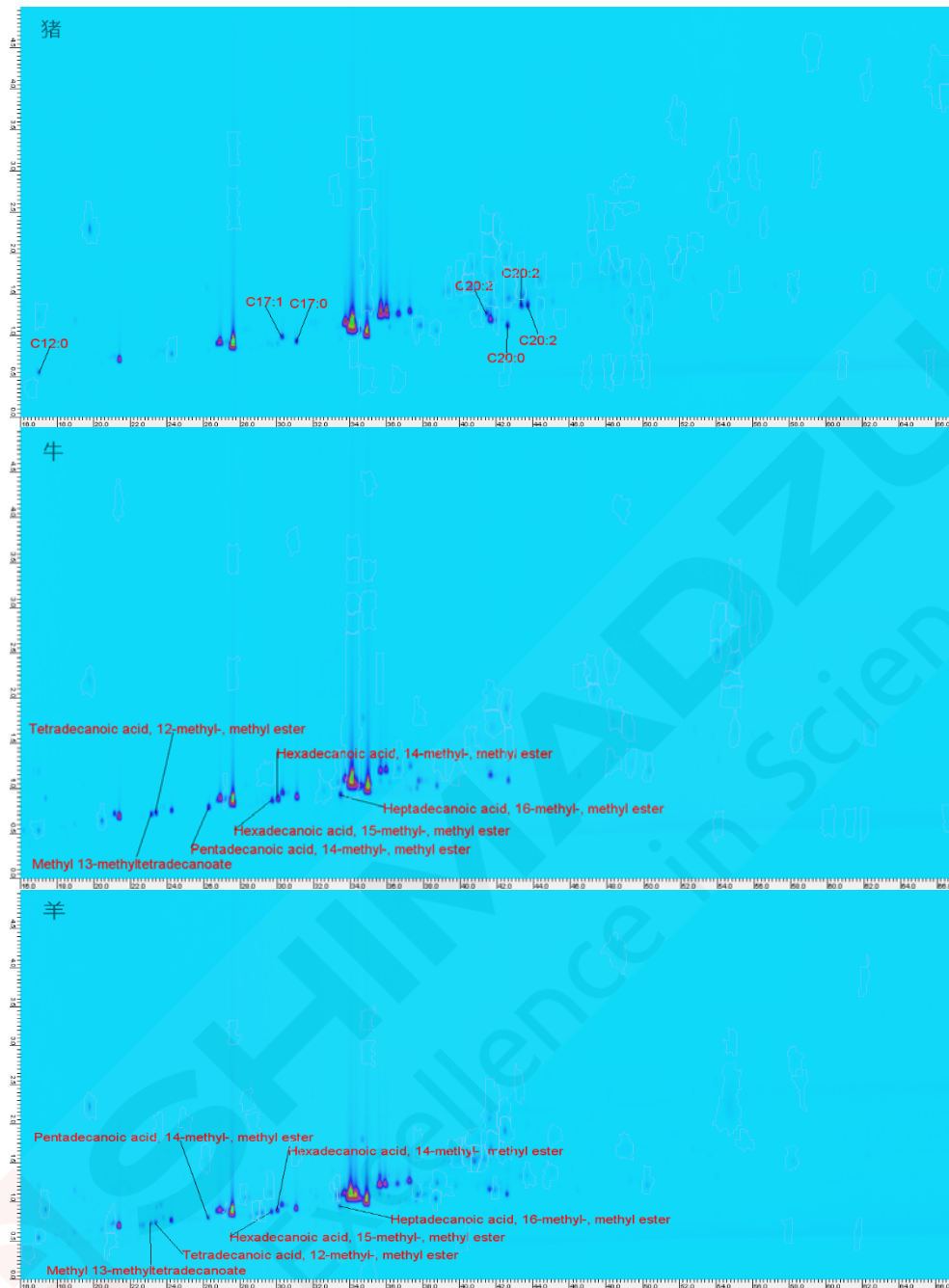


图 2. 不同动物油的二维色谱图

4 结论

利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同地区不同种类动物油的脂肪酸成分，分别比较了不同地区相同动物油的脂肪酸组成，通过分析，发现不同地区同一种类动物油的脂肪酸成分基本一致，而不同种类动物油的脂肪酸成分差异明显，从而提供了区分猪油、牛羊油、鸡油等不同种类动物油的依据，可应用于公安实践中动物油的检验鉴定，为案件侦查提供帮助。

LCMS-Q-TOF 快速检测 17 种有机炸药

摘要：本文建立了超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱测定涉爆案件中 17 种有机炸药 (TNT、RDX、HMX、PETN、CE、2-Am-DNT、4-Am-DNT、PYX、2-HADNT、4-HADNT、1,2-DNG、1,3-DNG、3,5-DNA、R-SALT、4-NDPA、NTO、4,4'-DNDPA) 的快定性定量方法。本研究将有机炸药爆炸残留物或原药经有机溶剂直接溶解，用 PLD+净化柱或有机微孔过滤膜净化提取，提取液采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱进行定性定量检测。结果表明 17 种有机炸药的检出限在 0.1~10 ng/mL 之间，所有目标物在其相应的浓度范围内线性关系良好，日内相对标准偏差(RSD)为 1.6%~5.3%(n=6) 日间相对标准偏差 (RSD)为 17%~8.5% (n=24)。应用本方法可同时准确快速、高效地对涉爆案件中的 17 种有机炸药进行定性定量分析。

关键词：微量物证 有机炸药 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱 涉爆案件

各种有机炸药已经被越来越广泛地应用于军事民用爆破等行业中，由于其体积小、破坏作用大的特点，也常被不法分子所利用进行犯罪活动。对涉爆案件现场残留的痕量有机炸药成分进行准确检验已成为侦破案件的重要手段之一。以往对有机炸药残留物的检验，多采用GC-MS法、GC-MS/MS法、LC-MS法等。但有机炸药爆炸反应较完全，爆炸残留物较少，且爆炸带来的高温和燃烧对残留物造成进一步破坏，对检验仪器灵敏度要求高；另一方面，来自土壤、生物检材等爆炸残留物载体中的基质干扰复杂，对检验选择性要求高，以上方法不能很好地满足痕量有机炸药检验的要求。

本文基于超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱的高选择性、高质量精度、高灵敏度高扫描速率和宽线性范围等特点，建立了17种有机炸药快速定性定量方法，可满足涉爆案件中17种有机炸药的检验需求。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

| | | | |
|-------|------------------|-------|-------------------------|
| 系统控制器 | : CBM-20A | 脱气机 | : DGU-20A 5R |
| 输液泵 | : LC-20AD XR x 2 | 自动进样器 | : SIL-20AXR |
| 柱温箱 | : CTO-20A | 色谱工作站 | : LabSolutions Ver 5.96 |

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱 : Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μ m, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N:227-32015-03)

流动相 : A-0.05mM 氯化铵水溶液; B-乙腈溶液

进样体积 : 5 μ L 柱温 : 40°C

流速 : 0.3 mL/min 洗针液 : 甲醇/水=1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B相起始浓度为10%，时间程序如表1所示。

表1. 梯度洗脱时间程序

| 时间(min) | 单元 | 处理命令 | 值 |
|---------|-----|--------|----|
| 0.50 | 泵 | B Conc | 10 |
| 8.50 | 泵 | B Conc | 90 |
| 9.50 | 泵 | B Conc | 90 |
| 10.00 | 泵 | B Conc | 10 |
| 13.00 | 控制器 | STOP | |

质谱条件

离子化模式：ESI(-) 加热模块温度：500 °C
 加热气流速：空气 10.0 L/min 接口温度：300 °C
 雾化气流速：氮气 3.0 L/min D L 温度：150 °C
 干燥气流速：氮气 10.0 L/min 接口电压：-4 kV
 扫描模式：MS¹ SCAN (m/z 40-800)、MS² DDA (m/z 40-800)

表2. 17种有机炸药的相关信息

| 序号 | 中文名称 | 英文简称 | CAS号 | 分子式 | 精确分子量 |
|----|-----------------|------------|------------|--|-----------|
| 1 | 奥克托今 | HMX | 2691-41-0 | C ₄ H ₈ N ₈ O ₈ | 296.04651 |
| 2 | 黑索今 | RDX | 121-82-4 | C ₃ H ₆ N ₆ O ₆ | 222.03488 |
| 3 | 特屈儿 | CE | 479-45-8 | C ₇ H ₅ N ₅ O ₈ | 287.01381 |
| 4 | 梯恩梯 | TNT | 118-96-7 | C ₇ H ₅ N ₃ O ₆ | 227.01783 |
| 5 | 2-氨基-4,6-二硝基甲苯 | 2-Am-DNT | 35572-78-2 | C ₇ H ₇ N ₃ O ₄ | 197.04366 |
| 6 | 4-氨基-2,6-二硝基甲苯 | 4-Am-DNT | 19406-51-0 | C ₇ H ₇ N ₃ O ₄ | 197.04366 |
| 7 | 季戊四醇四硝酸酯 | PETN | 78-11-5 | C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂ | 316.01387 |
| 8 | 二苦氨基二硝基吡啶 | PYX | 38082-89-2 | C ₁₇ H ₇ N ₁₁ O ₁₆ | 621.00722 |
| 9 | 2-羟基胺-4,6-二硝基甲苯 | 2-HADNT | 59283-76-0 | C ₇ H ₇ N ₃ O ₅ | 213.03857 |
| 10 | 4-羟基胺-2,6-二硝基甲苯 | 4-HADNT | 59283-75-9 | C ₇ H ₇ N ₃ O ₅ | 213.03857 |
| 11 | 1,2-二硝酸甘油 | 1,2-DNG | 621-65-8 | C ₃ H ₆ N ₂ O ₇ | 182.01750 |
| 12 | 1,3-二硝酸甘油 | 1,3-DNG | 623-87-0 | C ₃ H ₆ N ₂ O ₇ | 182.01750 |
| 13 | 3,5-二硝基苯胺 | 3,5-DNA | 618-87-1 | C ₆ H ₅ N ₃ O ₄ | 183.02801 |
| 14 | 环三亚甲基三亚硝胺 | R-SALT | 13980-04-6 | C ₃ H ₆ N ₆ O ₃ | 174.05014 |
| 15 | 邻硝基二苯胺 | 4-NDPA | 836-30-6 | C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ | 214.07423 |
| 16 | 硝基三唑酮 | NTO | 932-64-9 | C ₂ H ₂ N ₄ O ₃ | 130.01269 |
| 17 | 4,4'-二硝基二苯胺 | 4,4'-DNDPA | 1821-27-8 | C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄ | 259.05931 |

1.3 样品前处理

可疑有机炸药样品

- 取液体样品约 10 μ L 或固体样品约 10 mg，加入 10 mL 甲醇，涡旋振荡 3 离心后取上清液，用甲醇稀释 1000 倍；
- 经 PLD⁺ 净化柱净化或过 0.22 μ m 微孔滤膜后上机分析；
- 另取等量空白样品，参照样品处理方式方法进行平行实验。

爆炸现场尘土检材

- 如提取到的检材量少于 2 g，取一半检材于试管中，加入 2 mL 丙酮浸泡；
- 如检材量大于 2 g，则取 1 g 于试管中，加入 4 mL 丙酮浸泡(如检验结果为阴性，可适当加大检材量与丙酮量重新提取)；
- 涡旋振荡 10 min；
- 离心，取上清液水浴 50 $^{\circ}$ C 挥干，再加入适量甲醇溶解，过 0.22 μ m 微孔滤膜后上机分析；
- 嫌疑人剪取的手指甲也同此处理。

包装物、捆绑物、填充物、死者或伤者衣物客体上烟熏痕等现场遗留检材

- 若体积较小，可根据检材情况用适量丙酮反复冲洗检材表面或浸泡检材，收集清洗液，水浴 50 $^{\circ}$ C 挥干，再加入适量甲醇溶解，过 0.22 μ m 微孔滤膜后进行仪器分析；
- 若体积较大，则用丙酮棉球反复擦拭检材表面，擦拭棉球按照尘土检材处理方法提取后上机分析

人的身体爆炸伤处和嫌疑人双手上的炸药残留物

- 用丙酮棉球擦拭提取，擦拭棉球按照尘土检材的处理方法提取后上机分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

1) 色谱柱选择：实验对比采用 Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μ m) 和 Accucore Q C18 (150 mm x 2.1 mm I.D., 2.6 μ m) 两种色谱柱，结果表明，17 种样品在 Shim-pack Velox Biphenyl 柱上的分离效果要优于在 Accucore Q C18 柱上的分离效果。

2) 流动相的选择：比较了甲醇/水和乙腈/水体系，结果表明乙腈/水体系中各目标物的离子化效率更高。推测原因可能是因为乙腈是非质子溶剂，而甲醇是质子溶剂，在负离子扫描方式下甲醇对目标物的电离有微弱的抑制作用，因此本实验采用乙腈/水体系作为流动相。

3) 缓冲盐的选择：实验发现用乙酸铵或者甲酸铵作为缓冲盐时，无论如何调整缓冲盐的浓度，不能使 17 种目标物均出现合适种类及强度的准分子离子峰。而采用氯化铵作为缓冲盐，在其浓度为 0.05 mmol/L 时可获得比较理想的效果，17 种有机炸药的提取离子色谱图如图 1 所示。

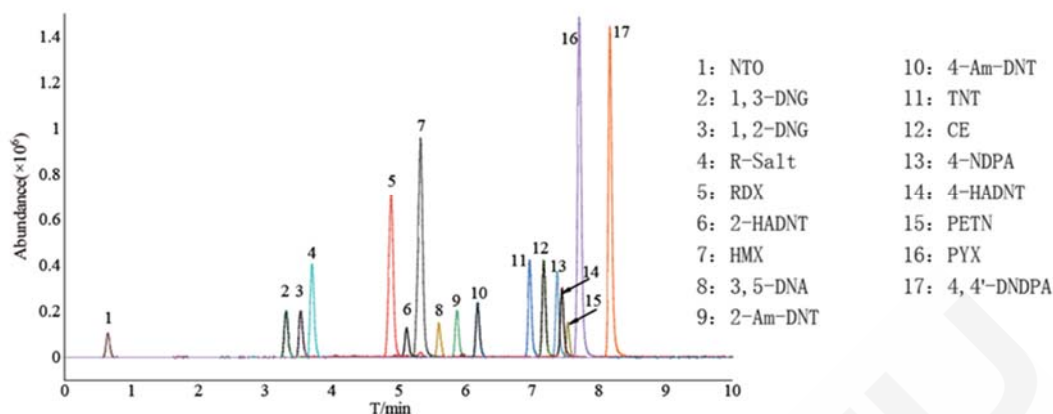


图 1. 17 种有机炸药的提取离子流色谱图

2.2 高分辨数据库建立

按 1.2 中的分析条件，对 17 种爆炸物进行一级 MS、二级 MS/MS 扫描，获得 ESI-模式下高分辨一级质谱图、5~35 V 动态碰撞能下的二级质谱图，使用 LabSolutions insight 软件进行质谱库建立。高分辨质谱库收录了 17 种有机炸药的化合物名称、保留时间、分子式、理论分子量、CAS 号、前体离子、前体离子 m/z 和二级质谱图等信息。

表 3. 17 种有机炸药的质谱信息

| 序号 | 名称 | 保留时间 (min) | 前体离子 | 理论分子量 (m/z) | 实测分子量 (m/z) | 误差 (ppm) | 碎片离子 1 (m/z) | 碎片离子 2 (m/z) |
|----|------------|------------|-----------------|-------------|-------------|----------|--------------|--------------|
| 1 | HMX | 5.34 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 331.01591 | 331.01627 | 1.09 | 182.9928 | 147.0161 |
| 2 | RDX | 4.89 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 257.00428 | 257.00405 | -0.89 | 248.9729 | 45.99284 |
| 3 | CE | 7.20 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 321.98321 | 321.98387 | 2.05 | 245.9927 | 181.0251 |
| 4 | TNT | 6.97 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 226.01056 | 226.01016 | -1.77 | 197.0053 | 45.99292 |
| 5 | 2-Am-DNT | 5.88 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 232.01306 | 232.01268 | -1.64 | 227.0917 | 196.0366 |
| 6 | 4-Am-DNT | 6.19 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 232.01306 | 232.01352 | 1.98 | 227.0909 | 196.0369 |
| 7 | PETN | 7.54 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 350.98327 | 350.98311 | -0.46 | 108.9891 | 61.98824 |
| 8 | PYX | 7.71 | $[M-H]^-$ | 619.99995 | 619.99906 | -1.44 | 572.9997 | 497.0091 |
| 9 | 2-HADNT | 5.12 | $[M-H]^-$ | 212.03129 | 212.03127 | -0.09 | 194.0209 | 167.0101 |
| 10 | 4-HADNT | 7.40 | $[M-H]^-$ | 212.03129 | 212.03102 | -1.27 | 182.0348 | 165.031 |
| 11 | 1,2-DNG | 3.54 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 216.9869 | 216.98742 | 2.4 | 61.98803 | -- |
| 12 | 1,3-DNG | 3.32 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 216.9869 | 216.98721 | 1.43 | 61.98803 | -- |
| 13 | 3,5-DNA | 5.41 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 217.99741 | 217.99701 | -1.83 | 153.0305 | 45.99291 |
| 14 | R-SALT | 3.71 | $[M+^{35}Cl]^-$ | 209.01954 | 209.01900 | -2.58 | 197.8086 | 162.8396 |
| 15 | 4-NDPA | 7.38 | $[M-H]^-$ | 213.06695 | 213.06664 | -1.45 | 183.0691 | 45.99329 |
| 16 | NTO | 0.65 | $[M-H]^-$ | 129.00541 | 129.00495 | -3.57 | 55.01708 | -- |
| 17 | 4,4'-DNDPA | 8.17 | $[M-H]^-$ | 258.05203 | 258.0519 | -0.5 | 198.0562 | 45.99324 |

2.3 定性分析

若只是通过对目标物进行一级精确质量质谱分析，有出现假阳性结果的可能。所以对疑似化合物进行二级碎片离子信息进行确证，以进一步确证阳性化合物。根据欧盟

SANCO/12571/2013 决议, 用高分辨质谱 TOF 进行确证时, 至少需要两个确证离子, 一个准分子离子和至少一个碎片离子, 且一级质量偏差在 5 ppm 之内。根据化合物一级精确质量误差、二级质谱碎片离子和谱库的相似程度, 结合提取离子流色谱图的保留时间对化合物进行定性分析。Labsolutions Insight Explore 软件可根据化合物列表, 自动进行谱库检索, 大大提高工作效率。

2.4 线性范围

按 1.2 中的分析条件进行测定, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物准分子离子峰面积为纵坐标, 以外标法绘制校准曲线。以 3 倍信噪比(S/N) 计算各化合物的检出限, 17 种化合物的检出限(LOD)范围为 0.1~10.0 ng/mL, 线性方程等参数见表 4。

表 4. 17 种有机炸药的方法学信息

| 序号 | 名称 | 线性范围 (ng/mL) | 相关系数 | 检出限 (ng/mL) |
|----|------------|--------------|-------|-------------|
| 1 | HMX | 5~500 | 0.995 | 0.2 |
| 2 | RDX | 5~500 | 0.989 | 0.5 |
| 3 | CE | 20~500 | 0.992 | 5 |
| 4 | TNT | 20~500 | 0.999 | 5 |
| 5 | 2-Am-DNT | 20~500 | 0.989 | 5 |
| 6 | 4-Am-DNT | 20~500 | 0.996 | 5 |
| 7 | PETN | 50~500 | 0.989 | 10 |
| 8 | PYX | 5~500 | 0.979 | 0.2 |
| 9 | 2-HADNT | 50~500 | 0.995 | 10 |
| 10 | 4-HADNT | 20~500 | 0.994 | 5 |
| 11 | 1,2-DNG | 50~500 | 0.988 | 10 |
| 12 | 1,3-DNG | 50~500 | 0.999 | 10 |
| 13 | 3,5-DNA | 20~500 | 0.990 | 5 |
| 14 | R-SALT | 20~500 | 0.990 | 5 |
| 15 | 4-NDPA | 20~500 | 0.994 | 5 |
| 16 | NTO | 50~500 | 0.988 | 10 |
| 17 | 4,4'-DNDPA | 5~500 | 0.993 | 0.1 |

2.5 精密度实验

按 1.2 中的分析条件进行测定, 配制 17 种目标物低、中、高(20、100、500 ng/mL)三个浓度的质控样品, 每天取各浓度水平的 6 个样本进行分析, 每个样品重复进样 3 次, 连续 4 天, 根据各目标物准分子离子峰面积的相对标准偏差(RSD%)计算日内和日间精密度, 方法的日内及日间精密度均小于 10%., 结果如表 5 所示。

表 5. 日内精密度和日间精密度结果

| 序号 | 名称 | 日内精密度 (n=6h) 峰面积 RSD% | | | 日间精密度 (n=24h) 峰面积 RSD% | | |
|----|-----|-----------------------|-----------|-----------|------------------------|-----------|-----------|
| | | 20 ng/mL | 100 ng/mL | 500 ng/mL | 20 ng/mL | 100 ng/mL | 500 ng/mL |
| 1 | HMX | 3.2 | 2.4 | 2.7 | 3.8 | 3.8 | 4.0 |
| 2 | RDX | 4.5 | 2.2 | 3.3 | 2.5 | 2.9 | 6.1 |
| 3 | CE | 3.9 | 4.4 | 4.4 | 3.2 | 5.0 | 6.9 |

| | | | | | | | |
|----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 4 | TNT | 3.3 | 5.2 | 4.4 | 1.7 | 7.7 | 4.9 |
| 5 | 2-Am-DNT | 3.1 | 5.0 | 2.4 | 3.8 | 4.4 | 5.4 |
| 6 | 4-Am-DNT | 2.9 | 4.2 | 3.6 | 3.5 | 5.1 | 6.3 |
| 7 | PETN | 3.9 | 2.9 | 1.9 | 5.7 | 3.8 | 5.1 |
| 8 | PYX | 1.6 | 5.3 | 3.1 | 2.3 | 7.9 | 5.7 |
| 9 | 2-HADNT | 2.0 | 2.7 | 3.0 | 3.4 | 3.6 | 4.2 |
| 10 | 4-HADNT | 2.2 | 5.2 | 2.7 | 5.2 | 6.1 | 3.9 |
| 11 | 1,2-DNG | 4.3 | 2.4 | 2.9 | 5.2 | 3.4 | 7.1 |
| 12 | 1,3-DNG | 2.7 | 2.2 | 2.5 | 3.4 | 6.3 | 8.5 |
| 13 | 3,5-DNA | 2.2 | 2.2 | 3.5 | 2.7 | 3.7 | 3.9 |
| 14 | R-SALT | 4.7 | 4.5 | 3.0 | 5.7 | 6.7 | 4.8 |
| 15 | 4-NDPA | 3.8 | 1.7 | 2.8 | 2.9 | 3.7 | 7.1 |
| 16 | NTO | 2.2 | 1.6 | 2.5 | 4.3 | 5.5 | 6.1 |
| 17 | 4,4'-DNDPA | 1.8 | 2.2 | 4.2 | 5.2 | 3.6 | 5.1 |

3 结论

本研究建立了梯恩梯等 17 种有机炸药的 LCMS-Q-TOF 筛查与确证方法，对流动相组成色谱条件、质谱条件进行优化，可实现涉爆案件中 17 种有机炸药的快速准确筛查及定量。本方法快速高效、准确度高，能够满足日常办案的需要，本方法也具有很好的兼容性，可进一步扩充数据库，以实现更多有机炸药的快速筛查。

液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用定性检测可疑爆炸物中的未知物

摘要: 本文利用岛津液相色谱-四极杆飞行时间质谱 (LCMS-9030) 对可疑爆炸物中的未知成分进行定性分析。通过紫外色谱图确定未知物的出峰时间, 获取对应时间的一级高分辨质谱信息, 并用 Formula Predictor 软件预测可能的分子式。将可能的分子式导入 ChemSpider 数据库进行检索, 检索结果显示该未知物可能是 HMX。将 HMX 的结构式导入 ACD/Labs 软件, 对二级高分辨质谱图中高丰度碎片进行结构解析, 并推导可能的裂解规律, 从而进一步确认了该未知物是 HMX。

关键词: 液相色谱-四极杆飞行时间质谱 Q-TOF 爆炸物 HMX

爆炸活动现已成为恐怖袭击的主要手段, 针对可疑爆炸物和爆炸残余物的探测分析技术不断发展。检测爆炸物的方法有很多, 包括犬科动物识别、离子迁移谱、液相色谱质谱、气相色谱质谱等。离子迁移谱技术由于检测设备体积小检测速度快, 在机场安检有广泛的应用。其原理是利用带电离子在电场作用下迁移率不同, 对应的飞行时间不同而分析、检测。弊端是离子迁移谱技术对结构相近的物质分别能力差, 且对数据库列表之外的爆炸物无能为力。随着爆炸物品种越来越多, 特别是一些自制炸药、混合炸药的出现, 对爆炸物检测技术提出新的挑战。本文使用岛津高分辨液质联用仪 LCMS-9030, 利用其高质量准确度, 同时结合 ChemSpider 数据库快速锁定可能的化合物。最后通过二级谱信息, 结合 ACD/Labs 软件进一步确认。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 Nexera 系统串联四极杆飞行时间质谱仪 LCMS-9030。Nexera 系统包括 LC-30AD×2 (输液泵), DGU-20A5 (在线脱气机), SIL-30AC 自动进样器), CTO-20AC (柱温箱), SPD-M20A (二极管阵列检测器), CBM-20A (系统控制器)。数据采集和分析由 LabSolutions Ver5.95 (工作站) 完成。质谱图结构分析由 ACD/Labs Ver2012 完成。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack GIST 2.1 mm I.D. × 100 mm L, 2.0 μm 柱温: 40 °C
流动相: A相-5 mM 甲酸铵水; B相-甲醇 进样量: 2 μL
流速: 0.5 mL/min 检测波长: 190-800 nm
洗脱方式: 梯度洗脱, B相初始浓度为5%, 洗脱程序见表1。

