

文章编号:1004-5309(2023)-0067-10

DOI:10.3969/j.issn.1004-5309.2023.02.01

热解条件对典型杂原子橡胶干扰火场 残留物检验鉴定的影响研究

钱佩雯¹,张茜茜¹,李秋璠梓¹,张冠男²,金 静^{1*},蒋宇杭¹,孙振文^{2*}

(1. 中国人民警察大学,廊坊,065000,2. 公安部物证鉴定中心,北京,100038)

摘要:为探究杂原子的存在以及热解条件对橡胶干扰汽油检验鉴定程度的影响,选取火场常见的氯丁橡胶和丁腈橡胶作为研究对象,同时结合燃烧化学理论,借助锥形量热仪模拟火场条件制备了不同热辐射强度下杂原子橡胶的热解/燃烧残留物,采用气相色谱-质谱技术分析了产物中烷烃类、烷基苯、茚满及稠环芳烃类组分的变化情况及其对汽油检验鉴定的干扰性。结果表明:氯丁橡胶和丁腈橡胶中均能检出十一烷、十三烷、十五烷、甲苯、C2苯、C3苯、C4苯、茚满、甲基茚满、二甲基茚、乙基茚满、萘、甲基萘和二甲基萘等特征组分,对汽油检验鉴定干扰性较大。随着热解程度的增加,氯丁橡胶和丁腈橡胶热解产物中烷烃类组分数的减少,烷基苯类组分中C2苯未发生变化,C3苯和C4苯组分的数量减少,而茚满类和稠环芳烃类组分丰度降低,且橡胶中的杂原子易与烷烃和苯及其同系物发生取代反应,最终生成含杂原子的热解产物,可作为确定杂原子橡胶存在的依据。本研究分析比较了不同热解条件下氯丁橡胶和丁腈橡胶对汽油燃烧残留物检验鉴定的干扰性,可为分析杂原子橡胶的基质干扰性及全面科学理解火场基质干扰提供科学参考。

关键词:火场残留物;助燃剂检验鉴定;基质干扰;杂原子橡胶;热解程度

中图分类号: X928.7; X915.5

文献标识码: A

0 引言

放火属于典型的暴力犯罪,极大危害公共安全。为达到有效快速放火的目的,犯罪分子常使用汽油等易燃液体作为助燃剂实施放火。而火场中的高分子材料因热解/燃烧产生的基质干扰往往对火灾物证司法鉴定结果的分析产生严重影响。塑料、纤维和橡胶是目前常见的基质干扰研究对象。大量围绕聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯等烯烃及含杂原子的塑料,如聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和

对苯二甲酸乙二醇酯^[1-6],以及合成纤维^[7,8]对汽油干扰性的研究表明,塑料和纤维材料虽然对汽油具有一定的干扰性,但大多仍可以通过定性分析的方法区分,其中,ABS燃烧产物^[3,4]中含有大量汽油的特征组分。

橡胶与汽油同属石油化工产品,相关研究表明橡胶对汽油燃烧残留物的检验鉴定具有较强的干扰:付玉^[9]探究了丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶、天然橡胶和氯丁橡胶等五类橡胶的原料、未完全燃烧产物和完全燃烧产物对汽油的干扰性,结果表明燃

收稿日期:2022-10-29;修改日期:2022-12-05

基金项目:河北省自然科学基金面上项目(E2021507001);中国人民警察大学校级科研重点专项科研重点攻关课题(ZDZX202003)

作者简介:钱佩雯(1998—),女,中国人民警察大学研究生二队硕士研究生,研究方向为火场易燃液体检验鉴定。

通讯作者:金静,副教授,E-mail:huodiaoxueshu@163.com;孙振文,E-mail:skbuffon@163.com

烧产物中的烷基苯组分对汽油检验鉴定的干扰较大。本课题组基于 ASTM E1618-19^[10] 和 GB/T 18294.5-2010^[11] 中关于汽油燃烧残留物绝大多数特征组分均是以苯环为官能团的芳香烃化合物的总结,针对本身含“苯环”的丁苯橡胶^[12,13] 及其制品^[14] 燃烧残留物及其对火场汽油检验鉴定的干扰性展开了系统研究,结果表明此类材料的干扰性较为显著,但干扰程度又与基质的化学结构具有较强的相关性^[12-14]。

课题组前期主要围绕烯烃橡胶对火场助燃剂检验鉴定的干扰性展开研究,而化学结构中杂原子的存在对烯烃材料的性能产生了显著的影响,但在火场残留物物证检验鉴定中,杂原子的存在对其热解/燃烧产物及其对汽油检验鉴定的影响未开展系统研究;同时,火场条件复杂,基质的热解/燃烧产物与其热解条件紧密相关,而以往针对干扰基质的燃烧程度(未完全燃烧及完全燃烧)的研究大多使用窒息法扑灭正在燃烧的材料得到“未完全燃烧”的残留物^[3,4],而基于燃烧化学的基本原理,此时的残留物实际上是由自由燃烧残留物、瞬时贫氧燃烧(与火场实际不相符)残留物及未燃烧的材料三部分组成,并非燃烧学真正意义上的不同热解/燃烧程度的残留物,而只有深刻理解火场热解条件对可燃物热解/燃烧产物的影响才能更好地指导检验鉴定结果的分析 and 判断。基于以上两方面因素,本文选取火场常见的氯丁橡胶和丁腈橡胶两类杂原子橡胶进行研究,借助锥形量热仪这一符合国际标准的热源,通过改