表 1 梯度洗脱程序

| Time(min) | Module | Command | Value |
|-----------|--------|--------------|-------|
| 1.0 | Pumps | Pump B Conc. | 5 |
| 8.0 | Pumps | Pump B Conc. | 60 |

| | | | |
|------|------------|--------------|----|
| 12.0 | Pumps | Pump B Conc. | 60 |
| 12.1 | Pumps | Pump B Conc. | 5 |
| 15.0 | Controller | Stop | |

质谱条件

分析仪器：LCMS-9030

接口温度：300°C

离子化模式：ESI(-)

DL温度：250°C

加热气：空气 10.0 L/min

加热模块温度：400°C

雾化气：氮气 3.0 L/min

扫描模式：MS full scan m/z: 100-800

干燥气：氮气 10.0 L/min

MSMS(DDA) m/z: 100-500 CE: 30±10 V

碰撞气：氩气

Loop time: 0.2 s

1.3 样品前处理方法

称取可疑爆炸物样品 10 mg，用 10 mL 甲醇超声 10 分钟，3000 rpm 离心 10 分钟，取上清液 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤后至进样小瓶，待检。

2 结果与讨论

2.1 可疑爆炸物样品的紫外色谱图

可疑爆炸物的 254 nm 下紫外色谱图见图 1，图 1 中 4.72 min 处有明显色谱峰，可能是未知爆炸物。

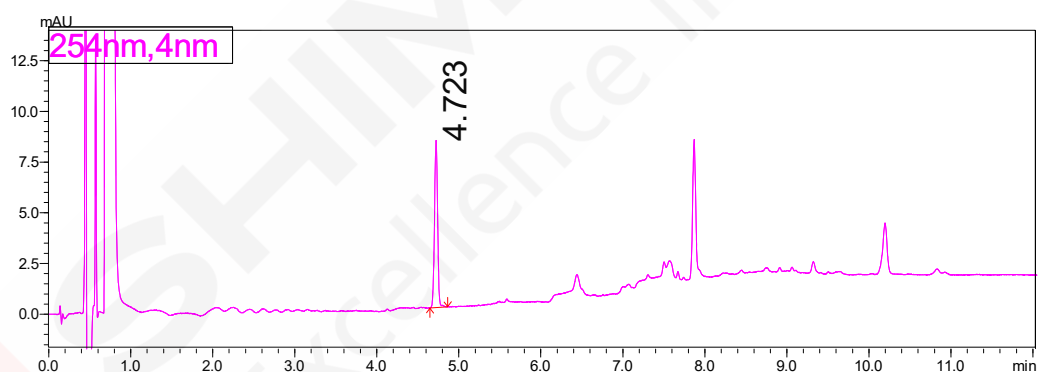


图 1. 可疑爆炸物样品紫外色谱图

2.2 RT 4.72 未知物的质谱图解析及分子式预测结果

图 2 为可疑爆炸物的质谱 BPC 色谱图，图中显示 4.77 分钟有明显的信号，与紫外色谱图 4.72 分钟的物质对应。后续将对 RT 4.72 的未知物进一步分析。

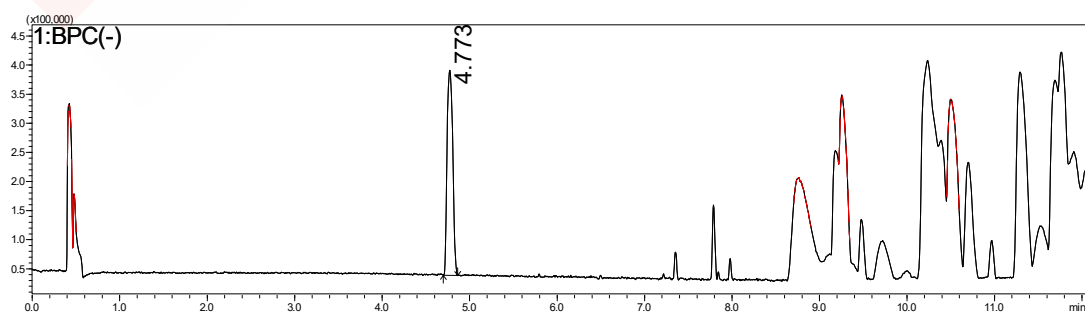


图 2. 可疑爆炸物样品 BPC 色谱图

图 3 为 RT 4.72 的一级质谱图及放大图。对 RT 4.72 进行高分辨质谱解析，m/z

331.0156 与 m/z 333.0120 满足 3: 1 的关系, 推测其为 $[M+Cl]^-$ 。利用岛津 LCMS-9030 高质量精度的特点, 内标法质量轴准确度小于 1 ppm/hr。使用 Formula Predictor 软件预测其分子式, 设置 C、H、O、N、Cl 各元素最大数目分别为: 150、300、12、10、1。 m/z 331.0156 预测结构如图 5。得到唯一可能的分子式为 $C_4H_8N_8O_8$, 质量数偏差-0.90 ppm。图 4 为 m/z 331.0156 与 m/z 341.0447 的提取离子流图, 图中显示两者均有相同的出峰时间, 极有可能指向同一个化合物。对 m/z 341.0447 进行预测, 预测结果见图 6。综合判定其为 $[M+HCOO]^-$, 质量数偏差-0.11 ppm, 在预测列表中排名第一。

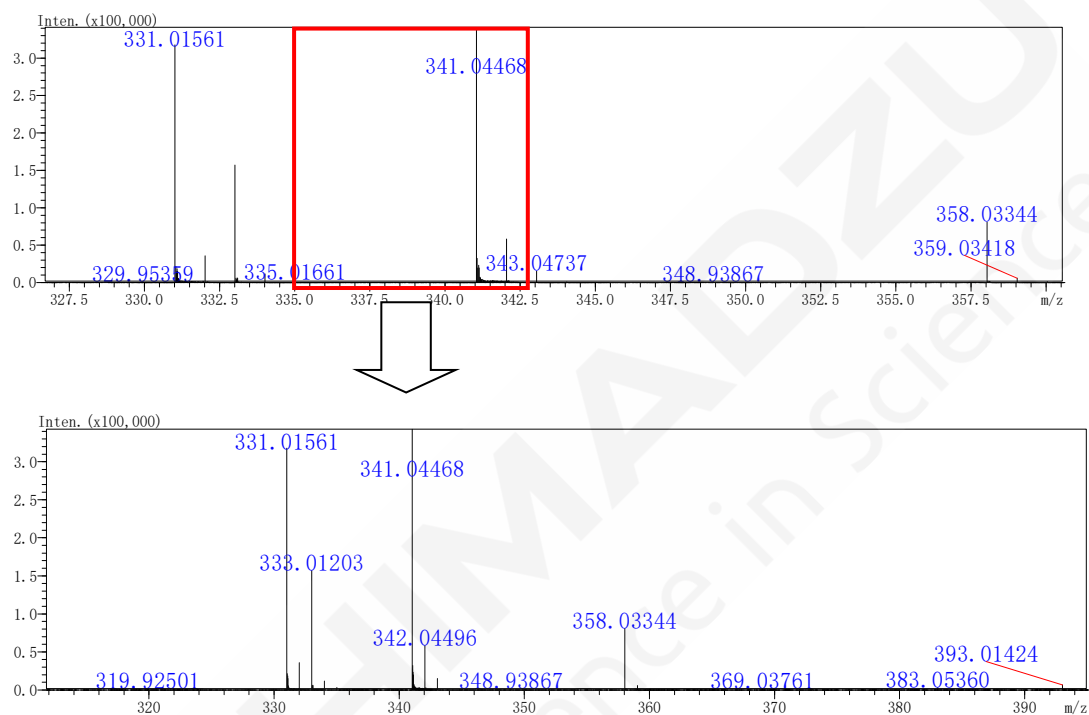


图 3. RT 4.72 的一级质谱图及放大图

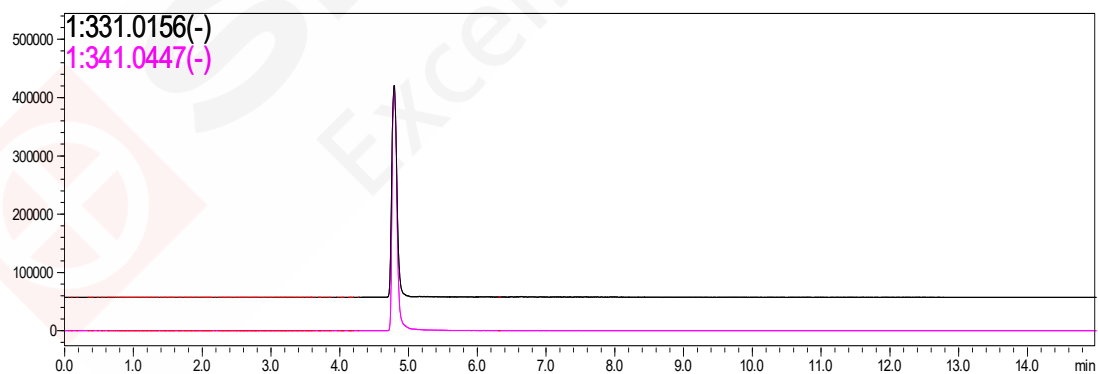


图 4. m/z 331.0156 与 m/z 341.0447 的提取离子流图

Formula Predictor - 331.015614 - MS(ESI-) RT: 4.755 - 4.797 Scan#: 2656 - 2678

Charge: 1

Error Margin: 2 ppm

DBE Range: -2 - 1000

Electron Ions: Both configurations

HC Ratio: 0 - 3

Apply Nitrogen Rule

Max results: 500

| | Score | Pred. (M) | Pred. m/z | Meas. m/z | Diff. (mDa) | Formula (M) | Ion | Diff. (ppm) | Iso Score | DBE |
|---|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|---------|-------------|-----------|-----|
| 1 | 41.55 | 296.046509 | 331.015911 | 331.015614 | -0.297 | C4 H8 N8 O8 | [M+Cl]- | -0.8961 | 35.56 | 5.0 |

图 5. m/z 331.0156 的分子式预测结果

Formula Predictor - 341.044675 - MS(ESI-) RT: 4.755 - 4.797 Scan#: 2656 - 2678

Charge: 1

Error Margin: 2 ppm

DBE Range: -2 - 1000

Electron Ions: Both configurations

HC Ratio: 0 - 3

Apply Nitrogen Rule

Max results: 500

| | Score | Pred. (M) | Pred. m/z | Meas. m/z | Diff. (mDa) | Formula (M) | Ion | Diff. (ppm) | Iso Score | DBE |
|---|-------|------------|------------|------------|-------------|---------------|-----------|-------------|-----------|-----|
| 1 | 66.75 | 342.051989 | 341.044712 | 341.044675 | -0.037 | C5 H10 N8 O10 | [M-H]- | -0.1091 | 63.08 | 5.0 |
| 2 | 66.74 | 296.046509 | 341.044712 | 341.044675 | -0.037 | C4 H8 N8 O8 | [M+HCOO]- | -0.1091 | 63.08 | 5.0 |

图 6. m/z 341.0447 的子式预测结果

2.3 ChemSpider 库检索结果

ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>) 是一个免费的化学化合物检索数据库，整合了来自 253 个平台的 6800 万个化合物信息。提供分子式、化学名、商品名、结构式等多样化的检索方式，是未知物结构鉴定使用最为广泛的数据库。将 2.2 预测出的 $C_4H_8N_8O_8$ 导入 ChemSpider 进行检索，检索结果如图 7。唯一的候选化合物为 HMX。其中文名称为奥克托今，熔点 $282\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，密度 1.96 g/cm^3 ，常温下为白色结晶体，易溶于丙酮、乙腈、氯仿等溶剂。是一种军用猛炸药，爆炸威力相当于 1.5 倍的 TNT 当量。

图 7. $C_4H_8N_8O_8$ 的 ChemSpider 数据库检索结果

2.4 RT 4.72 二级谱结合 ACD/Labs 碎裂规律推测结果

将 RT4.72 的 m/z 341.0447 对应的二级质谱图 (图 8) 导入 ACD/Labs，结合 2.3 预测

出的可能的结构式，进行高丰度碎片的结构预测，预测结果见图 9。从而推导出可能的碎裂规律见图 10。

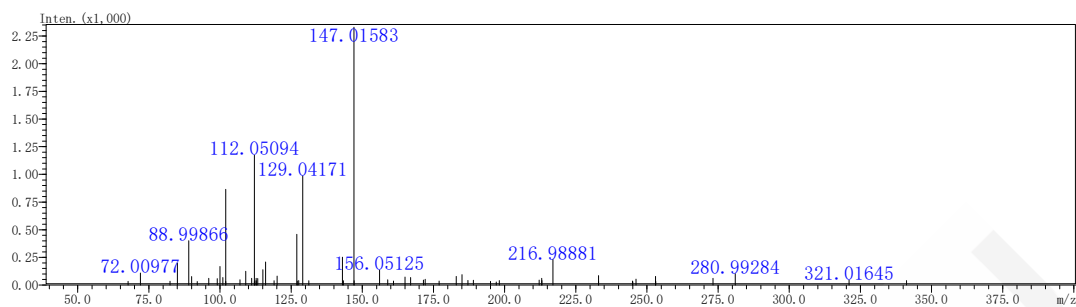


图 8. RT4.72 的 m/z 341.0447 的二级质谱图

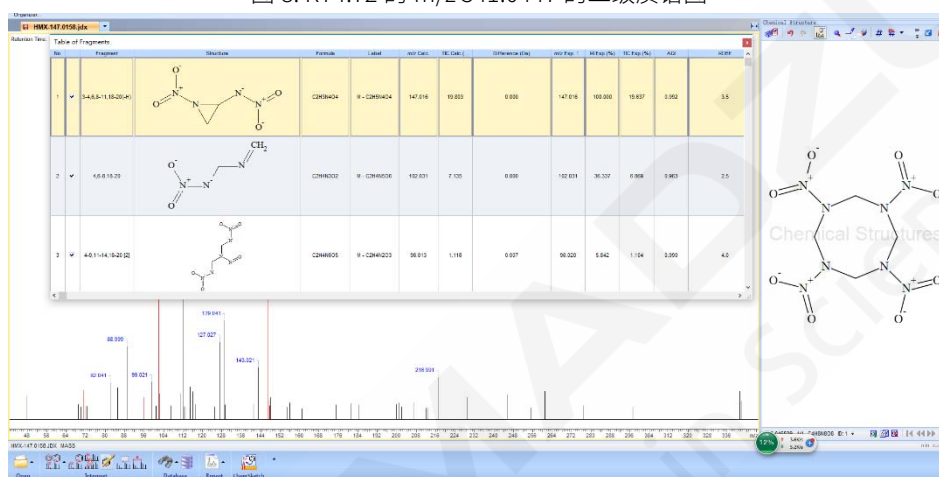


图 9. m/z 341.0447 的二级质谱图 ACD/Labs 碎片结构预测结果

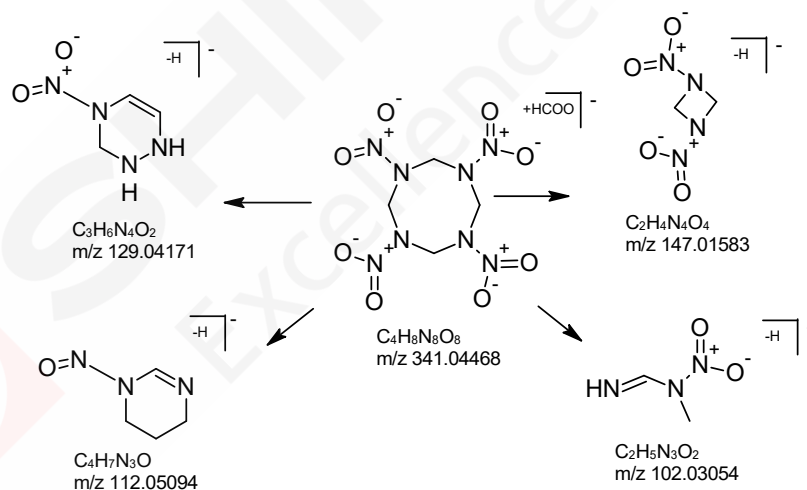


图 10. m/z 341.0447 可能的二级碎裂规律

3 结论

本文利用岛津 LCMS-9030 高分辨率、高质量准确度等优点，结合 Formula Predictor、ChemSpider、ACD/Labs 等多种辅助软件及数据库，成功用于可疑爆炸物中未知物的结果鉴定。实测结果显示 LCMS-9030 具有亚 ppm 的误差，是未知物分子式预测和结构推导的利器。

表 1. MRM 优化参数

| 序号 | 名称 | CAS | 前体离子 | 产物离子 | Q1 Pre Bias(V) | CE(V) | Q3 Pre Bias(V) |
|----|-----------|-----------|-------|-------|----------------|-------|----------------|
| 1 | 梯恩梯(TNT) | 118-96-7 | 225.8 | 195.9 | 26 | 13 | 20 |
| | | | | 46.0 | 26 | 31 | 18 |
| | | | | 76.0 | 26 | 23 | 14 |
| | | | | 165.9 | 16 | 17 | 36 |
| | | | | 104.0 | 16 | 15 | 20 |
| 2 | 黑索金(RDX) | 121-82-4 | 257.0 | 46.0 | 12 | 8 | 18 |
| | | | | 81.8 | 12 | 47 | 18 |
| | | | | 182.9 | 16 | 11 | 12 |
| | | | | 108.9 | 24 | 13 | 18 |
| 3 | 奥克托金(HMX) | 2691-41-0 | 331.0 | 147.0 | 16 | 11 | 10 |
| | | | | 46.0 | 38 | 21 | 16 |
| | | | | 174.1 | 12 | 12 | 18 |
| | | | | 61.9 | 26 | 5 | 10 |
| 4 | 太安(PENT) | 78-11-5 | 350.8 | 46.1 | 24 | 28 | 18 |

1.3 标准溶液配制

取爆炸物标准溶液，用 0.05 mM 氯化铵水溶液：异丙醇（50/50，V/V）溶液稀释，配制混合工作液，放置于 4°C 冰箱中保存。

1.4 样品前处理

称取 10 g 过筛后的固体于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 丙酮浸泡提取。密封振荡 10 min，6000 rpm 离心 5 min 取上清液，40°C 氮气吹干，再加入 0.5 mL 异丙醇复溶，用 0.05 mM 氯化铵水溶液定容至 1 mL，制成样品溶液上机分析。

1.5 质谱数据库建立

利用产物离子扫描寻找并确认 4 种爆炸物的特征产物离子，其中黑索金和太安各有 2 个产物离子，奥克托金和梯恩梯各有 5 个产物离子，再利用 Labsolutions 软件自动优化对应的 MRM 参数。最终方法用于数据采集，采集的质谱图利用 LabSolutions Insight 软件建立爆炸物筛查质谱数据库。

2 结果与讨论

2.1 四种爆炸物典型色谱图

移取 10 μ L 100 ng/mL 爆炸物溶液至液体样品板，进样分析得到 4 种目标物的 MRM 色谱图，见图 1。

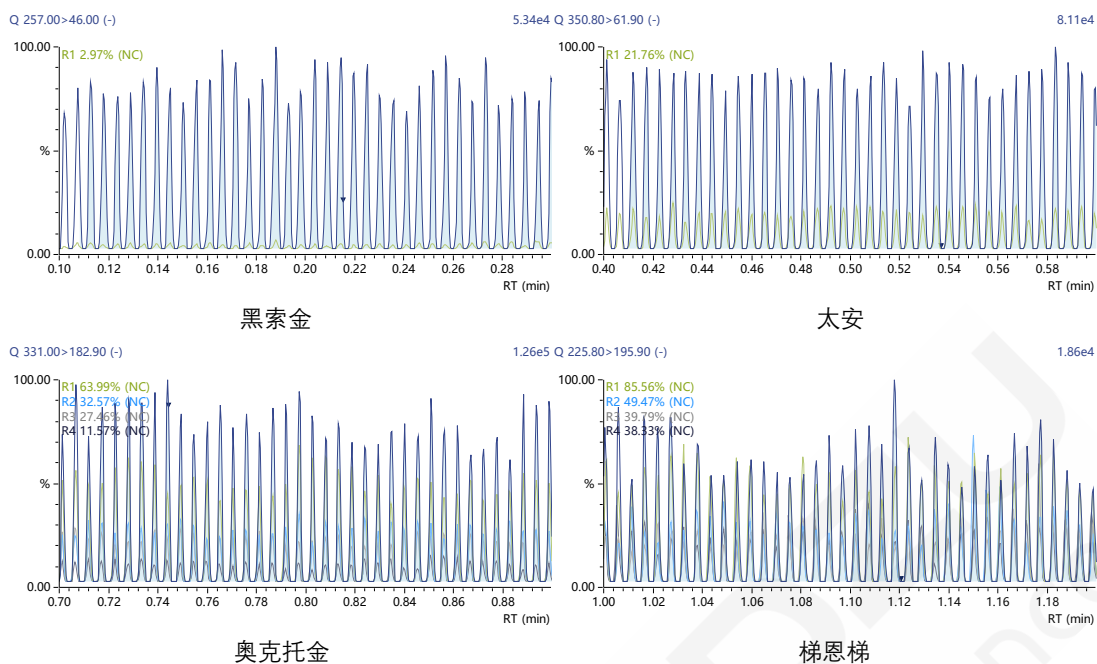


图 1.4 种目标分析物的 MRM 色谱图 (100 ng/mL)

2.2 方法精密度

分别移取浓度为 25 ng/mL、100 ng/mL、250 ng/mL 的混合工作溶液于液体样品板中，连续测量 5 次，计算峰面积的相对标准偏差 (RSD)。结果表明，各浓度水平峰面积的重复性在 3.23-9.84% 之间，说明本方法精密度良好。

表 2. 精密度 (n=5)

| 化合物 | 峰面积重复性 (RSD%) | | |
|------|---------------|-----------|-----------|
| | 25 ng/mL | 100 ng/mL | 250 ng/mL |
| 黑素金 | 4.39 | 5.51 | 6.94 |
| 太安 | 3.23 | 6.64 | 7.55 |
| 奥克托金 | 8.00 | 5.99 | 5.97 |
| 梯恩梯 | 5.26 | 8.57 | 9.84 |

按照 1.4 步骤处理空白样品，添加混合标准溶液至空白基质溶液中配制成 50 ng/mL、100 ng/mL、250 ng/mL 的基质匹配溶液，连续测量 5 次，计算峰面积的相对标准偏差 (RSD)。结果表明，各浓度水平峰面积的重复性在 3.33-12.40% 之间。

表 3. 精密度 (n=5)

| 化合物 | 峰面积重复性 (RSD%) | | |
|------|---------------|-----------|-----------|
| | 50 ng/mL | 100 ng/mL | 250 ng/mL |
| 黑素金 | 3.52 | 5.87 | 4.40 |
| 太安 | 3.45 | 8.89 | 3.33 |
| 奥克托金 | 7.39 | 5.67 | 9.13 |
| 梯恩梯 | 6.17 | 12.40 | 10.77 |

2.3 库搜索

在 LabSolutions Insight 软件中使用 MSⁿ 谱库搜索功能，调用已构建的爆炸物筛查质

谱数据库，设置相应的搜索参数，对爆炸残留物中 4 种爆炸物进行定性筛查，基质加标样品中 4 种爆炸物均可得到较好的筛查结果。筛查结果如下：

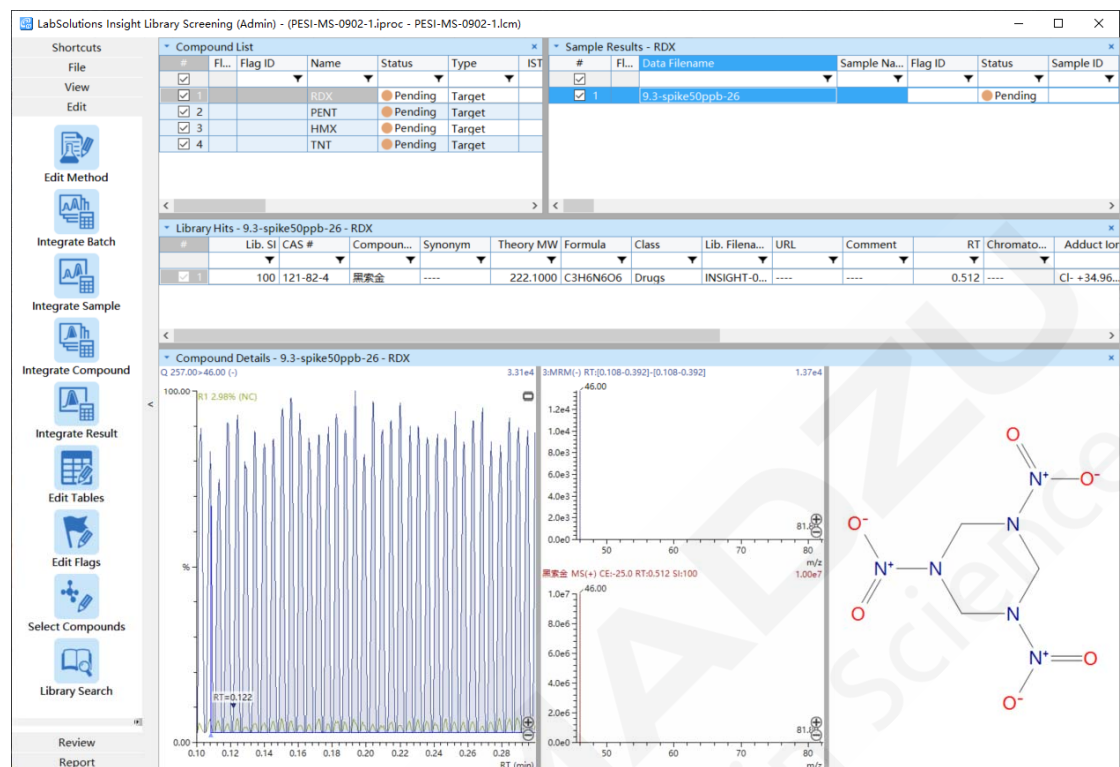


图 2. 黑索金搜库筛查结果 (50 ng/mL 基质匹配溶液)

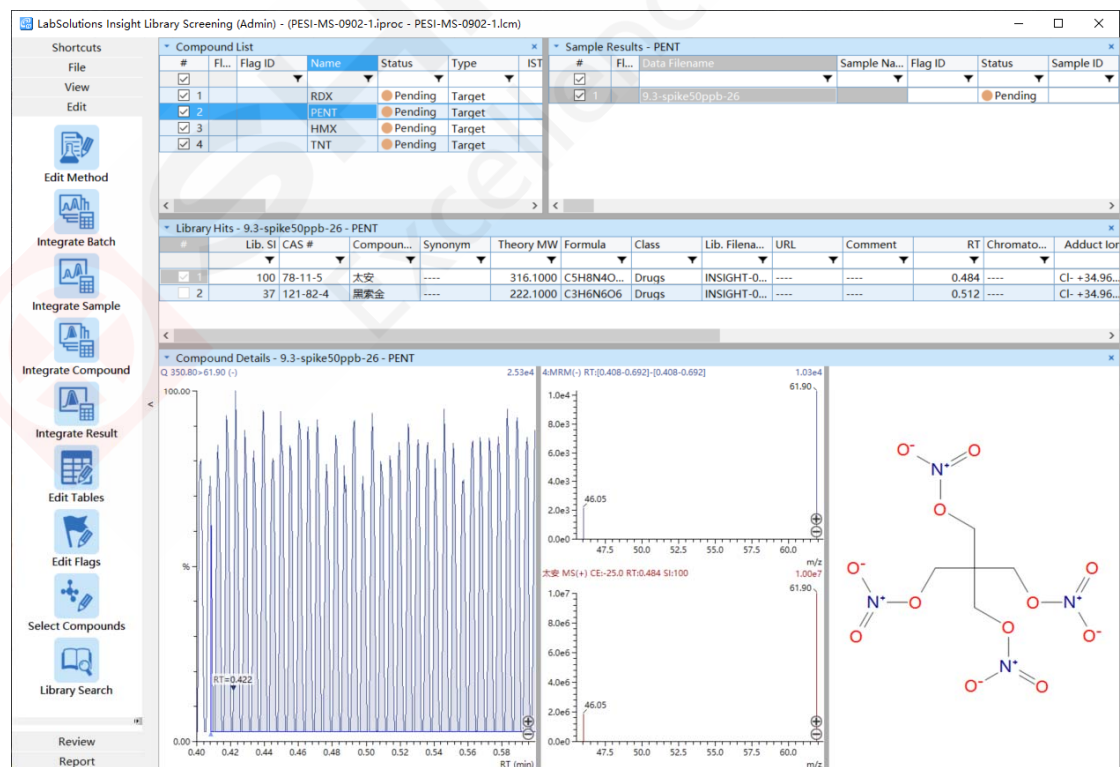


图 3. 太安搜库筛查结果 (50 ng/mL 基质匹配溶液)

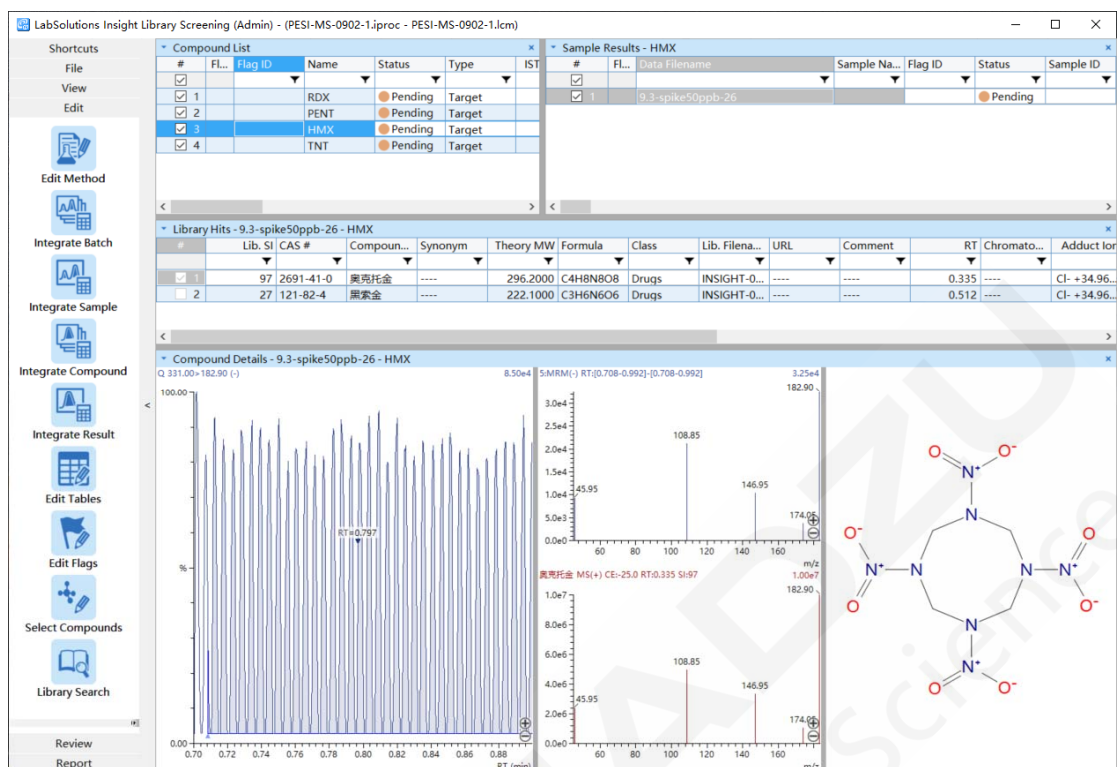


图 4. 奥克托金搜库筛查结果 (50 ng/mL 基质匹配溶液)

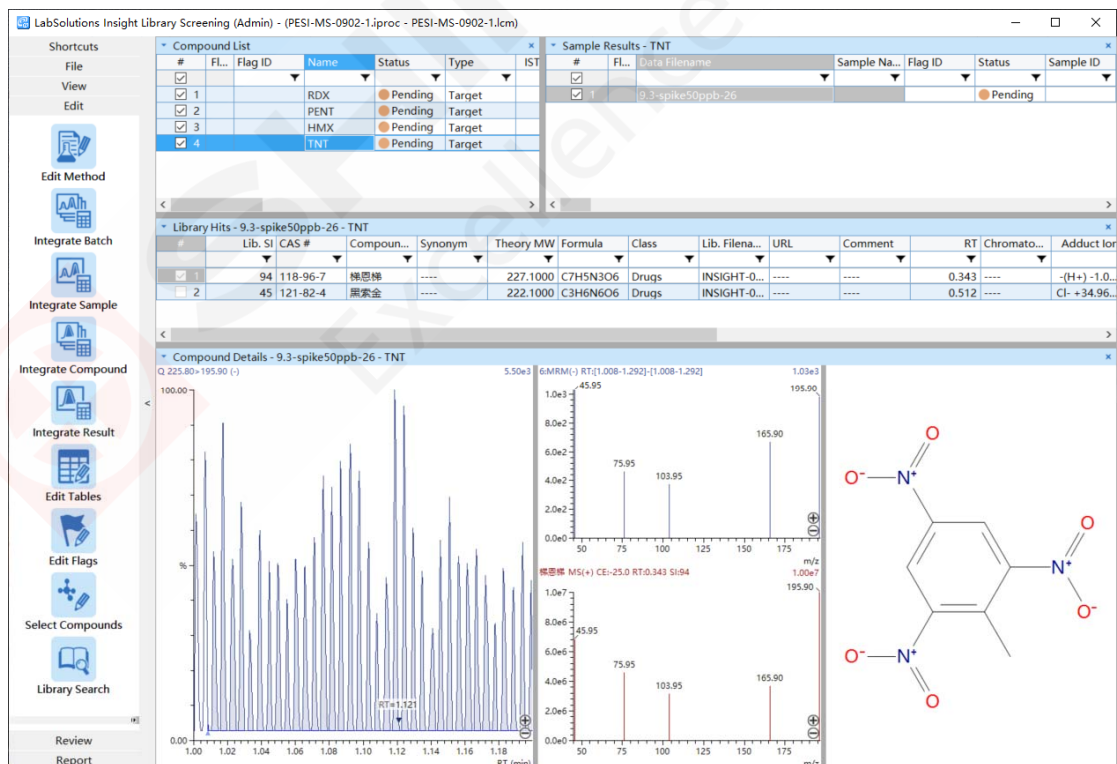
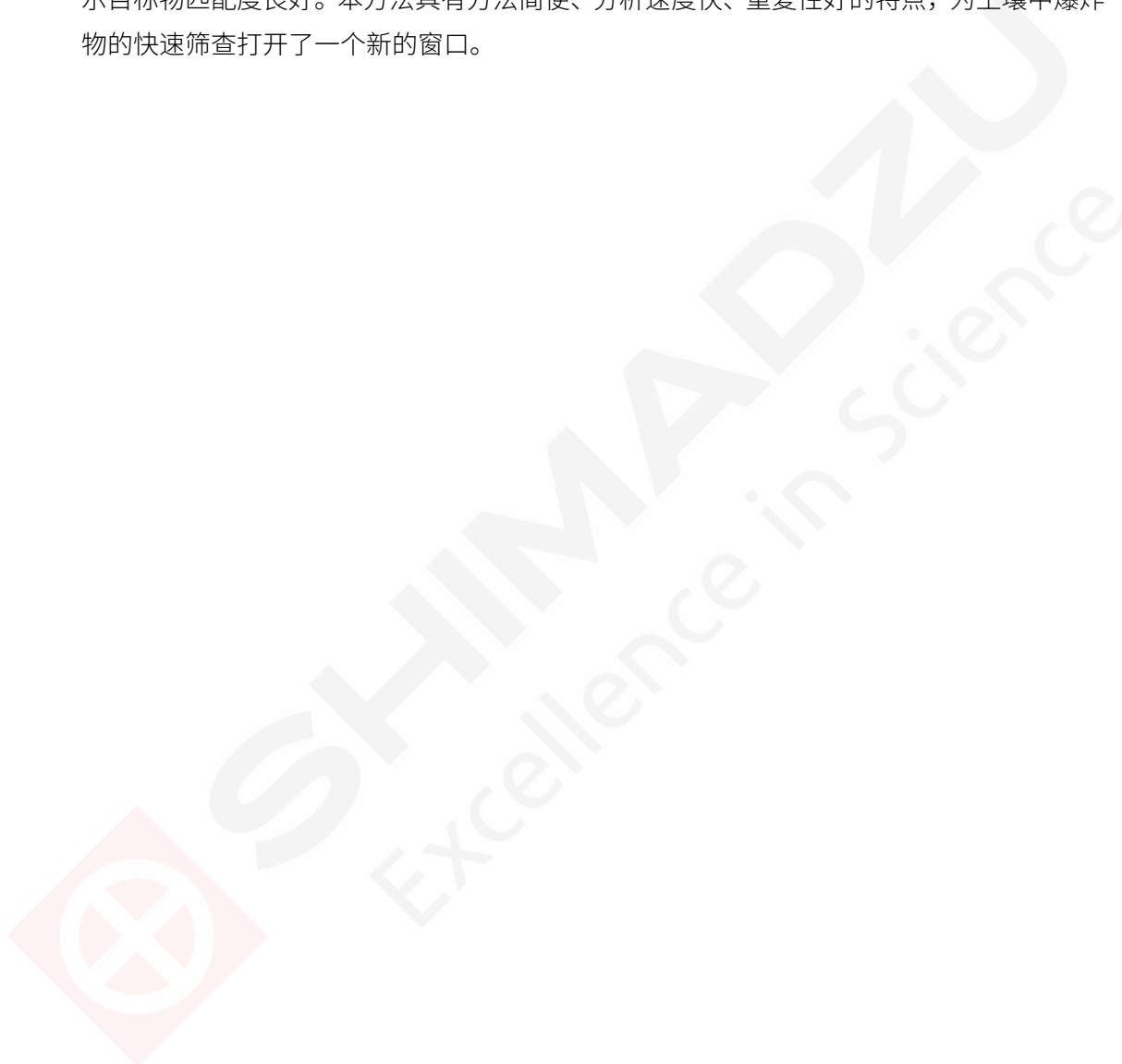


图 5. 梯恩梯搜库筛查结果 (50 ng/mL 基质匹配溶液)

3 结论

本实验使用岛津 DPiMS-8060 建立了快速测定土壤中爆炸物残留的分析方法和基于 MRM 模式的多产物离子质谱数据库，可用于爆炸物的快速定性分析。本方法中土壤样品经过丙酮提取浓缩，利用 DPiMS-8060 可在 1 min 完成四种爆炸物的分析检测。本实验分别针对标准溶液和基质匹配溶液进行重复性测试，结果表明该方法重复性良好。在 LabSolutions Insight 软件中使用 MSn 谱库搜索功能，对爆炸残留物中 4 种爆炸物进行定性筛查，结果显示目标物匹配度良好。本方法具有方法简便、分析速度快、重复性好的特点，为土壤中爆炸物的快速筛查打开了一个新的窗口。



LC-MS/MS 法定性分析三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分

摘要：本文基于《三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物检验 液相色谱-质谱法》的标准要求，利用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物的分析方法。土壤样本经丙酮溶液浸泡、提取，液相色谱-串联质谱法测定。根据各成分的保留时间、定性离子和离子对丰度比进行定性检验。并对该方法的检出限、检测重复性、仪器残留等参数进行测试。本方法中 6 种有机炸药的检出限在 1~30 ng/mL 之间，表明方法灵敏度良好。该方法适用于三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物的定性检测，也可为相关从业人员分析检测提供参考。

关键词：三重四极杆液质联用仪 有机炸药及爆炸残留物

有机炸药及其爆炸残留物的鉴定是刑事侦查中微量分析工作的重点之一。分析爆炸物的组成成分，为爆炸类案件的侦办提供有利线索，具有十分重要的意义。同时，对提升相关物质的管制，提供有利的技术支持。

常见有机炸药的检验方法主要有：薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、质谱法、红外光谱法等。本文使用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，以甲酸铵水溶液和甲醇作为流动相，建立超高效液相色谱串联质谱分析方法，实现爆炸类案件中三硝基甲苯（TNT）、季戊四醇四硝酸酯（PETN）、环三亚甲基三硝胺（RDX）、硝化甘油（NG）、环四亚甲基四硝胺（HMX）和三硝基苯甲硝胺（Tetryl）六种有机炸药原体及其爆炸残留物成分的准确、高效检验，以满足刑事案件的检验需求；可为该类爆炸物质的研究提供帮助。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，具体配置为：

| | | | |
|-------|---|-------|-----------|
| 输 液 泵 | : LC-40B X3 | 系统控制器 | : CBM-40 |
| 自动进样器 | : SIL-40C X3 | 柱 温 箱 | : CTO-40C |
| 色谱工作站 | : LabSolutions Ver. 5.99; LabSolutions Insight Ver. 3.7 | | |

1.2 分析条件

液相色谱条件

| | | | |
|---------|---|-----|---------|
| 色 谱 柱 | : Shim-pack GIST C18-HP (150 mm×4.6 mm I.D., 3.0 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-30041-05) | | |
| 流 动 相 | : A 相-12 mmol 甲酸铵水溶液; B 相-甲醇 | | |
| 流 速 | : 0.5 mL/min | | |
| 进 样 体 积 | : 10 μL | 柱 温 | : 40 °C |
| 洗 脱 方 式 | : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30 %, 洗脱程序见表 1。 | | |

表 1. 梯度洗脱时间程序

| Time (min) | Module | Command | Value |
|------------|------------|---------|-------|
| 3.00 | Pumps | B.Conc | 95 |
| 6.00 | Pumps | B.Conc | 95 |
| 7.50 | Pumps | B.Conc | 30 |
| 9.00 | Pumps | B.Conc | 30 |
| 9.01 | Controller | Stop | |

质谱条件

| | | | |
|-------|--------------|----------|-----------|
| 离子源 | : ESI- | 加热模块温度 | : 400 °C |
| 雾化气流速 | : 3.0 L/min | D L 温度 | : 200 °C |
| 加热气流速 | : 15.0 L/min | 接口温度 | : 100 °C |
| 干燥气流速 | : 5.0 L/min | 扫描模式 | : MRM (-) |
| 接口电压 | : 3.5 kV | M R M 参数 | : 见表 2 |

表 2. MRM 参数

| 序号 | 化合物 | 保留时间 (min) | 前体离子 (m/z) | 产物离子 (m/z) | Q1 (V) | CE (V) | Q3 (V) |
|----|------------------|------------|------------|------------|--------|--------|--------|
| 1 | 三硝基甲苯 (TNT) | 6.354 | 225.95 | 46.05* | 10.0 | 31.0 | 16.0 |
| | | | | 196.20 | 16.0 | 13.0 | 11.0 |
| 2 | 环三亚甲基三硝胺 (RDX) | 5.732 | 266.95 | 46.05* | 19.0 | 10.0 | 16.0 |
| | | | | 92.00 | 19.0 | 6.0 | 20.0 |
| 3 | 硝化甘油 (NG) | 6.254 | 271.75 | 62.10* | 32.0 | 14.0 | 22.0 |
| | | | | 46.05 | 32.0 | 6.0 | 20.0 |
| 4 | 三硝基苯甲硝胺 (Tetryl) | 6.092 | 288.05 | 194.15* | 21.00 | 12.00 | 18.0 |
| | | | | 212.15 | 22.0 | 10.0 | 20.0 |
| 5 | 环四亚甲基四硝胺 (HMX) | 5.006 | 341.05 | 45.90* | 16.0 | 22.0 | 17.0 |
| | | | | 100.10 | 13.0 | 11.0 | 27.0 |
| 6 | 季戊四醇四硝酸酯 (PETN) | 6.427 | 361.20 | 62.00 | 13.0 | 16.0 | 22.0 |
| | | | | 46.00 | 15.0 | 28.0 | 27.0 |

注: *为定量离子

2 样品前处理

取适量待检尘土样品, 装入50 mL离心管中, 加适量丙酮浸泡, 振荡5 min, 5000 rap/min离心2 min, 取上清溶液。再次加入适量丙酮, 振荡1 min, 5000 rap/min离心2 min, 取上清溶液, 合并提取液, 并于氮气常温下吹干, 用1 mL甲醇复溶, 经有机系微孔滤膜过滤, 滤液待仪器检测。

3 结果与讨论

3.1 MRM 色谱图

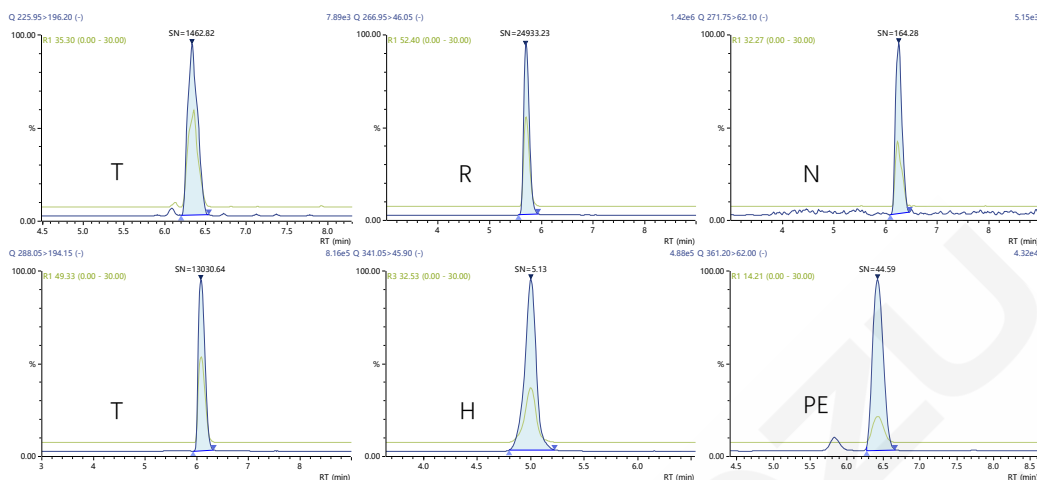


图 1.6 种有机爆炸物标准溶液的 MRM 色谱图 (100 ng/mL)

3.2 检出限

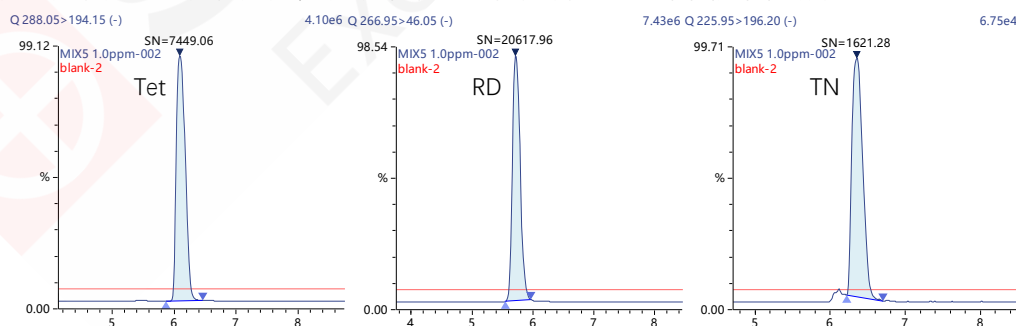
通过Labsolutions软件依据信噪比自动计算检出限 ($S/N \geq 3$), 检出限结果见表3:

表 3. 检出限结果

| 序号 | 化合物名称 | 保留时间 (min) | 检出限 (ng/mL) |
|----|--------|------------|-------------|
| 1 | Tetryl | 6.092 | 1.0 |
| 2 | RDX | 5.732 | 1.0 |
| 3 | TNT | 6.354 | 10.0 |
| 4 | HMX | 5.006 | 1.0 |
| 5 | NG | 6.254 | 10.0 |
| 6 | PETN | 6.427 | 5.0 |

3.3 考察仪器残留

对1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的高浓度标准溶液进行分析, 并在分析后, 对阴性空白进行分析, 空白结果显示未检出目标物成分, 标准溶液与空白分析叠加色谱图如图2所示:



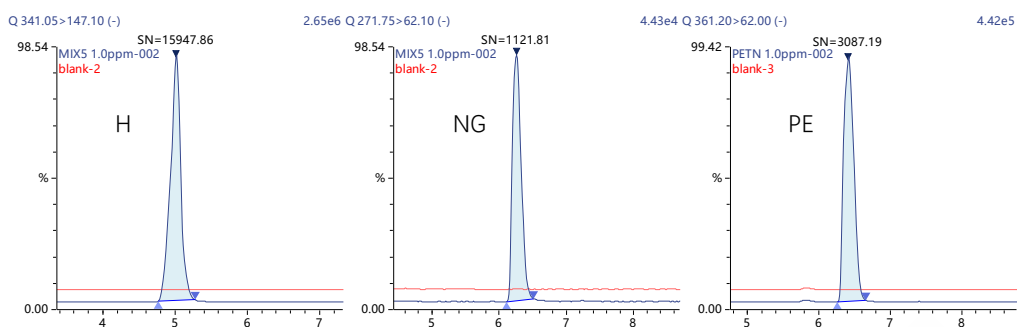


图 2. 叠加色谱图 (“- - -”为空白分析结果; “-△-”为高浓度标准品分析结果)

3.4 重复性结果

对100 ng/mL的标准溶液和100 ng/mL加标样本分别进行平行六次检测，结果显示重复性良好，该方法稳定可靠。其重复性结果如表4所示：

表 4. 重复性结果 (100 ng/mL, n=6)

| 序号 | 化合物 | 标准溶液 | | 加标样本 | |
|----|--------|-----------|----------|-----------|----------|
| | | 保留时间 RSD% | 峰面积 RSD% | 保留时间 RSD% | 峰面积 RSD% |
| 1 | Tetryl | 0.06 | 0.40 | 0.05 | 1.07 |
| 2 | RDX | 0.06 | 0.42 | 0.08 | 0.38 |
| 3 | TNT | 0.23 | 1.56 | 0.23 | 1.32 |
| 4 | HMX | 0.06 | 1.74 | 0.07 | 3.21 |
| 5 | NG | 0.08 | 2.10 | 0.16 | 2.34 |
| 6 | PETN | 0.04 | 1.17 | 0.05 | 1.72 |

3.5 加标样本定性分析结果

表 5. 50 ng/mL 加标样本与标准溶液分析比对结果

| 序号 | 化合物名称 | 保留时间 (min) | | 相对误差 (%) | 定量离子丰度比 (%) | | 允差范围 (%) |
|----|--------|------------|-------|----------|-------------|-------|-------------|
| | | 加标样本 | 标准溶液 | | 加标样本 | 标准溶液 | |
| 1 | Tetryl | 6.096 | 6.091 | 0.08 | 50.13 | 49.97 | 42.61~57.64 |
| 2 | RDX | 5.712 | 5.711 | 0.02 | 50.52 | 52.96 | 40.42~60.62 |
| 3 | TNT | 6.363 | 6.336 | 0.43 | 50.93 | 54.69 | 40.74~61.12 |
| 4 | HMX | 5.018 | 5.003 | 0.30 | 65.39 | 68.72 | 52.31~78.58 |
| 5 | NG | 6.261 | 6.239 | 0.35 | 40.83 | 35.65 | 30.63~51.04 |
| 6 | PETN | 6.422 | 6.427 | 0.08 | 20.03 | 22.62 | 16.03~24.03 |

称取约1克阴性尘土，按前述2步骤，制备浓度为50 ng/mL的加标样本溶液，分析结果显示，加标样本溶液中目标物与标准物质的色谱峰保留时间一致，相对误差在0.02%~0.43%之间，且各目标物的离子丰度比符合定性要求，阴性质控样品无干扰，其结果如表5所示。

4 结论

本文基于《三硝基甲苯等6种有机炸药及其爆炸残留物检验 液相色谱-质谱法》的标准要求，利用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪对三硝基甲苯等6种有机炸药及其爆炸

残留物成分建立检验方法。结果显示：重复性实验中，标准溶液和加标样品溶液中，6种目标物的峰面积和保留时间的重复性结果分别在0.38%~3.21%和0.04%~0.23%之间；以阴性尘土为基质，对加标样本进行分析，其结果与标准物质分析结果比对，其保留时间、离子丰度比均符合阳性定性要求。基于各项数据，证明本方法灵敏度高、重复性好，分析效率高，适用于三硝基甲苯等6种有机炸药及其爆炸残留物成分的定性分析，也可为相关化合物检测提供参考。



NCI-GCMS 法用于 6 种有机炸药检测

摘要: 本文利用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪负化学电离方式对硝化甘油 (NG)、梯恩梯 (TNT)、太安 (PETN)、黑索金 (RDX)、特屈儿 (CE)、奥克托金 (HMX) 等 6 种有机炸药进行分析。验证了 30 m 和 8 m 两种长度色谱柱对有机炸药的分析情况, 结果表明, 当色谱柱长度为 8 m 时, 六种目标物均能获得良好分离。在 0.025~10 mg/L 浓度范围内, 6 种物质均使用二次曲线定量, 线性相关系数均大于 0.999。1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 小于 3.67%。样品加标回收率为 103%~122%。在所列条件下, 该方法可对有机炸药进行有效分析。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪 NCI 有机炸药

随着世界各国反恐能力的提升, 恐怖袭击的手段也发生了很大变化, 利用高能有机炸药进行爆炸恐怖袭击的案件不断发生, 严重危害人民的生命财产和公共安全。通过对犯罪现场相关物证中有机炸药的检验鉴定, 可以为案件侦破提供关键的线索和证据, 因此有机炸药爆炸物的分析研究是打击恐怖势力、快速侦破案件的重要措施。

质谱已经成为有机炸药分析的重要工具, 但是由于以下两方面的原因, 往往给有机炸药的检测带来困难, 一是一些有机炸药如硝酸酯类热稳定性差、易分解; 二是绝大多数有机炸药含有亲电的硝基基团, 采用EI电离方式难以得到高强度碎片离子。

本文采用岛津GCMS-QP2020负化学电离方式 (NCI) 建立了有机炸药检测的通用方法, 可用于六种有机炸药的检测。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5 (8 m×0.25 mm×0.25 μm)

高压进样: 40 kPa (1 min)

柱温程序: 60 °C(1 min)_20 °C/min_200 °C_25 °C/min_250 °C (5 min)

离子化方式: NCI

离子源温度: 200 °C

进样口温度: 180 °C

色谱质谱接口温度: 200 °C

流速控制方式: 恒线速度方式

检测器电压: 调谐电压+0.3 kV

线速度: 96.9 mL/min

采集模式: SIM, 离子信息见表1

进样方式: 不分流进样

2 样品前处理

准确称取5 g样品, 加入10 mL丙酮, 涡旋混匀1 min, 浸泡1小时后, 4200 rpm离心5 min, 取上清液上机分析。(取样量需根据实际情况确定, 必要时需对提取液进行浓缩)

3 结果与讨论

3.1 色谱条件优化结果

研究表明,一些有机炸药组分热稳定性差,使用长柱难以进行有效的检测。选取30 m、8 m两种长度色谱柱对6种有机炸药单标进行测试。结果表明,当色谱柱长度为30 m时,PETN、NG、TNT、CE四种有机炸药能被分离测试,RDX、HMX两种有机炸药不出峰;当色谱柱长度为8 m时,6种有机炸药均能被分离测试。当进样口温度过高时,NG、PETN分解不出峰。

3.2 标准溶液谱图

标准溶液TIC图见图1,各组分SIM图见图2。

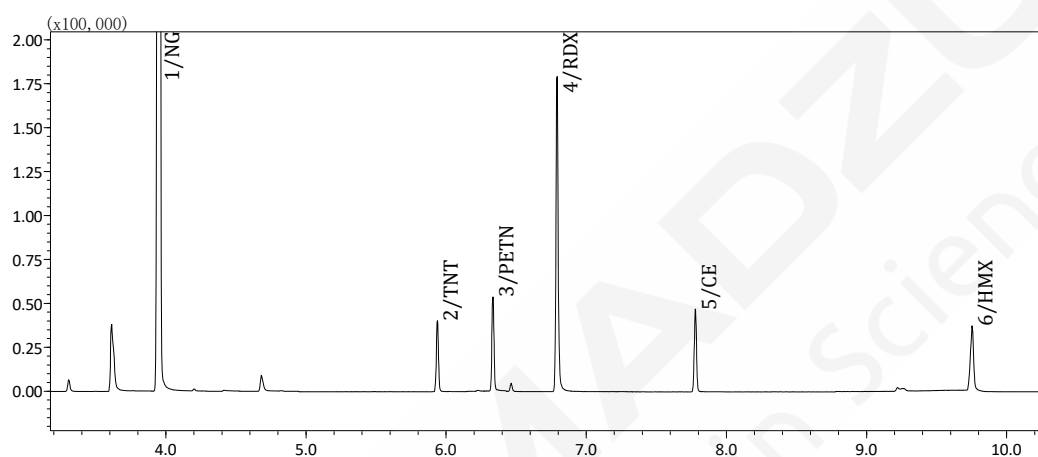


图 1.标准溶液 TIC 图 (10 µg/mL)

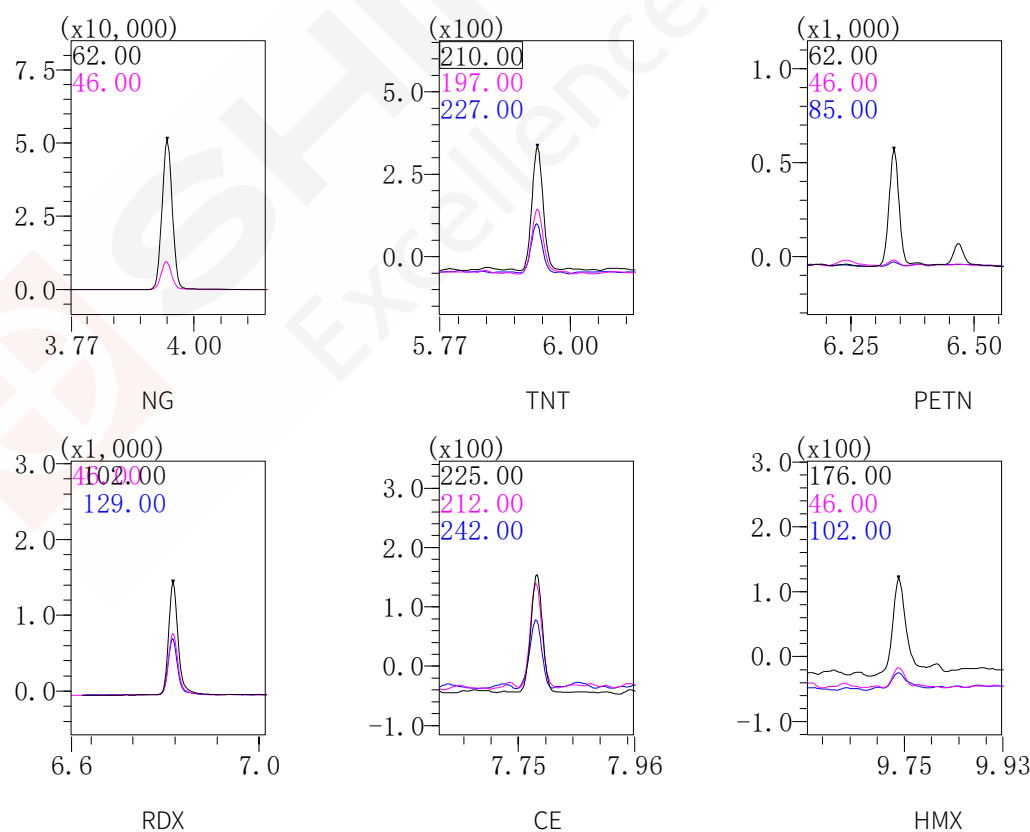


图 2. 各组分 SIM 图 (0.5 µg/mL)

表 1.有机炸药组分信息

| No. | 名称 | CAS 号 | 保留时间 (min) | 定量离子 | 定性离子 1 | 定性离子 2 |
|-----|------|-----------|------------|------|--------|--------|
| 1 | NG | 55-63-0 | 3.960 | 62 | 46 | - |
| 2 | TNT | 118-96-7 | 5.940 | 210 | 197 | 227 |
| 3 | PETN | 78-11-5 | 6.340 | 62 | 46 | 85 |
| 4 | RDX | 121-82-4 | 6.795 | 102 | 129 | 46 |
| 5 | CE | 479-45-8 | 7.780 | 225 | 212 | 242 |
| 6 | HMX | 2691-41-0 | 9.770 | 176 | 46 | 102 |

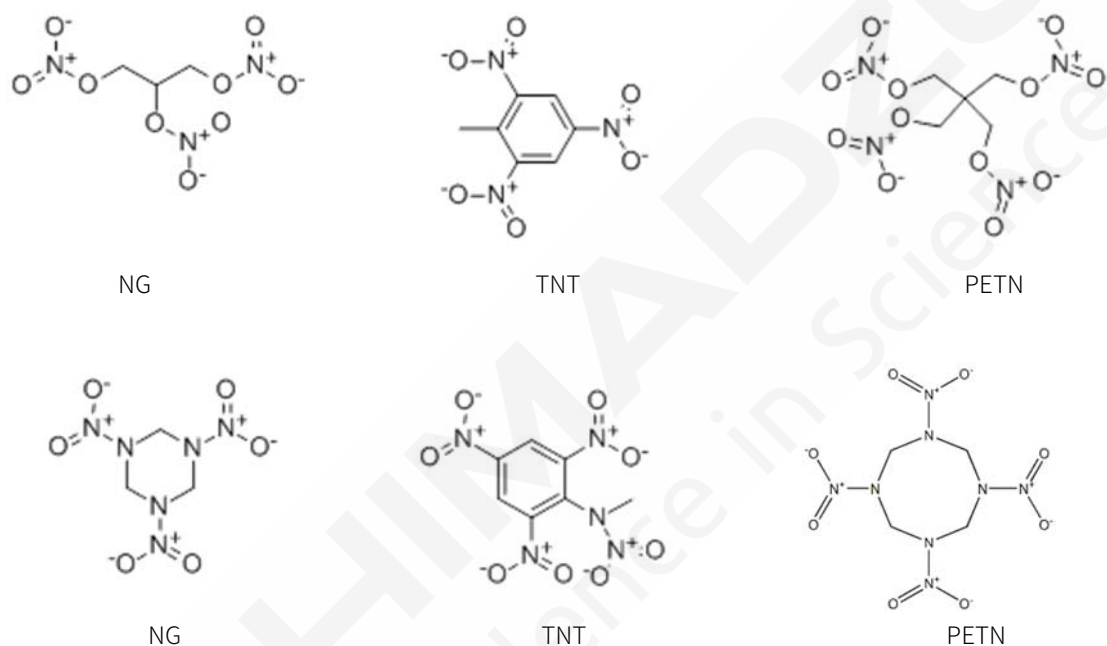
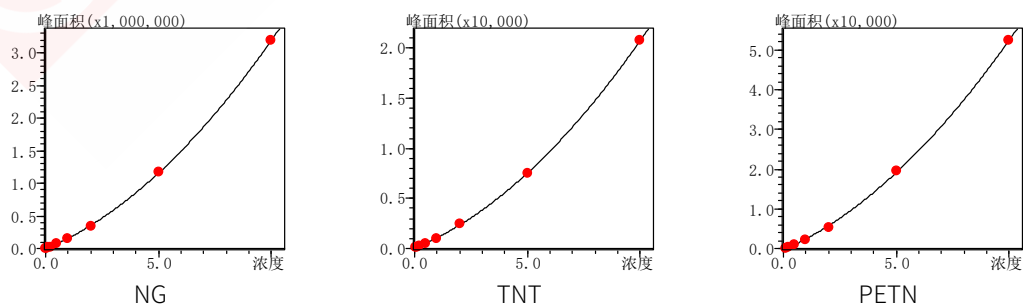


图 3. 组分结构式

3.3 标准曲线和仪器检出限

使用丙酮为溶剂，配制混合标准溶液，除HMX外，其余五种有机炸药浓度分别为0.025、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，HMX浓度为0.25、0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 取1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线，化合物标准曲线如图4所示。根据信噪比计算检出限，标准曲线信息及仪器检出限结果见表2。



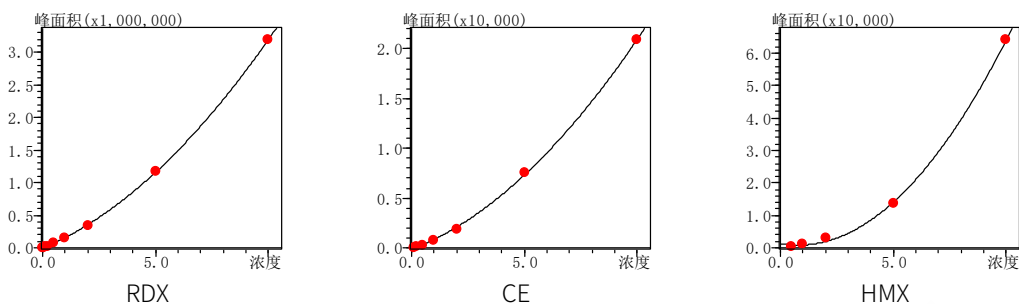


图 4. 化合物标准曲线

表 2. 标准曲线信息及检出限

| No. | 组分名称 | 线性范围 ($\mu\text{g/mL}$) | 相关系数 (R) | 检出限 ($\mu\text{g/mL}$) |
|-----|------|------------------------------|-------------|-----------------------------|
| 1 | NG | 0.025~10 | 0.9999 | 0.002 |
| 2 | TNT | 0.05~10 | 0.9999 | 0.078 |
| 3 | PETN | 0.1~10 | 0.9998 | 0.009 |
| 4 | RDX | 0.05~10 | 0.9998 | 0.139 |
| 5 | CE | 0.2~10 | 0.9998 | 0.076 |
| 6 | HMX | 5~100 | 0.9997 | 1.71 |

3.4 重复性实验

取 $1 \mu\text{g/mL}$ 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3. 重复性测试结果

| No. | 组分名称 | 面积 1 | 面积 2 | 面积 3 | 面积 4 | 面积 5 | 面积 6 | RSD (%) |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 1 | NG | 97698 | 98449 | 97502 | 96518 | 98823 | 99310 | 1.03 |
| 2 | TNT | 378 | 377 | 384 | 372 | 381 | 382 | 1.13 |
| 3 | PETN | 1568 | 1449 | 1476 | 1524 | 1591 | 1552 | 3.60 |
| 4 | RDX | 4045 | 4015 | 4184 | 4139 | 4233 | 4225 | 2.23 |
| 5 | CE | 489 | 475 | 508 | 495 | 459 | 503 | 3.76 |
| 6 | HMX | 3032 | 3277 | 3308 | 3265 | 3096 | 3197 | 3.45 |

3.5 加标回收率

对空白检材样品进行加标测试，加标量为 $2 \mu\text{g/g}$ ，测试结果见表 4。

表 4. 样品测试及回收率结果

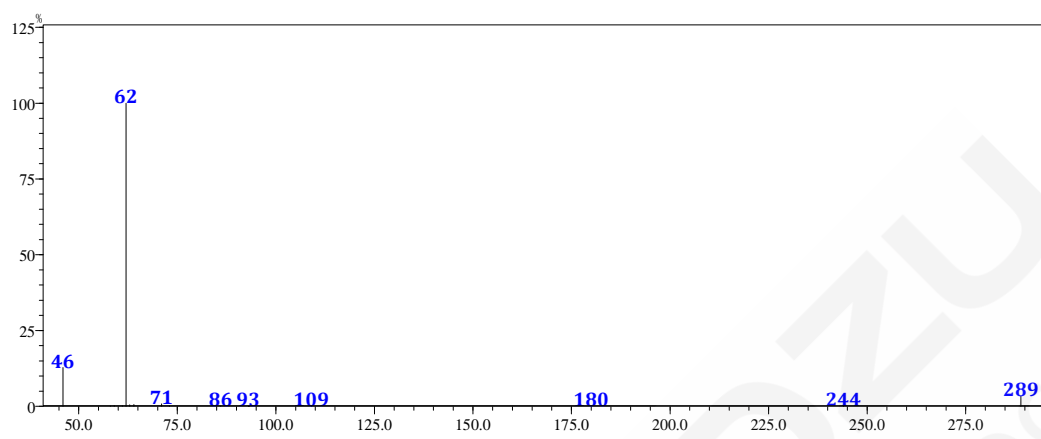
| No. | 组分名称 | 样品测试结果 | 加标结果 1 | 加标结果 2 | 加标平均值 | 加标回收率 (%) |
|-----|------|--------|--------|--------|-------|-----------|
| 1 | NG | N.D | 1.04 | 1.01 | 1.03 | 103 |
| 2 | TNT | N.D | 1.24 | 1.20 | 1.22 | 122 |
| 3 | PETN | N.D | 1.13 | 1.07 | 1.10 | 110 |
| 4 | RDX | N.D | 1.14 | 1.10 | 1.12 | 112 |
| 5 | CE | N.D | 1.10 | 1.22 | 1.16 | 116 |
| 6 | HMX | N.D | 1.24 | 1.17 | 1.21 | 121 |

4 结论

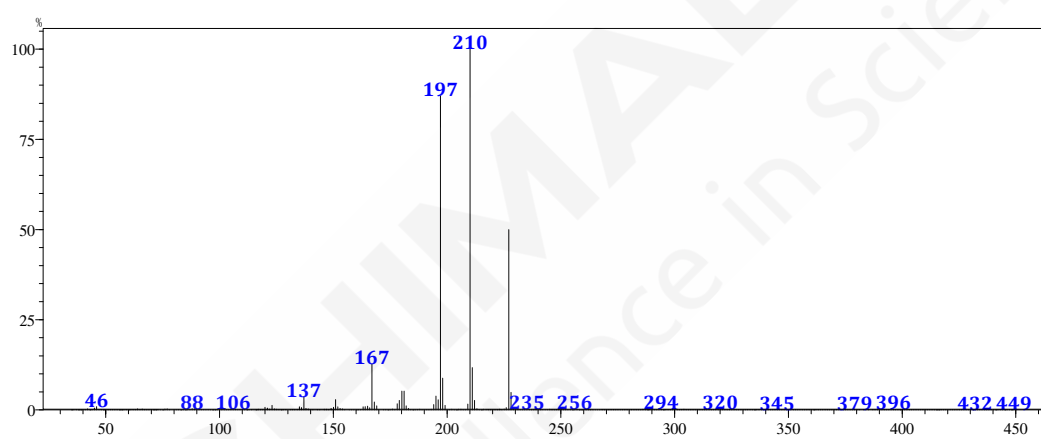
本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NCI 负电离方式建立了 6 种有机炸药的通用检测方法，在 $0.025\sim 10 \mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。1

μg/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 小于 3.80%，精密度良好。样品加标回收率为 103%~122%。在选择的实验条件下，该方法能有效检测 6 种有机炸药组分。

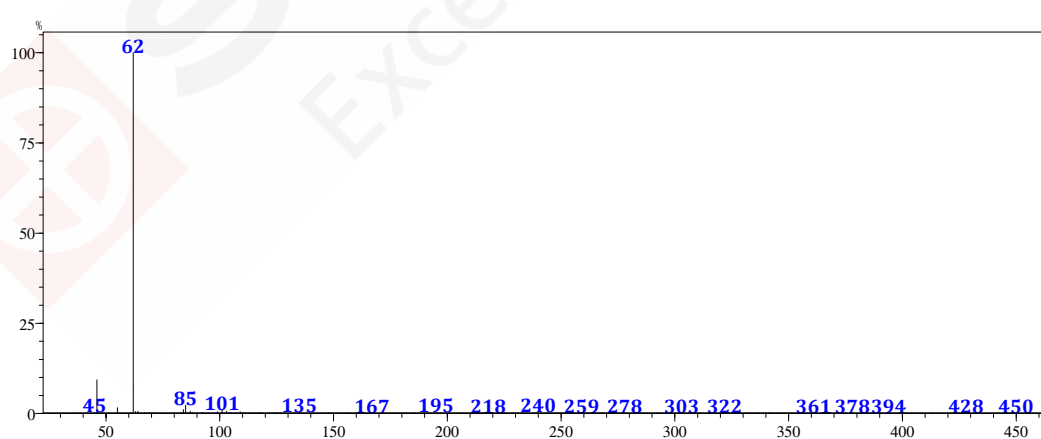
附录：六种有机炸药 NCI 质谱图



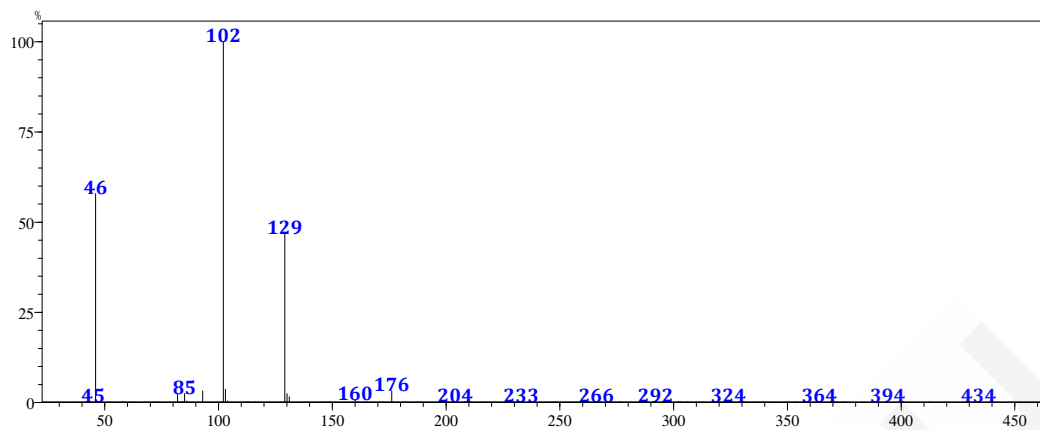
硝化甘油 (NG)



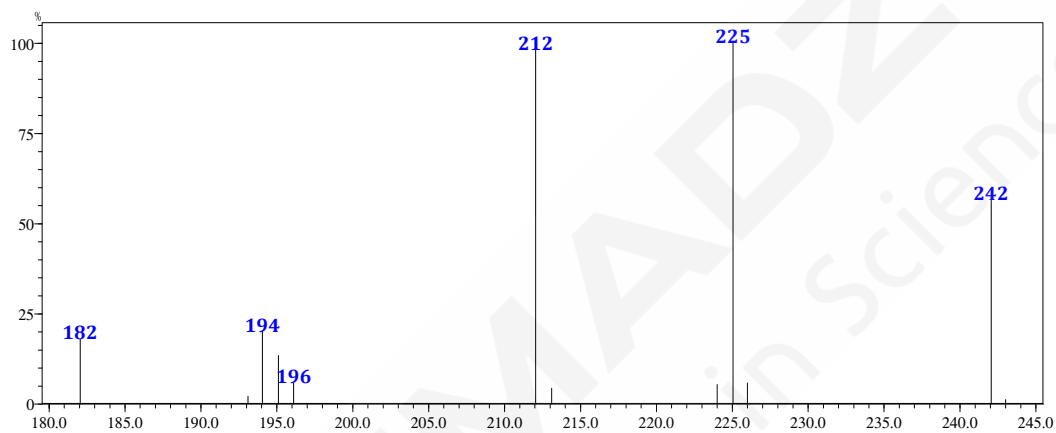
三硝基甲苯 (TNT)



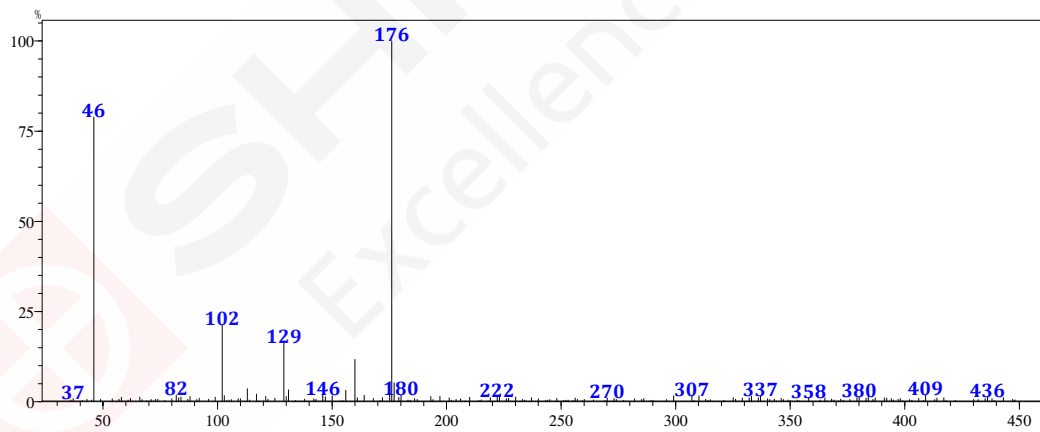
太安 (PETN)



黑索金 (RDX)



特屈儿 (CE)



奥克托金 (HMX)

GCMS 法测定射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分

摘要：射击残留物是指枪械开火时，随着弹头和弹壳一起飞出枪膛、会沾染到枪械周围物体上的一些微量物质。不同枪械、不同弹药的射击残留物有一定差异。本文使用 GCMS-QP2020 NX 和 GCMS-TQ8040 NX 建立了二苯胺等 5 种射击残留物中有机组分的定性分析方法。方法稳定可靠，灵敏度高，可用于疑似射击残留物样品中有机组分的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 三重四极杆气质联用仪 射击残留物

枪支在击发过程中，撞针撞击底火引燃发射药，发射药燃烧产生的气体将弹头从枪口推出，弹壳从抛壳孔抛出。射击残留物就是在这个过程中，随着弹头和弹壳一起飞出枪膛的一些微量物质。射击残留物包括有机组分和无机组分两类。有机组分主要来自发射药，如硝化甘油、2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯 (2,6-DNT)、二苯胺 (DPA) 等。无机组分主要来自于子弹底火、弹壳和枪体，主要是一些含 Pb、Fe、Cu、Zn、Sn、K、S、Cl 等元素的物质。

射击残留物在枪械每次开火后都会产生，并且会沾染到枪械周围的物体上，不同枪械、不同弹药的射击残留物有一定差异。因此在枪击案件调查中，提取和分析射击残留物十分重要。本文参考 GA/T 2076-2023 《法庭科学 射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分检验 气相色谱-质谱法》，使用 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪和 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了射击残留物中 5 种常见有机组分的定性分析方法。实验结果表明，该方法稳定可靠，灵敏度高，满足标准要求，可用于疑似射击残留物检材样品中有机组分的测试。

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040 NX

1.2 GCMS分析条件

GC参数：

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm ×0.25 μm

柱温程序：90 °C_15 °C/min_290 °C (5 min)

进样口温度：280 °C

载气：氦气

进样方式：不分流进样

载气控制方式：色谱柱流量

进样量：1 μL

色谱柱流量：1.4 mL/min

MS参数：

离子化方式：EI

溶剂延迟时间：4 min

接口温度：280 °C

检测器电压：相对调谐结果+0.2 kV

离子源温度：230 °C

采集模式：SIM，离子信息见表1

1.3 GCMSMS分析条件

GC参数和1.2中一致

MS参数:

离子化方式: EI

溶剂延迟时间: 4 min

离子源温度: 230°C

检测器电压: 相对调谐结果+0.6 kV

接口温度: 280°C

采集模式: MRM, 离子对和碰撞电压信息见表3

2 样品及前处理

取疑似射击残留物检材于离心管中, 用丙酮浸没, 超声提取15min。浸提液用有机滤膜过滤后氮吹至近干, 再用1mL丙酮复溶后取上清液上机测试。

3 结果与讨论

3.1 GCMS 分析结果

取浓度为 0.5 mg/L 的射击残留物定性用标准溶液, 采用 GCMS 检测, 得到标准溶液谱图见图 1, 各化合物保留时间和选择离子见表 1。采集浓度为 0.05 mg/L 的质控用标液数据, 以 3 倍信噪比计算 5 种组分仪器检出限, 各化合物检出限见表 1, 质量色谱图见图 2。

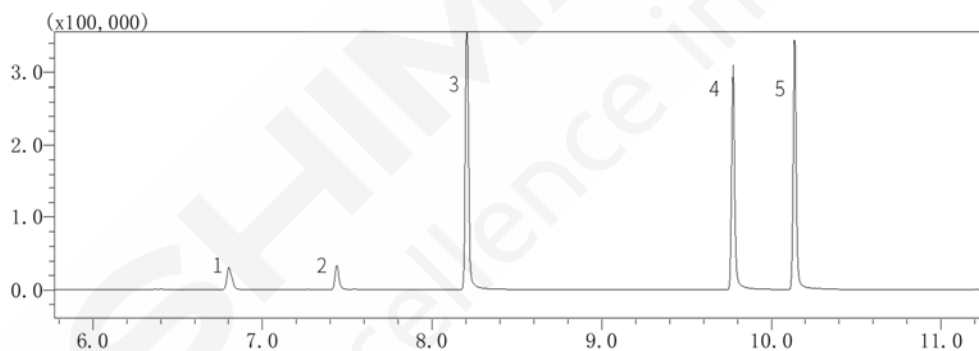


图 1. 射击残留物中 5 种有机组分的 GCMS 色谱图 (0.5 mg/L)

表 1. 射击残留物中 5 种有机组分色谱质谱参数

| No. | 化合物名称 | 英文缩写 | Cas No. | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) | 仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|-----------|---------|----------|---------------|---------------|---------------|------------------------------|
| 1 | 2,6-二硝基甲苯 | 2,6-DNT | 606-20-2 | 6.802 | 165 | 89、63、148 | 6.6 |
| 2 | 2,4-二硝基甲苯 | 2,4-DNT | 121-14-2 | 7.439 | 165 | 89、119、63 | 10.2 |
| 3 | 二苯胺 | DPA | 122-39-4 | 8.205 | 169 | 168、167、170 | 1.3 |
| 4 | 甲基中定剂 | MC | 611-92-7 | 9.774 | 134 | 106、240、183 | 1.0 |
| 5 | 乙基中定剂 | EC | 85-98-3 | 10.136 | 120 | 148、164、268 | 1.7 |

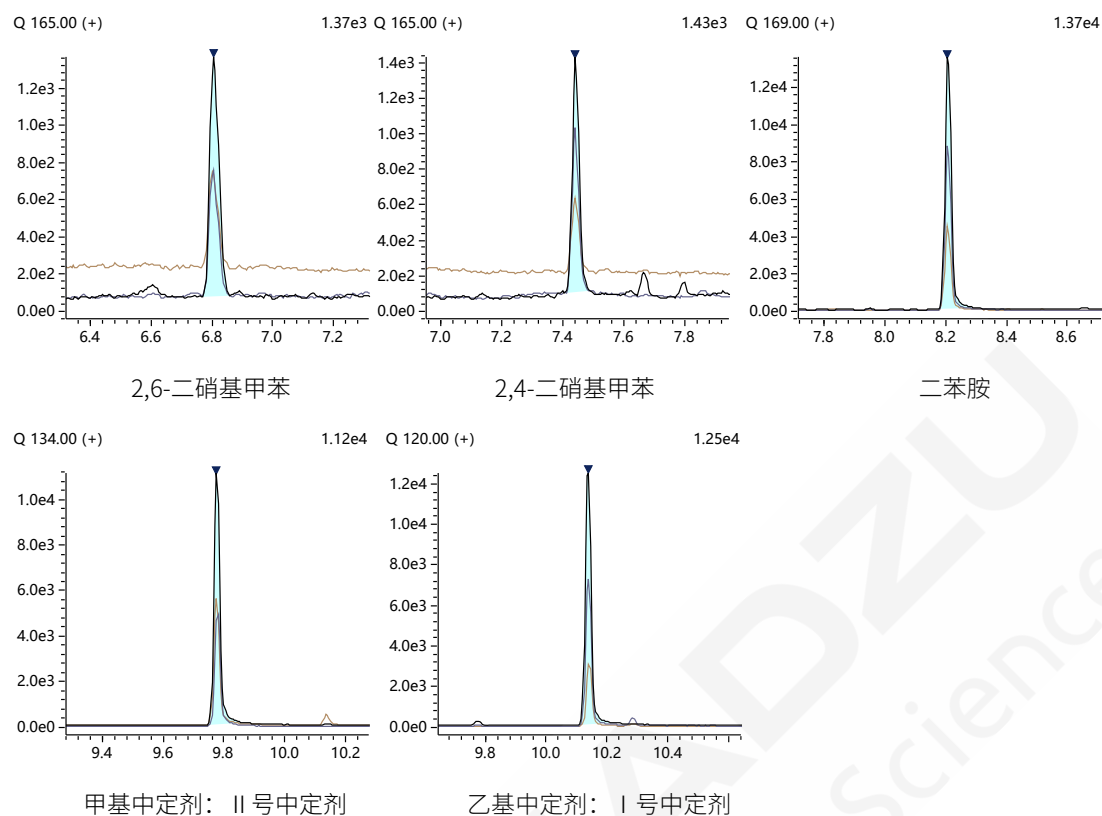


图 2. 射击残留物中 5 种有机组分的质量色谱图 (0.05 mg/L)

取浓度为0.05mg/L的混标溶液，平行测试6次，连续进样，考察各目标物峰面积的重复性，测定结果见表2。

表2. 重复性实验结果 (n=6)

| No. | 化合物名称 | 峰面积 1 | 峰面积 2 | 峰面积 3 | 峰面积 4 | 峰面积 5 | 峰面积 6 | RSD (%) |
|-----|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 1 | 2,6-二硝基甲苯 | 2738 | 2891 | 2968 | 2917 | 2812 | 2743 | 3.27 |
| 2 | 2,4-二硝基甲苯 | 2115 | 2216 | 2213 | 2121 | 2028 | 2047 | 3.75 |
| 3 | 二苯胺 | 19616 | 20216 | 20473 | 20364 | 20705 | 20998 | 2.31 |
| 4 | 甲基中定剂 | 15384 | 15909 | 16188 | 16105 | 16418 | 16812 | 2.98 |
| 5 | 乙基中定剂 | 12390 | 13573 | 13469 | 13371 | 13594 | 13908 | 3.88 |

按章节2处理疑似射击残留物检材样品，上机测试。下图3为检材样品、GCMS定性用标准溶液 (0.5 mg/L) 和质控用标准溶液 (0.05 mg/L) 对比色谱图。质控用标准溶液出峰正常。检材样品中组分1和组分2参考离子比率和标准溶液参考离子比率不一致，组分3-5保留时间处未出峰。检材样品结果为阴性。

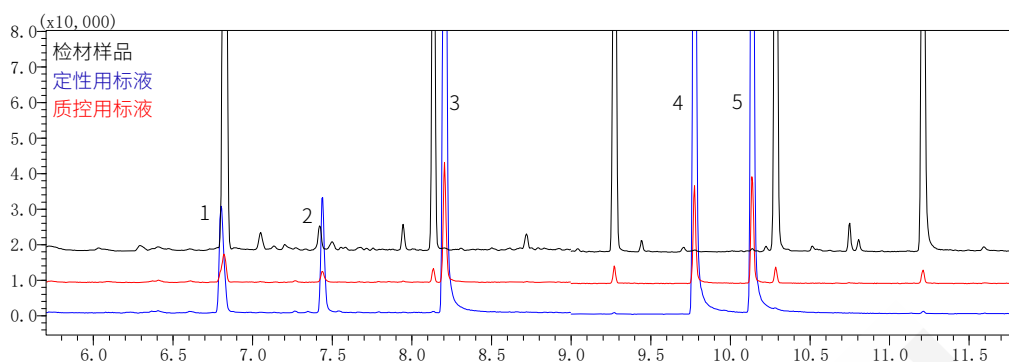


图 3. 疑似射击残留物检材样品、定性用标准溶液、质控用标准溶液 GCMS 对比色谱图

3.2 GCMSMS 样品分析结果

取浓度0.05 mg/L的射击残留物定性用标准溶液，采用GCMSMS检测，得到标准溶液谱图见图4，各化合物保留时间和选择离子对、碰撞电压见表3。采集浓度为0.005 mg/L的质控用标液数据，以3倍信噪比（ASTM）计算5种组分仪器检出限，各化合物检出限见表3，质量色谱图见图5。

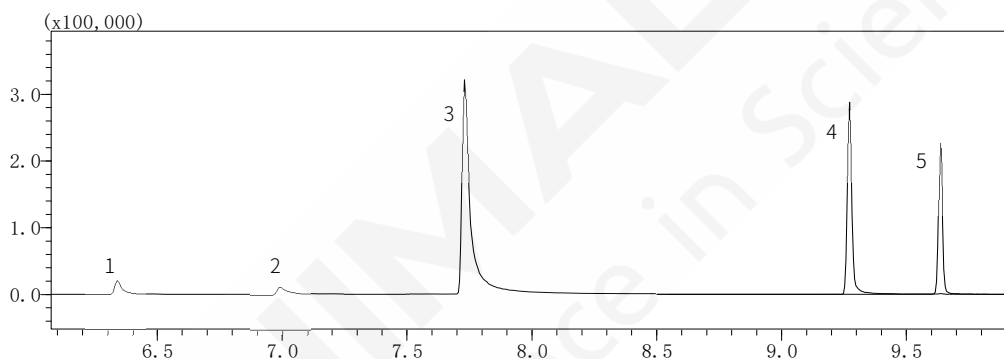
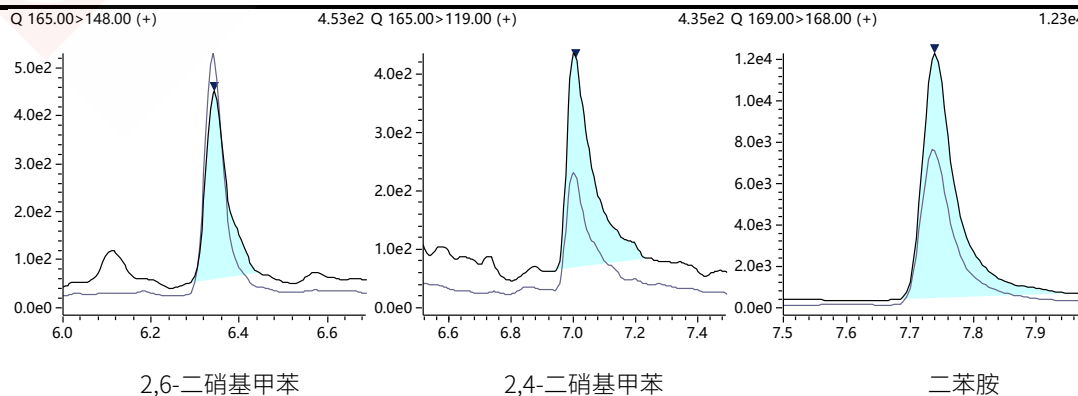


图 4. 射击残留物中 5 种有机组分的 GCMSMS 色谱图 (0.05 mg/L)

表 3. 射击残留物中 5 种有机组分色谱质谱参数

| No. | 化合物名称 | 保留时间 (min) | 定量离子对 (m/z) | 碰撞电压 (V) | 定性离子对 (m/z) | 碰撞电压 (V) | 仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|-----------|---------------|----------------|-------------|----------------|-------------|------------------------------|
| 1 | 2,6-二硝基甲苯 | 6.341 | 165.00>148.00 | 5 | 165.00>63.00 | 20 | 1.8 |
| 2 | 2,4-二硝基甲苯 | 6.996 | 165.00>119.00 | 5 | 165.00>63.00 | 25 | 0.8 |
| 3 | 二苯胺 | 7.735 | 169.00>168.00 | 10 | 168.00>167.00 | 15 | 0.1 |
| 4 | 甲基中定剂 | 9.273 | 134.00>106.00 | 5 | 134.00>77.00 | 10 | 0.1 |
| 5 | 乙基中定剂 | 9.636 | 148.00>120.00 | 5 | 120.00>77.00 | 15 | 0.1 |



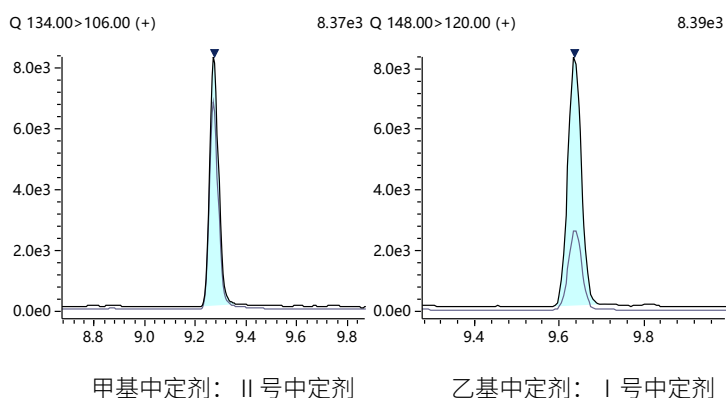


图 5. 射击残留物中 5 种有机组分的质量色谱图 (0.005 mg/L)

取浓度为0.005 mg/L的混标溶液，平行测试6次，连续进样，考察各目标物峰面积的重复性，测定结果见表4。

表4. 重复性实验结果 (n=6)

| 组分名称 | 峰面积 1 | 峰面积 2 | 峰面积 3 | 峰面积 4 | 峰面积 5 | 峰面积 6 | 平均峰 面积 | RSD (%) |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|---------|
| 2,6-DNT | 1351 | 1341 | 1465 | 1417 | 1523 | 1452 | 1425 | 4.92 |
| 2,4-DNT | 1783 | 1918 | 1868 | 1855 | 1892 | 2055 | 1895 | 4.78 |
| DPA | 42782 | 42876 | 44361 | 45270 | 45326 | 44270 | 44148 | 2.52 |
| MC | 18844 | 18793 | 19523 | 19485 | 19631 | 19307 | 19264 | 1.87 |
| EC | 17993 | 18118 | 18530 | 18310 | 18718 | 18640 | 18385 | 1.59 |

按章节2处理疑似射击残留物检材样品，上机测试。下图6为检材样品、GCMSMS定性用标准溶液 (0.05 mg/L) 和质控用标准溶液 (0.005 mg/L) 对比色谱图。质控用标准溶液出峰正常。检材样品中组分1和组分3参考离子比率和标准物质参考离子比率不一致，组分2、组分4和组分5保留时间处未出峰。检材样品结果为阴性。

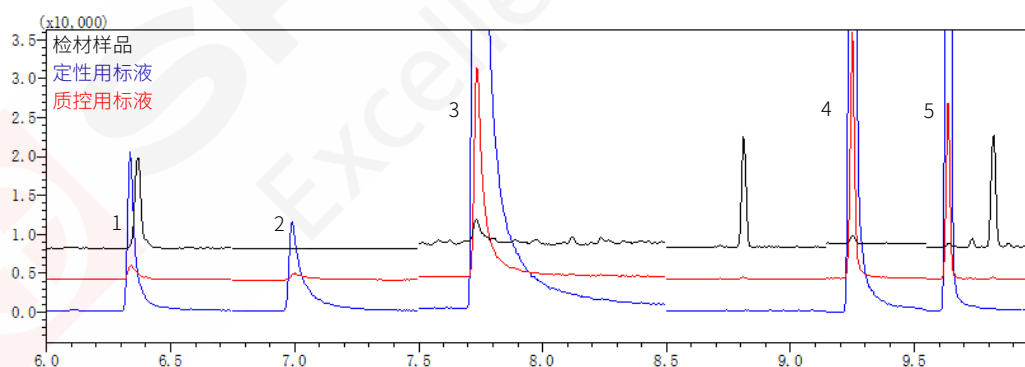


图 6. 疑似射击残留物检材样品、定性用标准溶液、质控用标准溶液 GCMSMS 对比色谱图

4 结论

本文使用 GCMS-QP2020 NX 和 GCMS-TQ8040 NX 建立了射击残留物中 5 种有机组分的测定方法。实验结果表明，浓度为 0.05 mg/L 的 GCMS 定性质控用标准溶液平行进样 6 次，各组分 RSD 均小于 4%；以 3 倍信噪比 (ASTM) 计算各组分 GCMS 上的仪器检出限在 1.0~10.2 $\mu\text{g/L}$ 之间。浓度为 0.005 mg/L 的 GCMSMS 定性质控用标准溶液平行进样 6

次，各组分 RSD 均小于 5%；以 3 倍信噪比（ASTM）计算各组分 GCMSMS 上的仪器检出限在 0.1~1.8 $\mu\text{g/L}$ 之间。该方法操作简单，重复性好，灵敏度高，满足标准检出限要求，可用于射击残留物中有机组分的测定。



爆炸物的 X 射线荧光定性-定量分析

摘要: 通过 X 射线荧光快速无损地对爆炸物进行最早期的定性-定量分析, 可以帮助公安司法机关初步快速查明爆炸物的来源提高了效率。而具有高灵敏度、高分辨率且采用了新型硅漂移检测器 (SDD) 的岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪, 非常适用于对爆炸物的早期定性-定量分析, 操作简单, 方便快捷, 无需复杂的化学前处理。

关键词: 爆炸物 X 射线荧光定性-定量分析

目前市面上爆炸物主要来源有下列几种:

- 1) 黑火药: 硝酸钾、硫磺、炭粉;
- 2) 烟花类: 氯酸钾、高氯酸钾、硫磺及产生颜色的金属粉末(Mg/Al/Cu/Ti等);
- 3) 高锰酸盐: 高锰酸钾、硫磺、炭粉;
- 4) 灼热剂: 黑铜矿、赤铁矿、金属铝;
- 5) 肥料类易爆物: 硝酸铵;
- 6) 有机爆炸物: 三硝基甲苯 (TNT)、戊硝; 酯 (PETN)、1.3.5三氮杂苯 (RDX) 等。

根据各类爆炸物的主量元素不同, 通过X射线荧光的定性-定量分析即可初步筛查为何种爆炸物, 这为公安司法机关的快速查明爆炸物的来源提高了效率。

岛津EDX-7000 能量色散型X射线荧光光谱仪, 采用新型硅漂移检测器 (SDD), 实现了高灵敏度、高分辨率的分析要求, 能够方便快速地对爆炸物进行定性-定量分析, 无须化学前处理, 操作简单, 方便快捷。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱



图1. EDX-7000

1.2 分析条件

分析元素: ^{11}Na - ^{92}U

DT(%): 30

氛 围: 真空

滤光片: 无

电压 (kV): 15, 50

分析时间(s): 60

电流 (uA): 自动

2 样品前处理

爆炸物样品直接装样品杯中轻轻压实后进行分析，无须化学前处理。

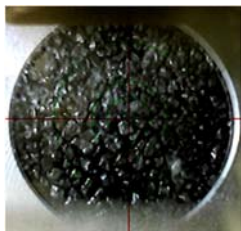


图 2. 黑火药

3 结果与讨论

3.1 使用定性-定量分析条件进行分析的结果

| 样品: | 2 | | | | |
|-----|----------|-----------|-------|------|----------|
| 分析物 | 结果 | [3-sigma] | 处理-计算 | 线 | 强度 |
| K | 83.469 % | [0.197] | 定量-FP | K Ka | 210.1742 |
| S | 15.226 % | [0.043] | 定量-FP | S Ka | 144.9004 |
| Si | 0.501 % | [0.018] | 定量-FP | SiKa | 1.3573 |
| Fe | 0.374 % | [0.007] | 定量-FP | FeKa | 9.2221 |
| Cu | 0.273 % | [0.005] | 定量-FP | CuKa | 11.8793 |
| Zn | 0.157 % | [0.005] | 定量-FP | ZnKa | 8.0579 |

说明：归一法定性-定量分析结果中不包括仪器不能测试的 Na 以前的元素（如 C 等）。

3.2 分析结果谱图

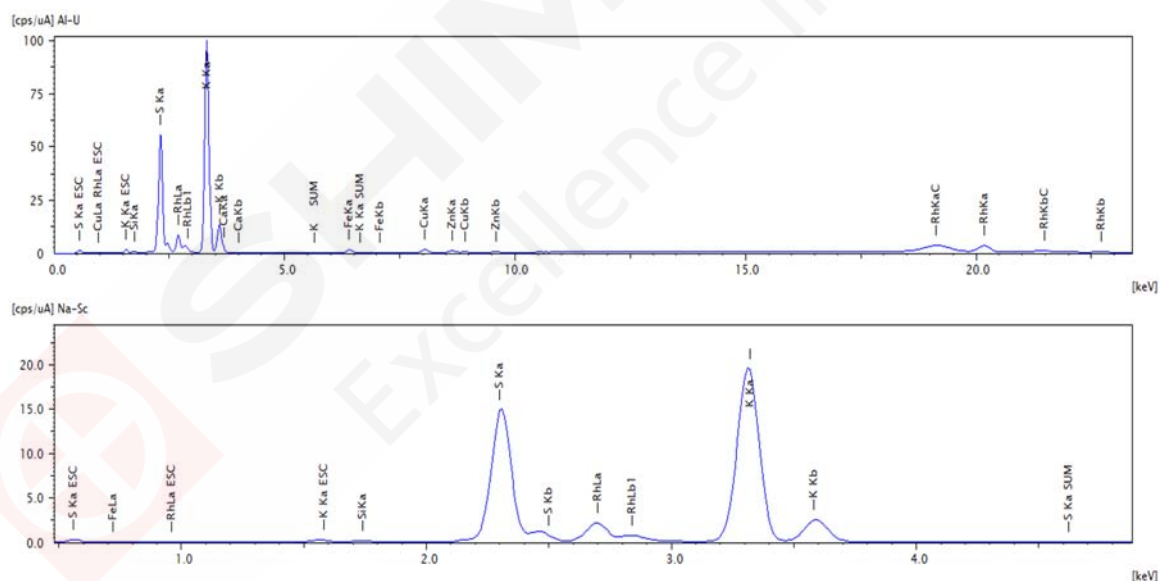


图 3. 分析结果谱图

3.3 分析结果初步判定

3.3.1 根据目前爆炸物来源的主要成分及其含有元素进行定性-定量分析。

表 1. 爆炸物主要成分及元素

| 爆炸物来源 | 主要成分 | 含有主要元素 | EDX-7000 能分析元素 |
|-------|----------------|----------------|----------------|
| 黑火药 | 硝酸钾、硫磺、炭粉 | K, S, C, O, N | K, S |
| 烟花类 | 氯酸钾、高氯酸钾、硫磺及产生 | K, S, C, Cl, O | K, S, Cl |

| | | | |
|--------|--|----------------|----------------|
| | 颜色的金属粉末(Mg/Al/Cu/Ti 等) | Mg, Al, Cu, Ti | Mg, Al, Cu, Ti |
| 高锰酸盐 | 高锰酸钾、硫磺、炭粉 | Mn, K, S, C, O | Mn, K, S, |
| 灼热剂 | 黑铜矿、赤铁矿、金属铝 | Cu, Fe, Al | Cu, Fe, Al |
| 肥料类易爆物 | 硝酸铵 | N, O, H | 无 |
| 有机爆炸物 | 三硝基甲苯 (TNT)、戊硝酯(PETN)、 1.3.5 三氮杂苯 (RDX) 等 | N, C, O, H | 无 |

3.3.2 根据爆炸物定性主要元素进行爆炸物来源的初步判定。

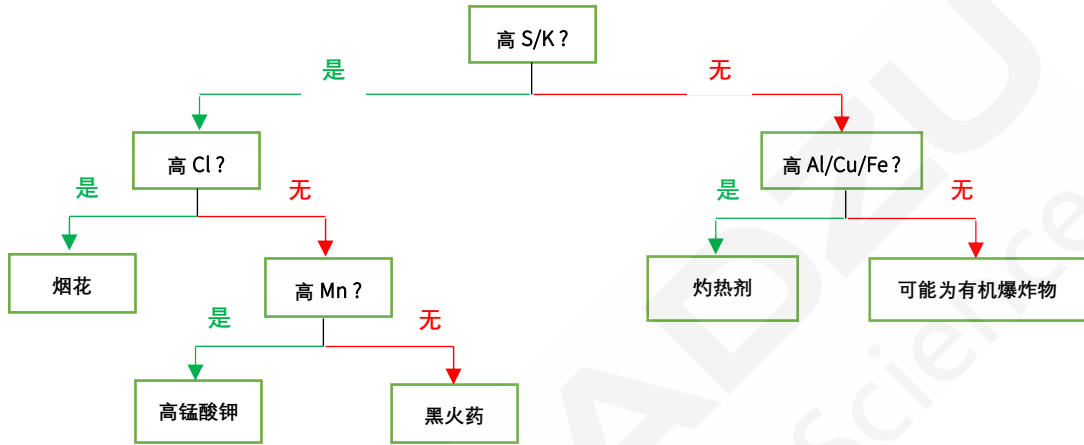


图4. 爆炸物来源初步判定程序

说明：1) 主要针对表1中爆炸物主要成分及元素而进行表1中所罗列爆炸物种类的初步判定；

2) 有机爆炸物如三硝基甲苯 (TNT)、戊硝酯 (PETN)、1.3.5三氮杂苯 (RDX) 等的最终精确判定需要傅里叶变换红外光谱 (FTIR系列) 的定性分析及确认以后的GC-MS进一步的定量分析。

3.3.3 根据爆炸物定性主要元素进行爆炸物来源的初步判定程序得出，上述样品定性-定量结果中主要元素为S/K，无高Cl，无高Mn，无高Al/Cu/Fe，故样品可初步判定为黑火药类爆炸物。进行以C（炭）作平衡、K以KNO₃的形式表示的数据重新归一法处理后结果如下图5。

| 样品: 分析物 | 2-1 | 结果 | [3-sigma] | 处理-计算 | 线 | 强度 |
|------------|-----|----------|-----------|-------|-------|----------|
| KNO3 | | 22.019 % | [0.052] | 定量-FP | K Ka | 210.1742 |
| S | | 2.980 % | [0.008] | 定量-FP | S Ka | 144.9004 |
| Si | | 0.116 % | [0.004] | 定量-FP | SiKa | 1.3573 |
| Fe | | 0.022 % | [0.000] | 定量-FP | FeKa | 9.2221 |
| Cu | | 0.015 % | [0.000] | 定量-FP | CuKa | 11.8793 |
| Zn | | 0.009 % | [0.000] | 定量-FP | ZnKa | 8.0579 |
| C | | 74.839 % | [-----] | 平衡 | ----- | ----- |

图5. 定性分析处理后结果

如果需要更进一步确认爆炸物为黑火药中硝酸钾、硫磺、炭粉的含量及物相，也可使用岛津电子探针显微镜分析仪 (EPMA系列)、X射线衍射仪 (XRD系列)、原子光谱 (AAS/ICP系列)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR系列) 等仪器配套完成。

4 结论

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪非常适合公安司法机关对爆炸物进行快速定性-定量分析，来初步确认爆炸物的来源。操作简单，方便快捷，无需化学前处理。

岛津电子探针 EPMA 在气枪铅弹检定中的应用

摘要：气枪弹测试依据的是国标和公安部通知，司法第三方在出具检测报告时往往也只做出是否为气枪弹的判断，而后来“两高”的司法解释中对于气枪铅弹的认定给出了量刑指示，这就导致了需要对材质进行判断，即不仅需要判断是否是气枪弹还需要认定是否为气枪铅弹。本文测试结果展示了岛津电子探针 EPMA 可以快速地对材质进行区分和确认，为司法量刑提供科学参考。同时也对比了能谱仪 EDS 和电子探针 EPMA 的测试结果，说明了在应对成分复杂的检材时，使用电子探针 EPMA 可以排除由于能谱仪 EDS 的灵敏度和分辨率所导致的假象数据。

关键词：气枪弹 气枪铅弹 材质检定 电子探针

鉴于涉枪犯罪的严重危害性，我们国家实行严厉的控枪、控弹政策，管制范围不仅限于以火药燃烧气体压力为动力的制式枪支，还包括非法制造、持有、运输、贩卖高压气枪、仿真枪支和各种弹药。

由于以往的规定中对“当所发射弹丸的枪口比动能大于等于1.8焦耳/平方厘米时，应认定为枪支”，导致一些涉及玩具枪和仿真枪的群众也犯罪入刑，另一方面，由于巨大的利益诱惑，一些人铤而走险，民间仍有藏匿高压气枪现象。我国的控枪控弹形势依然严峻。2018年3月30日起，《最高人民法院、最高人民检察院关于涉以压缩气体为动力的枪支、气枪铅弹刑事案件定罪量刑问题的批复》正式施行，就如何对非法制造、买卖、运输、邮寄、储存、持有、私藏、走私以压缩气体为动力的枪支、气枪铅弹行为定罪量刑的问题作出明确指示。

常见的气枪弹鉴定多参照《公安部关于规范涉案枪支弹药称谓的通知》（公治[2009]354号）及GB/T 28800-2012《气枪弹》两种标准开展，这两种标准只能对检材是否是气枪弹做出判断，并不能直接给出是否为气枪铅弹的检验意见。在实际的办案过程中，对于只认定气枪弹，不认定气枪铅弹就存在一定的执行误区。

气枪铅弹存在严重的社会危害性。由于铅比较软，当射入人体后能够受挤压变形乃至破裂，将所有动能全部释放出来，导致人体组织出现喇叭型空腔效应，或者出现不规则旋转，创伤面积是弹丸横截面积的几十倍上百倍。另外，如果弹丸的碎片没有及时全部从伤口取出，还会发展成慢性铅中毒，造成不可逆的器官损伤。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束流： 100 nA

测试时间： 6 min



1.3 样品处理

用不锈钢手术刀切取样品，置于导电胶带上，备检。

2 电子探针分析的原理及特点

用一束细聚焦并加速到指定能量的电子束，照射到气枪弹的物证检材表面，电子束与检材交互作用，激发出一系列信号，使用不同的检测器检测这些信号，就可以对检材进行显微形貌的观察及其成分的定性和定量分析，即可以对气枪弹的材质进行检定。电子探针对于物证检材的测试具有原位、无损、快速检测的特点。

岛津电子探针 EPMA 搭配兼具灵敏度和分辨率的、统一尺寸的 4 英寸罗兰圆半径的全聚焦分光晶体、以及 52.5° 的高位特征 X 射线检出角，对于凹凸不平的检材试样、涉及重基体中轻元素和超轻元素的测试都具有明显的意义。

3 结果与讨论

案情介绍：2016 年 9 月份至 2017 年 4 月份，何某从网上获取非法买卖枪支信息后，从网上购买一支气枪及铅弹。2017 年 x 月 x 日，公安局民警在何某家中搜查发现疑似铅弹一包（1448 颗）。从中随机选取 2 颗（见图 1）进行气枪弹材质的检定，微观形貌观察和成分测试结果分别见图 2~5。

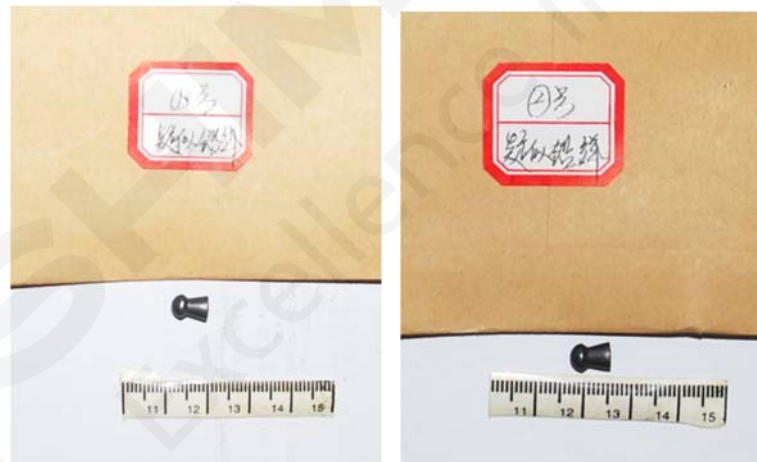


图 1. 疑似气枪铅弹检材试样宏观形貌 JC1#~JC2#号

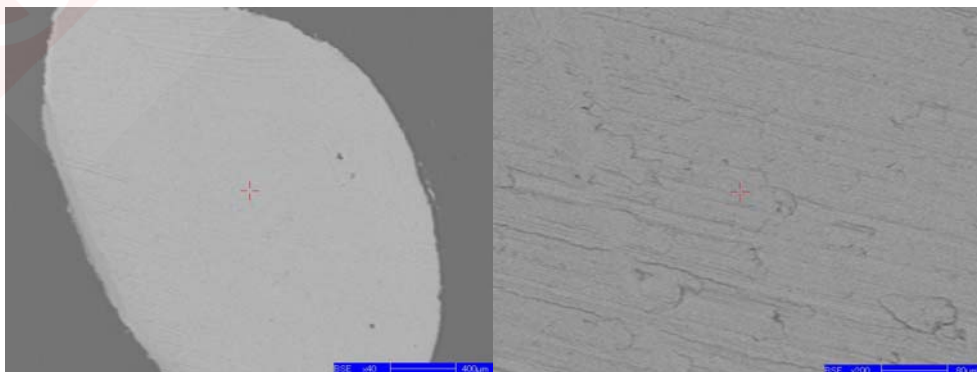


图 2. 检材试样 JC1#微观形貌特征

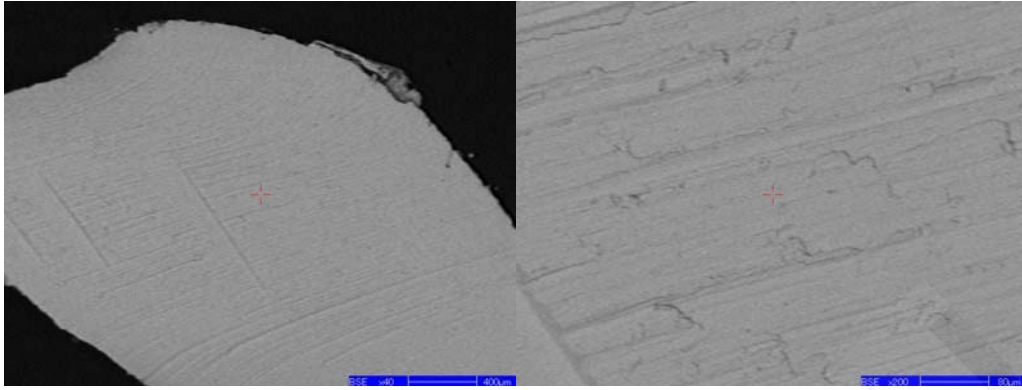


图 3. 检材试样 JC2#微观形貌特征

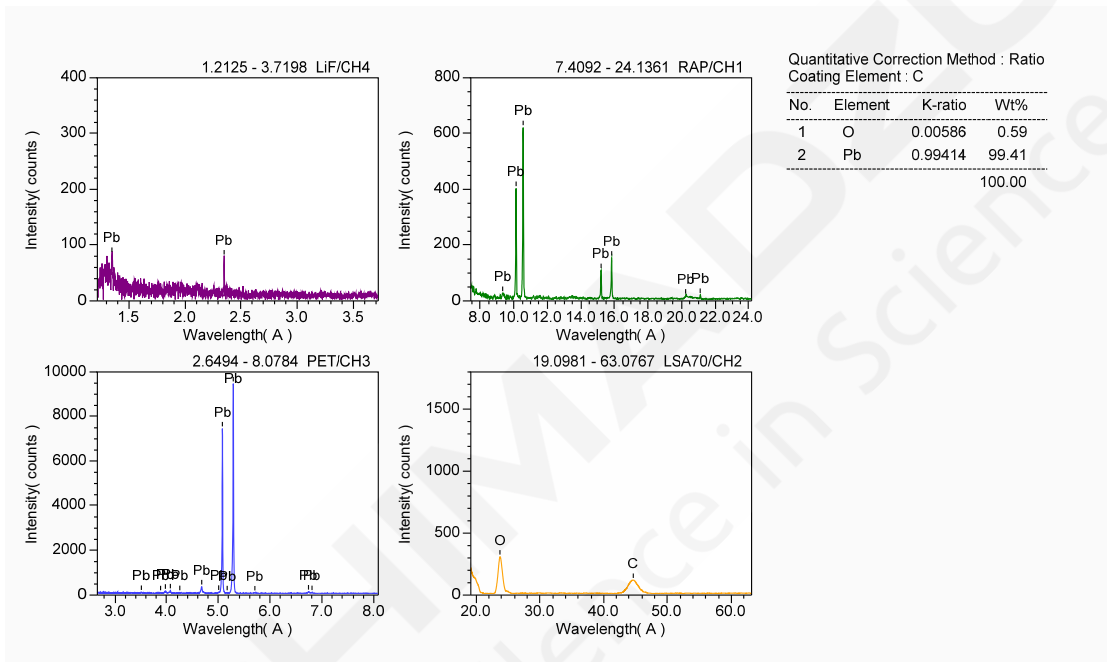


图 4. 电子探针测试检材试样 JC1#元素分析谱图及结果

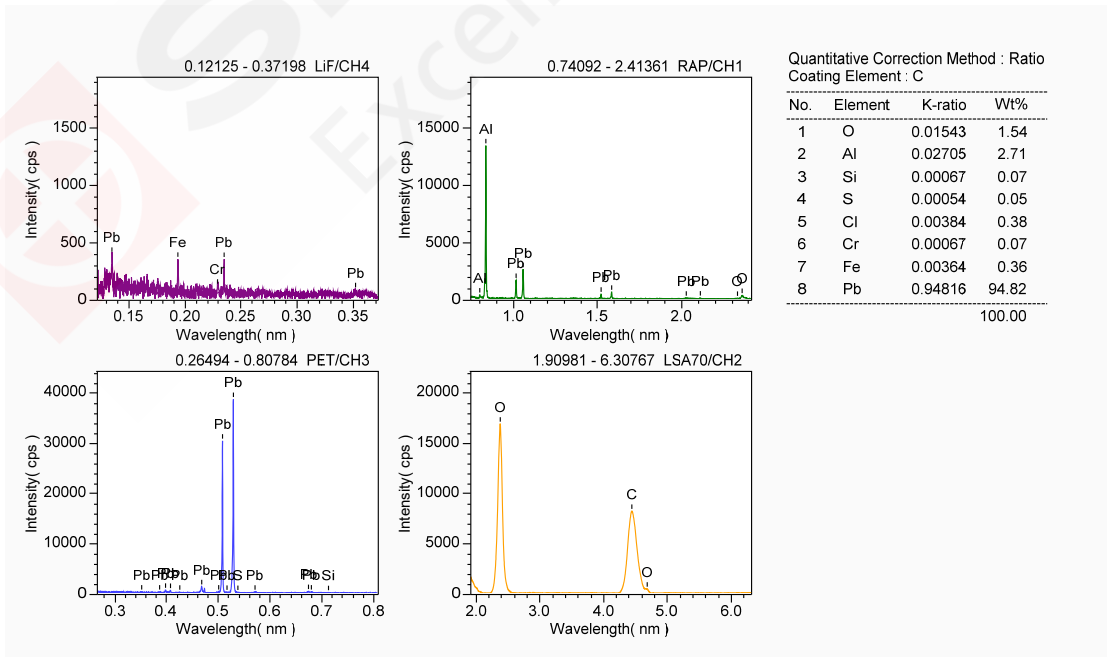


图 5. 电子探针测试检材试样 JC2#元素分析谱图及结果

根据岛津电子探针测试结果，检材试样 JC1#为纯铅构成，由于铅材质较软且易氧化，所以含有微量的元素氧 (O)；检材试样 JC2#为铅合金，但合金元素含量极低，或为子弹制备原材料引入的杂质。在不同的检材上均发现主体为铅 (Pb) 元素，说明此子弹为铅及铅合金制成，可以确认此气枪弹为气枪铅弹。

岛津电子探针 EPMA 使用波谱仪 (WDS) 进行元素的测试和分析，同时可以选配能谱仪 (EDS) 进行快速的定性半定量测试。对这两种检材进行快速的成分确认，结果见图 6、图 7。

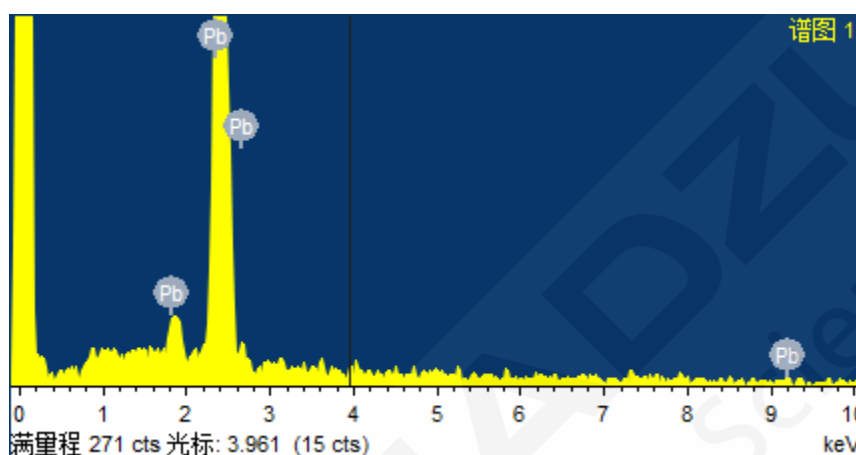


图 6. 能谱仪测试检材试样 JC1#元素分析谱图及结果

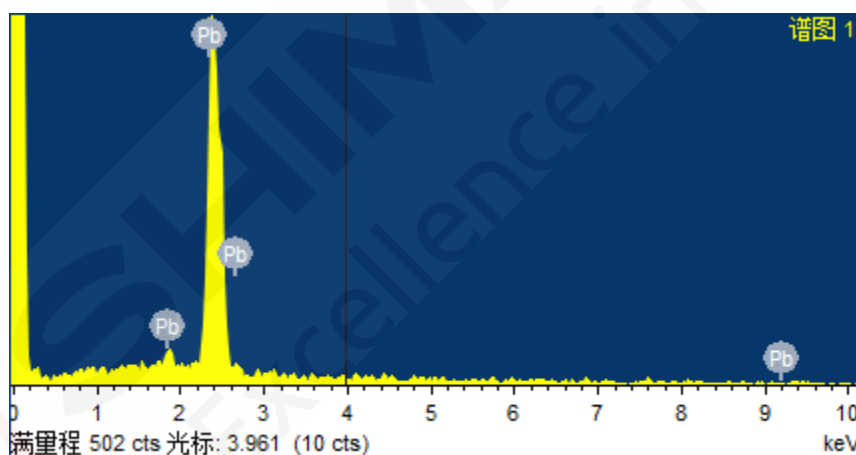


图 7. 能谱仪测试检材试样 JC2#元素分析谱图及结果

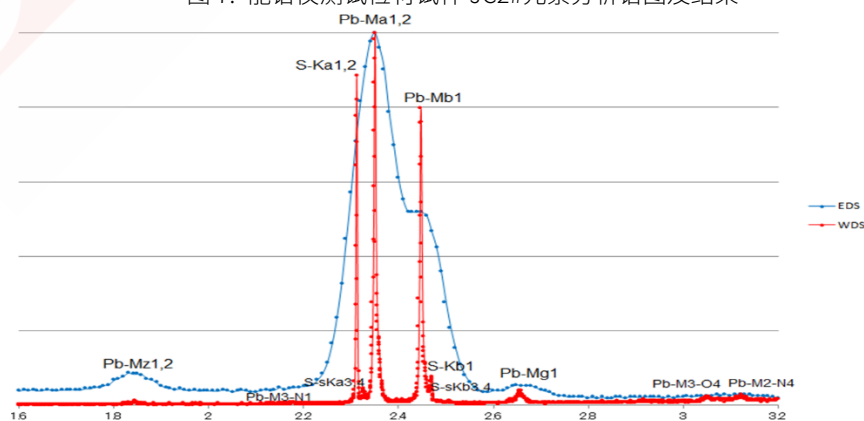


图 8. 波谱仪 WDS 和能谱仪 EDS 测试 Pb 和 S 的谱图对比

在检材 JC2#中，WDS 发现了更多的微量元素，这是由于 WDS 的元素测试灵敏度比 EDS

高（即检出限更好），而且特别检出了元素 S。由于 Pb Ma和 S Ka的特征 X 射线能量仅相差 35eV（分别为 2.343keV 和 2.308keV），而一般商用 EDS 的能量分辨率为 127eV 左右，在 EDS 谱图上是完全重合的。而 WDS 的能量分辨率要比 EDS 高一个数量级，是能够完全区分这两个元素的特征峰的。放到一个坐标系下，对比一下 WDS 和 EDS 的谱图见图 8。在检材成分复杂的情况下，使用电子探针 EPMA 可以排除由于能谱仪 EDS 的灵敏度和分辨率所限导致的假象数据，比如射击残留物和爆炸残留物的分析。

4 结论

使用岛津电子探针 EPMA 对非法弹药进行了材质成分检测，此种方法可以快速确认国标和公安部通知中认定的气枪弹和“两高”司法解释中的气枪铅弹的材质区分，为司法第三方出具检验报告提高科学的数据保障。针对检材试样中含有较为复杂的元素成分构成时，使用元素测试灵敏度更高和能量分辨率更好的电子探针 EPMA 比常规使用的扫描电镜 SEM+能谱仪 EDS 更具优势，可以有效地排除假象数据。

第 4 章 电气类火灾鉴定

岛津电子探针 EPMA 用于电气火灾残留物的分析

摘要：电气设备发生火灾时，在短路电流、电弧高温等作用下，接触处熔化冷却后形成不同特征的熔化痕迹。通过岛津电子探针 EPMA 对熔化冷却后形成的熔珠进行微观形貌的观察及成分的解析，可确定起火的原因是由于短路、过负荷还是其他原因引起的，为火灾调查提供科学的依据。本文结合实际案例说明类似微量物证分析的思路，展示了岛津电子探针 EPMA 在涉及到轻元素和超轻元素，以及含量较低的微量元素的测试能力，说明了对那些不能用一般的形态观察检验的微小、微量物证中，运用电子探针进行无损的定性和定量分析的实用性。

关键词：微量物证 电气火灾 短路熔痕 电子探针

随着电器设备的广泛使用，随之而来由于电气设备、电气线路故障以及安装、维护和使用不当所引发的火灾事故也越来越多。在火灾调查中，采用微量物证作为火灾原因的认定依据，火灾微量物证的发现、提取与鉴定，可直接关系到火灾调查工作的顺利进行。使用岛津电子探针 EPMA 可以在不破坏检材的情况下，对这些微小的熔痕进行微观形貌的观察及成分的解析，判断其熔化的性质和电气火灾事故形成的原因。岛津合作实验室“云南云通司法鉴定中心”应用岛津电子探针 EPMA-1720 解决了大量的火灾事故鉴定案例，并联合了相关技术单位共同完成云南省地方标准 DB53/T 443-2012《火灾技术鉴定方法 电子探针分析法》的方法开发和技术标准体系的创建，以兼具灵敏度和分辨率为特点的岛津电子探针 EPMA 为手段，可为快速有效地进行火灾分析提供科学支撑。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪。

1.2 仪器条件

加速电压： 15 kV

束流： 定性分析 50 nA、定量测试 20 nA

测试时间： 定性分析 6 min、定量测试 10 s



1.3 样品处理

谨慎地提取现场有代表性的微量物证，在提取、包装和运输过程中应保持原有形态，避免破损、污染和受腐蚀。对于现场污染严重的采样，可视污染介质选择恰当的除污方法，但不得损伤检材试样。放置于双面导电胶带上测试，视需要，进行表面喷碳处理。

2 电气火灾残留物的特点及电子探针分析的应用

铜、铝等导线的原始组织为拉伸变形、具有方向性的纤维状组织。导线本身故障形成的

熔痕称为一次短路熔痕（或熔珠），由于是导线短路高温熔化，周围环境温度较低，冷却速度快，凝固时间短，所以组织特点是细小柱状或胞状，所含气孔小而少。导线带电状态下，由于火烧导致短路时，周围环境温度高，凝固时间长，内部可观察到大晶界，含有的气孔大而多，这种称为二次短路熔痕。导线不带电的情况下，火场温度高于导线熔点，形成的熔痕中组织为粗大等轴晶，几乎不含气孔，这种称为火烧熔痕。这些熔痕在成分上也会有差异。

用一束细聚焦并加速到指定能量的电子束，照射到火灾残留物的表面，电子束与检材相互作用，激发一系列信号，使用不同的检测器检测这些信号，可以对火灾残留物检材进行显微形貌的观察及其成分的定性和定量分析，参考对比相应的标准，从而判别铜、铝及其合金导线的短路类型。

岛津电子探针 EPMA 搭配兼具灵敏度和分辨率的、统一尺寸的 4 英寸罗兰圆半径的全聚焦分光晶体、以及 52.5°的高位特征 X 射线检出角，对于凹凸不平的火灾残留物、涉及重基体中轻元素和超轻元素的测试都具有明显的意义。

3 结果与讨论

案情介绍：2019 年 X 月 20 日下午 14 时 50 分，云南省 XX 市 XX 山场发生火情，经初步侦查，怀疑系某内部 10 千伏电线短路引发森林火灾，过火面积约 100 亩。

根据火场特点，现场完成检材试样采集。使用岛津电子探针 EPMA 进行观察和测试，检材中颗粒微观形貌见图 2~6；成分测试结果见表 1 和表 2。

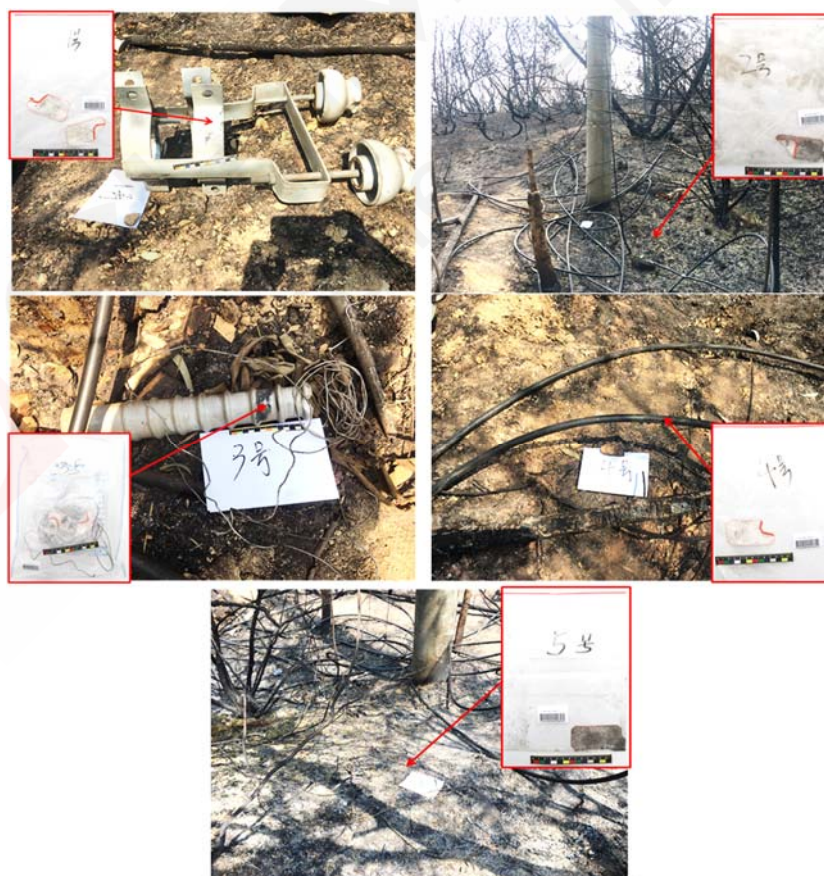


图 1. 火场火灾残留物检材取样 JC01 号~JC05 号

根据岛津电子探针测试结果，鉴定结论如下：在电杆下方地面上杆顶套灼烧痕迹部位提取的物质（JC01 号检材试样）、电杆脚地表面向西南方向约 2 平方米范围内提取的物质（JC02 号试样）及电杆脚地表面向南约 2 平方米范围内提取的物质（JC05 号试样）中均检测到主要成分为铁（Fe）的颗粒物质。上述颗粒物质的电子显微形态均具有电热作用形成的熔痕（痕迹）特征。

在电杆下方地面上瓷瓶灼烧痕迹部位提取的物质及绑扎铝线（JC03 号试样）和电缆线绝缘层疑似击穿部位提取的物质（JC04 号试样）中检测到的金属颗粒物均为铝导线一次短路时残留的熔化痕迹（熔珠）。

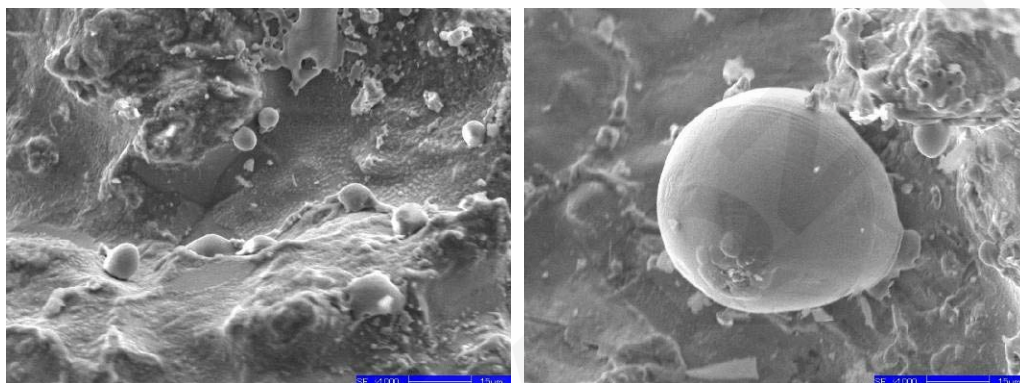


图 2. 检材 JC01 颗粒物形貌特征

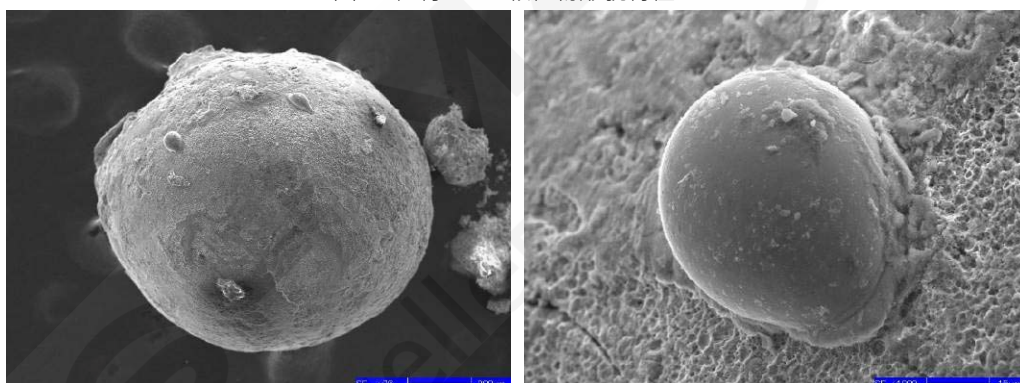


图 3. 检材 JC02 颗粒物形貌特征

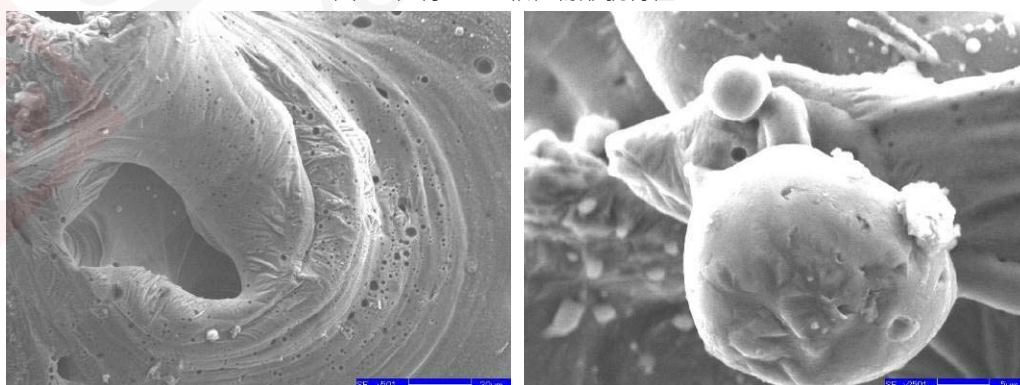


图 4. 检材 JC03 颗粒物形貌特征

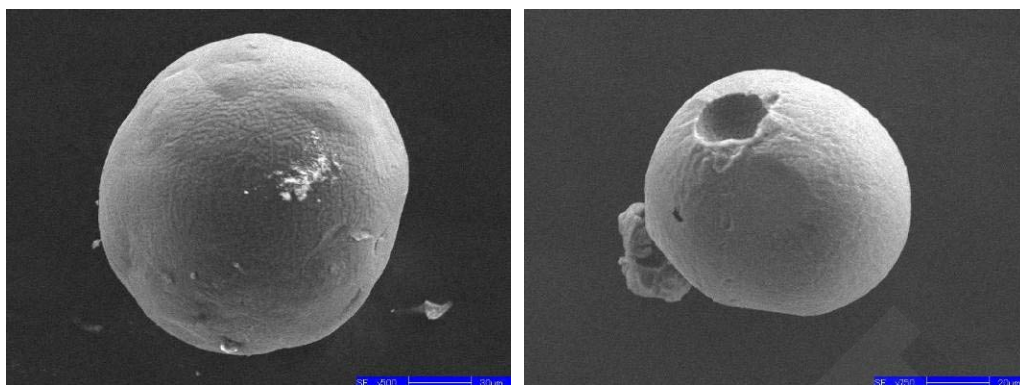


图 5. 检材 JC04 颗粒物形貌特征

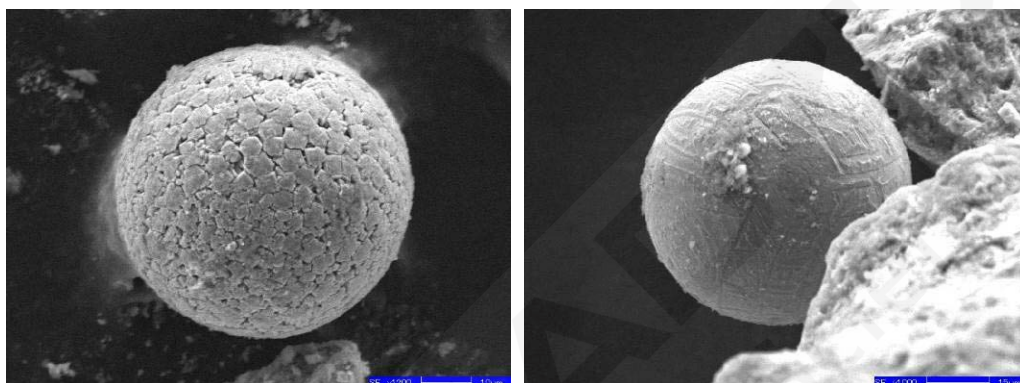


图 6. 检材 JC05 颗粒物形貌特征

表 1. 检材试样 JC01~JC05 中颗粒物化学成分测试结果

| 样号 | C | O | Mg | Al | Si | Mn | Fe |
|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| JC01 | 1.11 | 20.06 | | | 0.39 | 0.79 | 77.66 |
| JC02 | 1.19 | 20.59 | | | 0.4 | 0.75 | 77.06 |
| JC03 | 0.85 | 1.62 | 0.04 | 97.35 | 0.4 | | |
| JC04 | 0.78 | 1.6 | 0.01 | 97.47 | 0.3 | | |
| JC05 | 1.49 | 20.06 | | | 0.42 | 0.84 | 77.2 |

表 2. 检材试样 JC03 和 JC04 中熔痕孔洞内表层化学成分测试结果

| 样号 | C | N | O | P | S | Cl |
|------|------|------|------|------|------|------|
| JC03 | 8.1 | 3.82 | 5.73 | 0.53 | 1.14 | 0.93 |
| JC04 | 8.26 | 3.83 | 5.75 | 0.65 | 1.44 | 0.95 |

4 结论

使用岛津电子探针 EPMA 对火灾残留物熔痕的表面微观形貌和内部组织结构进行观察和成分分析，再根据分析结果参照相关技术标准，可为火灾事故认定提供可靠的科学技术依据。同时选择 52.5°高角度 X 射线检出角有利于提高仪器空间分辨率和凹凸样品元素分析观察的可靠性，有利于在重元素基质中分析轻元素或超轻元素，有利于高灵敏度、高精度的定性和定量分析。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料的成分

摘要：新能源汽车的发展，带动了动力电池行业的发展，三元正极材料锂电池作为一种能量密度高的新型电池，被大量使用在新能源汽车上。锂电池的使用寿命一般为 4-6 年，经梯次利用可能延长几年使用寿命。逾期后报废的大量锂电池需要进行回收处理，锂电池正极回收料混合了正极活性材料、碳素等物质。锂电池中的有用金属资源等可以回收再利用，还可以做到对环境危害程度最小化。如何做到科学化、经济化的有效回收，需要对废旧锂电池中的三元正极回收料进行有效的检测，为回收过程工艺做好指导工作。本文使用岛津 EDX 荧光光谱仪，建立回收三元正极材料分析条件，利用样品的化学分析值做参考，校正工作曲线。该方法具有前处理简单，效率高、操作方便等优点。

关键词：锂电池三元正极回收料 能量色散型 X 射线荧光分析仪

新能源汽车的发展，带动了锂电池行业的发展。三元材料电池是锂电池的主要种类。汽车三元材料电池一般在 4-6 年需要更换。对于三元材料电池，常用的回收手段仍为拆解。电池组成的拆解物中镍、钴、锰、锂、铜、铝等是具有较高经济价值的金属。由于镍、钴、锰等金属仍然是上游产业的稀缺资源，因此回收的镍、钴、锰、锂等可用于动力电池的再制造，三元电池的拆解未来具有很大市场潜力。

锂离子电池包含有正极、负极、电解质、隔膜等，其参考结构如图 1。正极材料涂布在铝箔集流体上，涂布的正极材料中含有大约 88%左右的三元活性材料（回收主体），7%-8%的乙炔黑导电剂，3%-4%的粘结剂，三元材料的活性成分主要为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。负极材料 90%为含碳素物质，另外还有乙炔黑导电剂、粘结剂等组成。电解液由电解质和有机溶剂组成，电解质为六氟磷酸锂，有机溶剂为碳酸酯类。隔膜材料为多孔聚乙烯或者聚丙烯。

废旧锂离子电池的回收流程见图 2，废旧三元锂电池经过盐水放电处理后，电池体被机械解体分散，筛选分类回收金属外壳等材料、负极回收料、正极回收料，三元正极回收料中的有用金属为主要的回收对象。为防止六氟磷酸锂水解产生氟化氢，三元正极回收料置于碱液中浸出，Al 集流体随溶出液分离，得到正极活性材料混合物浸渣，再使用化学酸洗及沉淀手段萃取提纯得到含 Ni、Co、Mn 盐的化合物。正极活性材料的混合物浸渣为黑色粉末物质，其中含有较高的 Ni、Co、Mn 含量，也包含有碳杂质成分。正极活性材料的混合物浸渣的成分检测结果，可为酸洗工艺提供直接的决策依据。

不同回收来源的三元正极材料锂电池的正极活性材料含量不同，活性物质外的组分含量也可能存在差异。本文模拟三元正极回收料样品，采用煅烧的方法，除去混合物浸渣中的碳及有机成分，利用岛津 EDX-7000X 射线荧光分析仪，分析煅烧后的样品中 Ni、Co、Mn 成分，具有分析速度快、过程相对简单，结果可靠、环境友好的优点。

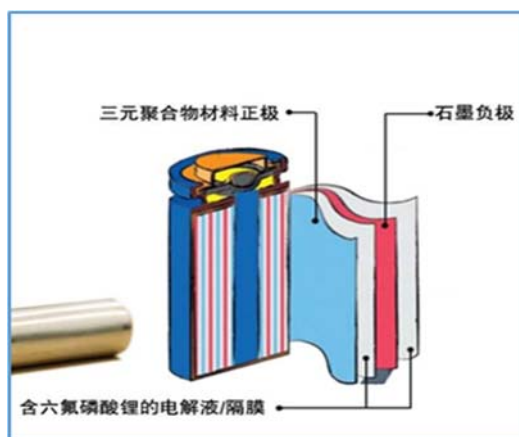


图 1. 锂电池结构图 (来源于网络)

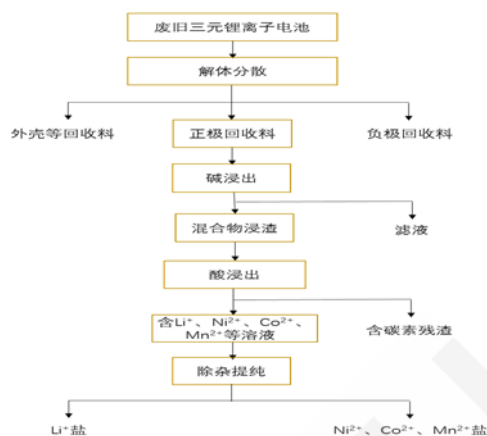


图 2. 废旧锂电池回收流程图

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



1.2 分析条件

靶材: Rh
准直器: 10 mm
电流: Auto
滤光片: 5#
电压: 50 kV
分析时间: 100 s

1.3 实验样品

原料样: 采用不同型号的三元正极材料样品为原料样, 组成为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$;

实验样: 以经过三元电池处理工艺, 完成酸浸提后的含碳素残留底物 (主要成分为乙炔黑导电剂、有机粘结剂等) 为添加物, 该添加物基本不再含有其他金属成分。将原料样和添加物充分混合均匀, 模拟配置成锂电池中的三元正极回收料--实验样品。

实验样品添加物的配置比例信息如表 1。

表 1. 配置实验样品的添加物比例

| 样品名称 | HSL-1 | HSL-2 | HSL-3 | HSL-4 | HSL-5 | HSL-6 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加物比例, % | 15 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 |

1.4 样品前处理

锂电池中三元正极回收料样品中含有碳素粉末、PVDF 粘结剂等有机物成分, 有机物成分的组成元素不在 EDX 的测试范围内, 有机物的存在对测试存在影响。实验样品模拟了锂电池中三元正极回收料的组成方式, 也含有上述有机物成分。为消除碳素及有机物等成分的影响, 实验样品前处理需要进行高温煅烧, 操作方法为: 实验样品放在陶瓷坩埚中,

在 750°C 的高温炉中煅烧 1-1.5 小时。煅烧完成后，取出样品待冷却后，在压片机中压制成片。压片实验样品放置在迈拉膜上，在仪器中进行分析。

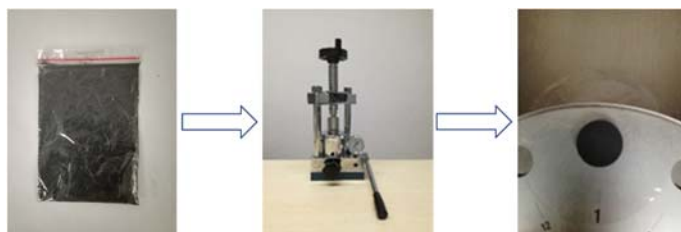


图 3. 样品压片放置图

2 结果与讨论

2.1 工作曲线

采用不同型号的三元正极材料有值样品作为校准样，将粉末压片的校准样品放在迈拉膜上测试（防止粉末掉落），使用选定的分析条件测试校准样品，计算校准样品含量与测试强度的拟合工作曲线，采用 Lachance-Trail 方法，校正元素间的荧光吸收影响，以下为工作曲线截图。

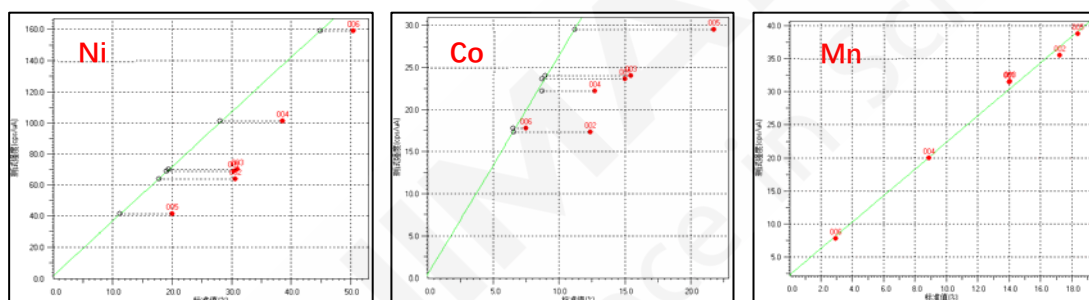


图 4. 分析条件工作曲线

2.2 分析结果

将三元正极材料原料样的压片样品、煅烧后的压片实验样品，使用 EDX-7000 仪器上的选定条件各自进行分析，样品分析结果如表 2 所示。表格中相同列的实验样品来源于同列的原料样品配置。

表 2. 样品分析结果

| 元素 | 项目 | HSL-1 | HSL-2 | HSL-3 | HSL-4 | HSL-5 | HSL-6 |
|-------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ni, % | 实验样 | 38.711 | 30.431 | 30.548 | 20.485 | 49.580 | 19.743 |
| | 原料样 | 38.840 | 30.794 | 30.794 | 20.340 | 49.868 | 20.001 |
| | 化学值 | 38.58 | 30.59 | 30.59 | 20.18 | 49.91 | 19.72 |
| Co, % | 实验样 | 12.062 | 15.401 | 15.474 | 21.742 | 7.516 | 21.867 |
| | 原料样 | 12.218 | 15.791 | 15.791 | 21.577 | 7.579 | 22.220 |
| | 化学值 | 12.21 | 15.59 | 15.59 | 21.77 | 7.53 | 21.93 |
| Mn, % | 实验样 | 8.869 | 14.286 | 14.408 | 17.773 | 2.753 | 17.446 |
| | 原料样 | 8.824 | 14.520 | 14.520 | 18.158 | 2.762 | 17.663 |
| | 化学值 | 8.88 | 14.22 | 14.22 | 18.19 | 2.92 | 17.36 |

2.3 结果讨论

废旧锂电池三元正极回收料中，包含的活性物质为三元正极材料，活性物质以外的成分为碳素和粘结剂等有机物质。不同来源的三元正极回收料，其活性成分含量不同，添加物的有机物含量存在差异。采用三元正极材料分析条件直接分析三元正极回收料样品，活性物质以外的有机物成分对分析结果存在影响。采用将三元正极回收料煅烧的前处理方法，可以去除活性物质以外的碳素等有机物成分，消除活性物质以外的有机物对测试结果的影响。样品的分析结果表明，煅烧后的三元正极材料回收料样品，分析结果与三元材料原样的分析值一致性好，表明该方法有较好可行性和适用性。

3 结论

废旧锂电池中三元正极回收料，利用高温煅烧法，除去碳素、有机物等三元正极材料活性物质以外的成分。煅烧后的实验样，组成基本和原料样一致。采用岛津 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000 分析实验样，分析结果和原料样比较一致性好。该方法具有分析速度快、操作方便、环境友好、分析结果准确可靠等诸多优点，适用于锂电池回收工厂的现场快速分析。

电气绝缘油中硫磷氯元素的 X 射线荧光筛选分析

摘要：国家标准《电工流体 变压器和开关用的未使用过的矿物绝缘油》(GB2536-2011)对变压器油、超高压变压器油、低温开关油、断路器油等电气绝缘油中硫(S)、多氯联苯(PCB)、磷(P)等物质进行了一定的限制。而岛津 EDX-7000/8100 能量色散型 X 射线荧光光谱仪能够方便快捷地对电气绝缘油中硫(S)、氯(Cl)、磷(P)等元素的进行初步筛选分析，无需化学前处理。

关键词：岛津 EDX-7000/8100 能量色散型 X 射线荧光光谱仪 电气绝缘油荧光筛选分析

国家标准《电工流体 变压器和开关用的未使用过的矿物绝缘油》(GB2536-2011)对变压器油、超高压变压器油、低温开关油、断路器油等电气绝缘油中硫(S)、多氯联苯(PCB)、等物质进行了限制，硫(S)小于1500mg/kg(质量比)，多氯联苯(PCB)不得检出，有的行业如电力电网还对磷(P)进行限制。

不安定硫化物或游离状态的硫的存在会促使有害皂类的形成和油的酸性反应以及金属的腐蚀，故变压器油要求腐蚀性硫完全脱除；多氯联苯(PCB)因其电气性能好、可燃性低而在最初作为合成绝缘油得至广泛使用，当发现PCB对环境会造成不利影响时，许多国家都禁止使用。

岛津EDX-7000/8100 能量色散型X射线荧光光谱仪，采用新型硅漂移检测器(SDD)，实现了高灵敏度、高分辨率的分析要求，能够快速无损进行电气绝缘油中硫(S)、氯(Cl)、磷(P)等元素的初步筛选分析，如果低于限定值(如多氯联苯-PCB也可通过分析Cl是否检出来进行初步筛查)，就无须进行化学前处理及化学分析，操作简单，方便快捷。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000/8100 能量色散型 X 射线荧光光谱



1.2 分析条件

分析元素：S,P,Cl

氛围：氦气

电压 (kV)：15

电流 (uA)：自动

DT(%): 30

滤光片：无

分析时间(s): 100

1.3 参考标样

表1.参考标样 (单位: mg/kg)

| 编号 | S | P | Cl | 备注 |
|-----------------|-------|------|-----|-----|
| M ₀ | 15000 | 3000 | 100 | 混标 |
| M ₁ | 7500 | 1500 | 50 | 混标 |
| M ₂ | 750 | 150 | 5 | 混标 |
| Cl ₂ | - | - | 25 | 氯单标 |
| Cl ₃ | - | - | 10 | 氯单标 |

| | | | | |
|----------------|----|----|---|-----|
| S ₂ | 50 | - | - | 硫单标 |
| S ₃ | 10 | - | - | 硫单标 |
| S ₄ | 5 | - | - | 硫单标 |
| P ₂ | - | 50 | - | 磷单标 |
| P ₄ | - | 5 | - | 磷单标 |
| 空白 | 0 | 0 | 0 | 空白油 |

2 样品前处理

样品直接装样品杯中进行分析，无须样品前处理。

3 结果与讨论

3.1 使用参考标样制作元素的校准曲线

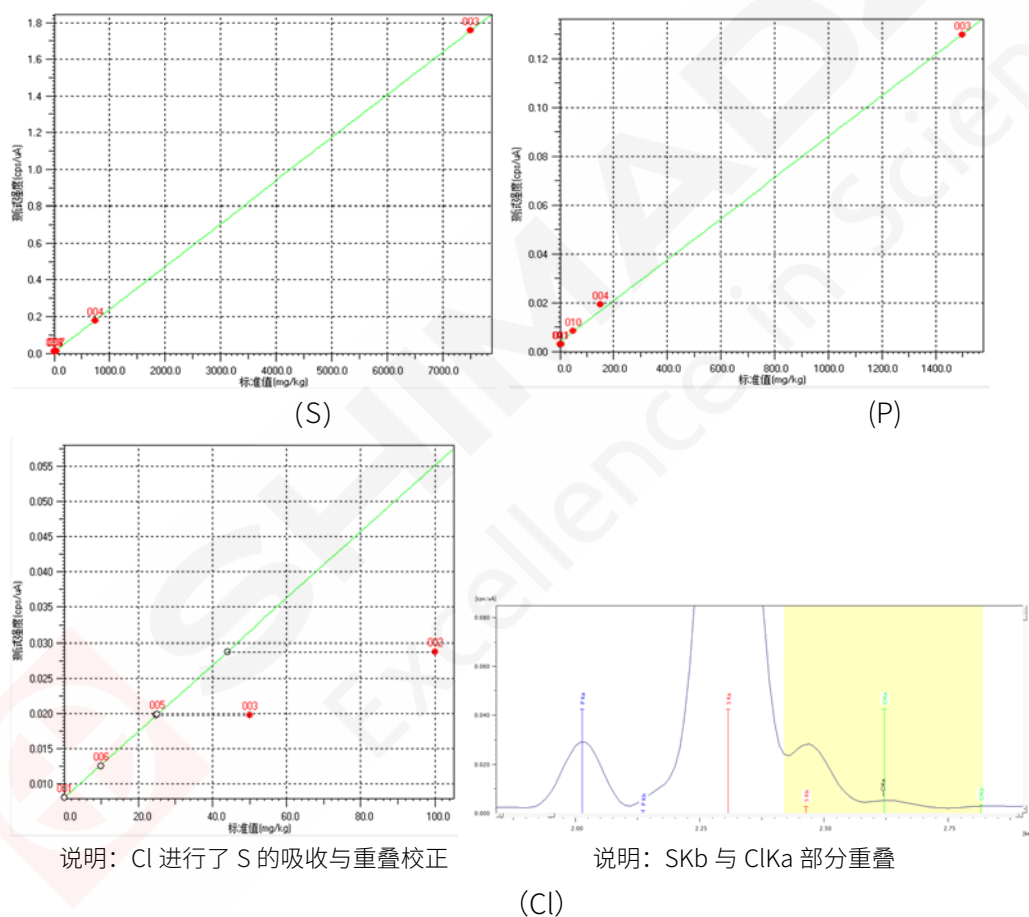


图 2. 元素校准曲线

3.2 元素检出限

连续 10 次分析空白样品，空白样品的 3 倍标准偏差即为检出限。

表 2. 元素的检出限 (单位: mg/kg)

| 元素 | S | P | Cl |
|-----|------|------|------|
| 检出限 | 7.95 | 17.4 | 7.76 |

3.3 复重性分析

连续 10 次分析样品的复重性。

表 3. 元素的重复性 (单位: mg/kg)

| 元 素 | S | P | Cl |
|---------|--------|--------|-------|
| 10 次平均值 | 6693.4 | 1479.5 | 88.89 |
| CV(%) | 0.75 | 3.63 | 3.56 |

3.4 实际样品对照分析

连续 3 次分析样品的平均值对照。

表 4. 实际对照分析

单位: mg/kg

| 元 素 | S | P | Cl |
|----------|---------|---------|-------|
| 样品 1 平均值 | ND | ND | 17.86 |
| 参考值 | / | / | 20.02 |
| 样品 2 平均值 | 17.60 | 1380.76 | 13.38 |
| 参考值 | 16.54 | 1405 | 11.5 |
| 样品 3 平均值 | 2604.85 | 994.39 | ND |
| 参考值 | 2500 | 1000 | / |

说明: 1) ND: 表示没有检测到; 2) /: 表示没有定值。

4 结论

岛津EDX-7000/8100能量色散型X射线荧光光谱仪对电气绝缘油中的硫(S)、氯(Cl)、磷(P)元素的初步筛选快速分析,操作简单,无需化学前处理,是一种行之有效的快速分析方法。

第 5 章 危化品类鉴定

离子色谱法测定体外检材中的氯离子、硫酸根和硝酸根离子

摘要: 本文参照中华人民共和国公共安全行业标准《GA/T 1946-2021 法庭科学 盐酸、硫酸和硝酸检验 化学和离子色谱法》，使用 IC-16 建立了一种使用离子色谱法测定体外检材中氯离子、硫酸根和硝酸根离子的方法。结果显示：3 种离子定量限分别为 0.022，0.031 和 0.073 mg/L；在其线性范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 在 0.9991~0.9995 之间，精确度在 93.4%~ 106.9%之间；混合标准溶液连续 5 次进样分析，保留时间 RSD 均不超过 0.17%，峰面积 RSD 均不超过 2.19%，重复性良好；加标回收率在 92.1~ 95.8%之间。

关键词: 离子色谱 体外检材 氯离子 硫酸根 硝酸根

检测体外检材如衣物、墙壁等表面附着的氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子等爆炸残留物，可以为侦破相关案件提供线索和证据。

中华人民共和国公共安全行业标准《GA/T 1946-2021 法庭科学 盐酸、硫酸和硝酸检验 化学和离子色谱法》中，检测这3种阴离子可使用化学方法（化学沉淀或显色反应）或者离子色谱法。相较于前者，离子色谱法检测更为简单快捷和灵敏。

本文参照该标准，使用岛津Essential IC-16离子色谱仪，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了体外检材中3种阴离子的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 Essential IC-16 离子色谱仪，具体配置为：

| | | | |
|-------|---------------|-------|----------------------|
| 系统控制器 | : CBM-20Alite | 脱气机 | : DGU-20A |
| 输液泵 | : LC-16i | 自动进样器 | : SIL-16i |
| 检测器 | : CDD-10A vp | 抑制器 | : SHY-A-6 |
| 柱温箱 | : CTO-20A | 色谱工作站 | : LabSolutions 5.113 |

1.2 分析条件

| | | | |
|------|--|------|----------|
| 色谱柱 | : Shodex IC SI-36 4D 色谱柱 150 mm× 4.0 mm I.D., 3.5 μm | | |
| 流动相 | : 17 mM KOH 溶液 | | |
| 流速 | : 0.7 mL/min | 洗脱方式 | : 等度洗脱 |
| 进样量 | : 20 μL | 柱温 | : 35 °C |
| 抑制电流 | : 16 mA | 采集时间 | : 12 min |

1.3 样品前处理

参照《GA/T 1946-2021 法庭科学 盐酸、硫酸和硝酸检验 化学和离子色谱法》方法制备样品，上机测定。

1.4 校准曲线标准溶液

取氯离子、硫酸根和硝酸根标准溶液适量，用超纯水稀释成不同浓度的混合标准溶液，其中氯离子和硫酸根的浓度为0.2~5 mg/L，硝酸根离子的浓度为0.4~10 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 标准谱图与灵敏度

混合标准溶液（氯离子和硫酸根：0.1 mg/L，硝酸根：0.2 mg/L）和空白溶剂色谱图如图 1 所示，空白溶剂无干扰，标准混合溶液该浓度下各离子色谱峰 S/N 分别为 45.9，31.8 和 27.3，以 S/N=10 计算，其定量限分别为 0.022，0.031 和 0.073 mg/L。

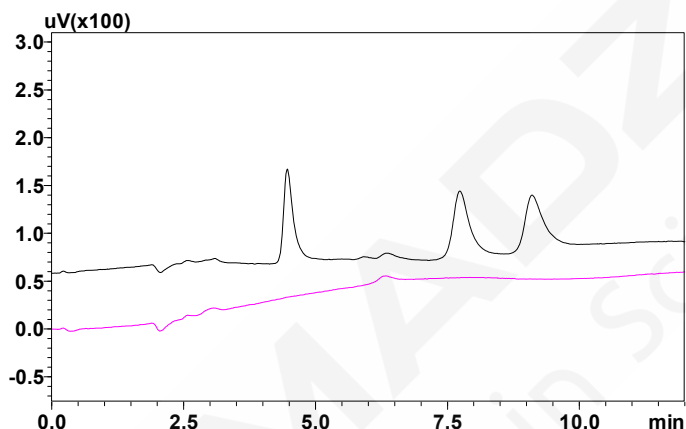


图 1. 混合标准溶液（氯离子和硫酸根：0.1 mg/L，硝酸根：0.2 mg/L）和溶剂色谱图

2.2 校准曲线

以“1.4 校准曲线标准溶液”部分得到的各浓度混标分别进样分析，得 3 种阴离子的标准曲线如图 2 所示。结果显示：3 种阴离子在其线性范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 在 0.9991~0.9995 之间，精确度在 93.4%~106.9%之间。

表 2. 各元素方法检出限

| 元素 | 质量数 | 方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | SN/T 5306-2021 定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|----|-----|--------------------------------------|---|
| Pb | 208 | 0.006 | 0.2 |
| As | 75 | 0.02 | 0.5 |
| Hg | 202 | 0.06 | 0.5 |
| Sb | 121 | 0.07 | 0.5 |
| Cu | 65 | 0.45 | 0.5 |

2.3 样品测试结果

以标准加入法建立标准曲线后，对使用乙醇稀释后的未知石脑油样品进行测定，并进行加标回收实验，样品分析结果和加标回收率如表 3 所示，样品加标回收率在 90.0%~106.5%之间。

表 3. 石脑油样品加标回收实验结果

| 元素 | 内标 | 测定值 (ng/g) | RSD% (n=3) | 加标量 (ng/g) | 回收率 (%) |
|----|----|---------------|---------------|---------------|------------|
|----|----|---------------|---------------|---------------|------------|

| | | | | | |
|----|-------------------|------|------|-----|-------|
| Pb | ¹⁵⁹ Tb | N.D. | -- | 2.0 | 99.5 |
| | | N.D. | -- | 5.0 | 93.0 |
| As | ¹¹⁵ In | 0.06 | 2.89 | 2.0 | 99.5 |
| | | 0.06 | 2.89 | 5.0 | 96.6 |
| Hg | ¹⁵⁹ Tb | 0.11 | 1.52 | 2.0 | 96.0 |
| | | 0.11 | 1.52 | 5.0 | 97.0 |
| Sb | ¹⁵⁹ Tb | N.D. | -- | 2.0 | 106.5 |
| | | N.D. | -- | 5.0 | 99.0 |
| Cu | ¹¹⁵ In | 21.9 | 0.23 | 2.0 | 90.0 |
| | | 21.9 | 0.23 | 5.0 | 90.0 |

备注：N.D.表示未检出。

3 结论

参考《石脑油中铅、砷、汞、铈、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》(SN/T 5306-2021) 行业标准，使用岛津ICPMS-2030系列电感耦合等离子体质谱仪测定了石脑油中多种重金属元素含量。实验结果表明，该方法检出限低，准确度好，加标回收率90.0%~106.5%，适合石脑油样品稀释后直接上机铅、砷、汞、铈和铜元素同时检测。

ICP-MS 法测定石脑油中铅、砷、汞、铈、铜元素的含量

摘要: 本文参考《石脑油中铅、砷、汞、铈、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》(SN/T 5306-2021), 将石脑油样品使用乙醇稀释后, 使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪和有机进样系统建立了测定石脑油中铅、砷、汞、铈和铜元素含量的方法。实验结果表明, 该方法标准曲线线性良好 ($r > 0.999$), 方法检出限低, 测定结果准确, 重复性良好, 满足石脑油中几种元素含量的分析要求。

关键词: ICP-MS 有机进样系统 石脑油

石脑油又叫化工轻油、粗汽油。是以原油或其他原料加工生产的用于化工原料的轻质油, 主要用作烯烃、芳烃等生产的化工原料。石脑油中铜、铅、砷、铈和汞等重金属元素极易与贵金属催化剂铂, 铈 等形成化合物致使其活性降低, 甚至导致催化剂永久性中毒而失活, 影响到下游产品的质量。因此, 准确测定石脑油中的铅、砷、汞、铈、铜等元素含量, 对于指导油品脱铜、铅、砷, 延长催化剂的使用寿命维持催化重整装置平稳运行具有重要作用。

石脑油中的上述几个元素分析, 主要技术手段有原子吸收法、原子荧光法和 ICP-MS 法。相比于原子吸收和原子荧光法, ICP-MS 法具有灵敏度高、分析速度快、线性范围广、可以同时分析多个元素的特点, 本文采用带有机进样系统的 ICP-MS 仪器, 样品经过稀释后直接上机测定, 建立了快速测定石脑油中铅、砷、汞、铈、铜元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

1.2 分析条件

仪器分析条件见表1所示。

表1. ICP-MS分析条件

| 参 数 | 参数设定 | 参 数 | 参数设定 |
|-------|---------------------------|---------|------------|
| 高频功率 | 1.40 kW | 等离子体气流速 | 20.0 L/min |
| 辅助气流速 | 0.50 L/min | 载气流速 | 0.50 L/min |
| 混合气类型 | Ar/O ₂ (70:30) | 混合气流速 | 0.15 L/min |
| 炬管类型 | 四重炬管 | 雾化器 | 同心雾化器 |
| 雾化室 | 旋流 | 雾化室温度 | -5°C |
| 采样深度 | 5.0 mm | 高频频率 | 27.12 MHz |
| 碰撞气体 | He | 碰撞气流速 | 6 mL/min |
| 池电压 | -21 V | 能量过滤器电压 | 7.0 V |

2 样品前处理

在 25 mL 的塑料容量瓶中加入无水乙醇至质量为 5.00 g, 然后用塑料滴管加入石脑

油样品至总质量为 (10.00±0.01) g, 混匀, 并准确记录加入的石脑油样品质量和试样溶液总质量。

3 结果与讨论

3.1 标准加入法标准曲线

铅、砷、锑、铜元素标准溶液: 在 5 个 25 mL 的塑料容量瓶中分别加入 0.00 mL, 0.020 mL, 0.050 mL, 0.075 mL, 0.100 mL 浓度为 1 mg/L 的铅、砷、锑、铜混合标准溶液, 然后加入无水乙醇至质量为 5.00 g, 最后用塑料滴管加入石脑油样品至总质量为 (10.00±0.01) g, 混匀, 得到样品稀释 2 倍加标浓度为 0.00、2.00、5.00、7.50、10.0 ng/g 的混合标准溶液。

汞元素标准溶液: 在 5 个 25 mL 的塑料容量瓶中分别加入 0.00 mL, 0.02 mL, 0.05 mL, 0.075 mL, 0.10 mL 浓度为 1 mg/L 的汞标准溶液, 然后加入无水乙醇至质量为 5.00 g, 最后用塑料滴管加入石脑油样品至总质量为 (10.00±0.01) g, 混匀, 得到样品稀释 2 倍加标浓度为 0.00、2.00、5.00、7.50、10.0 ng/g 的汞元素标准溶液。

内标溶液: 使用无水乙醇配制浓度为 100 ng/g 的 In、Tb 作为内标溶液, 采用内标组件在线加入。

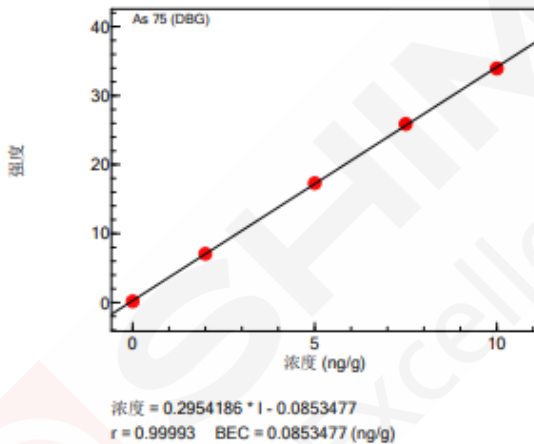


图 1. As 元素标准加入曲线

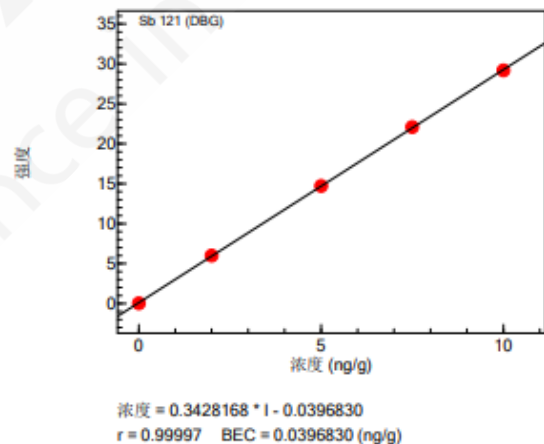


图 2. Sb 元素标准加入曲线

3.2 检出限

参照标准中空白溶液的制备方法, 以无水乙醇作为空白试样, 使用标准加入法建立的标准曲线对空白试样进行 11 次测定, 以空白试样测定浓度标准偏差的 3 倍为方法检出限, 计算得各元素检出限如表 2 所示。

表 2. 各元素方法检出限

| 元素 | 质量数 | 方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | SN/T 5306-2021 定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|----|-----|--------------------------------------|---|
| Pb | 208 | 0.006 | 0.2 |
| As | 75 | 0.02 | 0.5 |
| Hg | 202 | 0.06 | 0.5 |
| Sb | 121 | 0.07 | 0.5 |

| 元素 | 质量数 | 方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | SN/T 5306-2021 定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|----|-----|--------------------------------------|---|
| Cu | 65 | 0.45 | 0.5 |

3.3 样品测试结果

以标准加入法建立标准曲线后, 对使用乙醇稀释后的未知石脑油样品进行测定, 并进行加标回收实验, 样品分析结果和加标回收率如表 3 所示, 样品加标回收率在 90.0%~106.5%之间。

表 3 石脑油样品加标回收实验结果

| 元素 | 内标 | 测定值 (ng/g) | RSD% (n=3) | 加标量 (ng/g) | 回收率 (%) |
|----|-------------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Pb | ^{159}Tb | N.D. | -- | 2.0 | 99.5 |
| | | N.D. | -- | 5.0 | 93.0 |
| As | ^{115}In | 0.06 | 2.89 | 2.0 | 99.5 |
| | | 0.06 | 2.89 | 5.0 | 96.6 |
| Hg | ^{159}Tb | 0.11 | 1.52 | 2.0 | 96.0 |
| | | 0.11 | 1.52 | 5.0 | 97.0 |
| Sb | ^{159}Tb | N.D. | -- | 2.0 | 106.5 |
| | | N.D. | -- | 5.0 | 99.0 |
| Cu | ^{115}In | 21.9 | 0.23 | 2.0 | 90.0 |
| | | 21.9 | 0.23 | 5.0 | 90.0 |

备注: N.D.表示未检出。

4 结论

参考《石脑油中铅、砷、汞、锑、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》(SN/T 5306-2021) 行业标准, 使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定了石脑油中多种重金属元素含量。实验结果表明, 该方法检出限低, 准确度好, 加标回收率 90.0%~106.5%, 适合石脑油样品稀释后直接上机铅、砷、汞、锑和铜元素同时检测。

ICP-MS 测定硼酸中多种杂质金属元素的含量

摘要:本文采用了岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定了硼酸样品中的 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 等 7 种金属元素。实验结果表明,该方法分析速度快,操作简单,灵敏度高,检出限低(0.20~8.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$),精密度高 ($\text{RSD}\leq 2.71\%$),加标回收率在 90~112.2%,该方法可适于硼酸样品的金属元素测定。

关键词: 硼酸 ICPMS-2030 金属杂质元素

硼酸大量用于玻璃(光学玻璃、耐酸玻璃、耐热玻璃、绝缘材料用玻璃纤维)工业,可以改善玻璃制品的耐热、透明性能,提高机械强度,缩短熔融时间。

随着玻璃制造业发展的需要,硼酸的需求量越来越大。硼酸的品质和性能与化学成分密切相关。因此,建立简便、准确的硼酸中的杂质元素测定方法有一定的实际应用意义。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)能同时测定多种金属元素含量,具有较高的灵敏度和较低的检出限,在痕量金属含量的测定方面具有较大优势。

本文采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列,建立了对硼酸样品中 7 种杂质元素的测定方法,并获得了较满意的分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质,使用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用盐酸为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 1.0 g (精确至 0.0001g) 试样,加入 1 mL 盐酸(1+1),加 30 mL 水溶液样品,转移至 50 mL 容量瓶定容,同时做空白试样。

1.4 仪器参数

| 参 数 | 参数设定 | 参 数 | 参数设定 |
|-------|-----------|---------|------------|
| 高频功率 | 1.20 kW | 等离子体气流速 | 8.0 L/min |
| 辅助气流速 | 1.1 L/min | 载气流速 | 0.70 L/min |
| 炬管类型 | Mini炬管 | 雾化器 | 同心雾化器 |
| 雾化室 | 旋流 | 雾化室温度 | 5 °C |
| 采样深度 | 5.0 mm | 高频频率 | 27.12 MHz |
| 碰撞气体 | He | 碰撞气流速 | 6 mL/min |
| 池电压 | -21 V | 能量过滤器电压 | 7.0 V |

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 1% 盐酸配制 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 的标准溶液（含 100 $\mu\text{g/L}$ 的内标 Ge、Sc、In）。配制浓度如表 1 所示。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

| 元素 | 质量数 (amu) | 标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$) | | | | | | |
|-----|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | Blank | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| Ce* | 142 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Co* | 59 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Cr* | 52 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Cu* | 65 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Fe* | 56 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Mn* | 55 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |
| Ni* | 60 | $\mu\text{g/L}$ | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 |

注：*为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

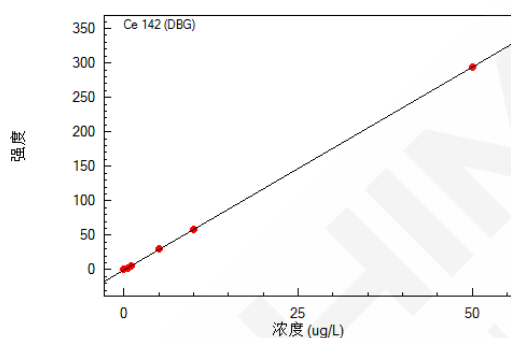


图 1. Ce 元素标准曲线 $r=1.0000$

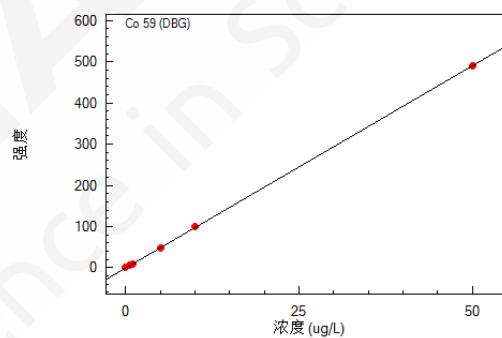


图 2. Co 元素标准曲线 $r=1.0000$

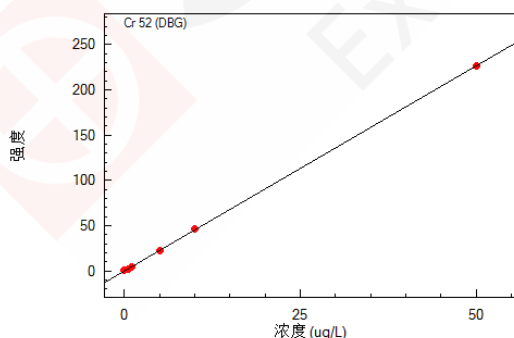


图 3. Cr 元素标准曲线 $r=1.0000$

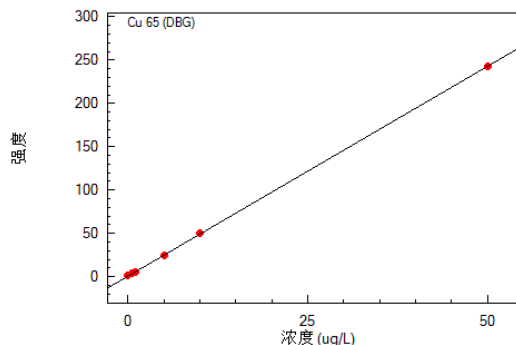


图 4. Cu 元素标准曲线 $r=1.0000$

2.3 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 测定硼酸样品中的 7 种金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，计算各元素的方法检出限，同时样品加标实验。实验结果见表 2。

表 2. 硼酸样品分析结果

| 元素 | 校正内标 | 检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 检测浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) | 测定结 果($\mu\text{g}/\text{g}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) | 加标回收率 (%) | RSD(%) (n=3) |
|----|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------------|
| Ce | ^{115}In | 0.27 | ND | ND | 1.0 | 99.2 | 0.62 |
| Co | ^{72}Ge | 0.20 | ND | ND | 1.0 | 112.2 | 1.06 |
| Cr | ^{45}Sc | 0.87 | 0.41 | 21 | 1.0 | 102.1 | 0.26 |
| Cu | ^{72}Ge | 0.45 | 1.69 | 84 | 1.0 | 90.0 | 0.99 |
| Fe | ^{45}Sc | 8.89 | 13.27 | 663 | 10.0 | 100.0 | 0.50 |
| Mn | ^{45}Sc | 0.73 | 0.66 | 33 | 1.0 | 107.8 | 1.39 |
| Ni | ^{72}Ge | 1.56 | 0.64 | 32 | 1.0 | 103 | 2.71 |

注：ND:未检出

3 结论

用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 同时测定了硼酸样品中的 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 等杂质元素。实验结果表明，该方法具有分析速度快，操作简单，灵敏度高，检出限低(0.20~8.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，精密度高 ($\text{RSD} \leq 2.71\%$)，加标回收率在 90~112.2%，该方法可适于硼酸样品中杂质元素的测定。

附录 检测项目应对一览表

| 序号 | 检测项目 | 应用报告 | 岛津应对仪器 | 页码 |
|-------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----|
| 1 | 助燃剂类/ 爆炸物鉴定 | SPME-GCMS 法分析火场物品中的汽油残留物 | GCMS-QP2020 NX | 6 |
| | | 溶剂提取-GCMS 法鉴定火灾现场残留物中煤油、柴油样品 | GCMS-QP2020 NX | 14 |
| | | GCMS 法检测法庭科学领域中重质矿物油 | GCMS-QP2020 NX | 20 |
| | | 全二维 GCxGC-qMS 用于柴油成分分析 | GCMS-QP2010 Ultra | 25 |
| | | 全二维 GCxGC-qMS 与 GCxGC-FID 对白油样品分析对比 | GCMS-QP2010 Ultra | 34 |
| | | 常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验 | GCMS-QP2010 Ultra | 42 |
| | | 全二维气相色谱-质谱法检验不同动物油中脂肪酸成分 | GCMS-QP2010 Ultra | 48 |
| | | LCMS-Q-TOF 快速检测 17 种有机炸药 | LCMS-9030 | 54 |
| | | 液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用定性检测可疑爆炸物中的未知物 | LCMS-9030 | 60 |
| | | DPiMS-8060 快速检测土壤中 4 种爆炸物残留 | DPiMS-8060 | 65 |
| | | LC-MS/MS 法定性分析三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分 | LCMS-8050 | 71 |
| | | NCI-GCMS 法用于 6 种有机炸药检测 | GCMS-QP2020 | 76 |
| | | GCMS 法测定射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分 | GCMS-QP2020 NX GCMS-TQ8040 NX | 82 |
| 爆炸物的 X 射线荧光定性-定量分析 | EDX-7000 | 88 | | |
| 岛津电子探针 EPMA 在气枪铅弹检定中的应用 | EPMA-1720 | 92 | | |
| 2 | 电气类 火灾鉴定 | 岛津电子探针 EPMA 用于电气火灾残留物的分析 | EPMA-1720 | 96 |
| | | 能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析废旧锂电池中三元正极回收料的成分 | EDX-7000 | 100 |
| | | 电气绝缘油中硫磷氯元素的 X 射线荧光筛选分析 | EDX-7000/8100 | 104 |
| 3 | 危化品类 鉴定 | 离子色谱法测定体外检材中的氯离子、硫酸根和硝酸根离子 | IC-16 | 107 |
| | | ICP-MS 法测定石脑油中铅、砷、汞、铋、铜元素的含量 | ICPMS-2030 系列 | 110 |
| | | ICP-MS 测定硼酸中多种杂质金属元素的含量 | ICPMS-2030 系列 | 113 |



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
B座12层
邮政编码: 610063
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座
邮政编码: 400010
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
邮政编码: 518040
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知