变辐射热通量和受热时长来实现对热解程度的控制,基于气相色谱-质谱联用技术分析不同热解程度的杂原子橡胶对火场汽油检验鉴定的干扰性。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

FTT-DUALCONE S001 锥形量热仪、SK3310LHC 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)、超声波振荡仪、Agilent7890B-5977B 气相色谱/质谱联用仪(美国安捷伦科技公司)、HP-11MS 毛细色谱柱(100% dimethylpolysiloxane, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国安捷伦科技公司)、Agilent 7963 自动进样器(美国安捷伦科技公司)。

如表 1 所示,本文选取目前应用较为广泛的氯丁橡胶和丁腈橡胶各两种。其中氯丁橡胶选取一种为普通的 CR 型氯丁橡胶(氯丁 I),调节剂为非硫磺调节型,常用于电缆护套和输送带;另一种为 SN 型氯丁橡胶(氯丁 II),调节剂为硫磺调节型,因橡胶主链上含有多硫键遇热易断裂,常用于电缆护套、耐油胶管、橡胶密封件和粘合剂等。丁腈橡胶中,丁腈 NBR6300(丁腈 I)是一款丁二烯、丙烯腈与少量氯乙烯共沉得到的粉末状特种橡胶,常用于制作油管、隔膜等制品;丁腈 NBR3305e(丁腈 II)是丁二烯和丙烯腈的共聚物,常用于套管、软包装、软胶管、电缆胶材料。氯丁 II 相较于氯丁 I 因富含多硫键而热稳定性更差;丁腈 I 相较于丁腈 II 化学成分上多了氯乙烯成分。

表 1 杂原子橡胶样品信息
Table 1 Heteroatom rubber sample information

样品编号	橡胶型号	化学组成及特征	生产厂家
氯丁 I	CR232	氯丁二烯(非硫磺调节型),块状	重庆化医长寿化工集团有限公司
氯丁 II	SN121	氯丁二烯(硫磺调节型),分子中含有多硫键,热稳定性较差,块状	上海连康明化工
丁腈 I	NBR6300	丁二烯、丙烯腈、氯乙烯,粉末状	日本瑞翁
丁腈 II	NBR3305e	丁二烯、丙烯腈,块状	兰州石化

1.2 样品制备

分别取氯丁 I、氯丁 II、丁腈 I 和丁腈 II 各 5 g,块状样品均使用手术剪将样品处理成约 2 mm×2 mm×2 mm 的规格,均匀平铺于直径 6 cm、深度 0.4 cm 的圆柱状 Al₂O₃ 坩埚内,置于锥形量热仪

下,样品中心距离锥形量热仪中心 8 cm,选择两种辐射热通量:20 kW/m² 和 40 kW/m²,受热时长分别设定为 5 min 和 10 min,因实验中未使用电子点火器进行引燃,在选择实验条件下所有样品均未发生明火燃烧。样品在设定的辐射热通量下受热达

一定时长后取出,待冷却到室温后,制得橡胶热解残留物。将得到的残留物参照国标 GB/T 24572. 1-2009^[15]进行预处理:加入正己烷萃取,放入超声波清洗器中震荡 5 min,随后使用定性滤纸进行过滤,自然蒸发浓缩至 0.5 mL,装入试剂瓶保存。为了更好地对比分析橡胶热解残留物对汽油鉴定的干扰性,实验同时制备了汽油自由燃烧残留物:量取 20 mL 汽油,倒入坩埚中,点火器点燃,待自然熄灭冷却后,倒入正己烷萃取,震荡浓缩后装入样品瓶中进行 GC/MS 分析。

1.3 仪器分析条件

1.3.1 气相色谱条件

He 气流速 20 mL/min,柱前压 800 kPa,分流比 5:1,柱温阶梯升温从 100 °C 升高至 250 °C;柱温 100 °C (恒温 2 min),5 °C/min 升至 150 °C (恒温 2 min),8 °C/min 至 250 °C (恒温 10 min);溶剂延迟 3 min。

1.3.2 质谱条件

GC/MSD 接口温度 280 °C;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV;全扫描(SCAN)质量范围 50 aum~500 aum。

1.4 数据处理

使用安捷伦 Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis Navigator B. 80.00 软件进行数据分析,提取不同组分的离子流(Extract Ion Profiles, EIPs),通过 NIST14. L 质谱数据库检测特征离子峰,识别目标化合物。为加强实验数据的科学性与准确性,对每组样品至少进行 3 次平行实验。

2 结果讨论与分析

在利用 GC-MS 联用技术研究基质材料的干扰性时,主要依据 GB/T 18294. 5^[9]和 ASTM E1618-19^[10]标准对热解/燃烧产物的总离子流和提取离子流进行分析^[13]。

2.1 总离子流(TICs)分析

为了探究含杂原子的橡胶对火场汽油检验鉴定的干扰性,首先对四种橡胶在不同热解条件下的热解产物进行了分析,其总离子流(Total Ion Chromatograms, TICs)如图 1 所示。总体而言,氯丁橡胶与丁腈橡胶因化学组分相差较大,其热解产物的出峰情况有较大差别;热辐射功率对实验所选氯丁橡胶和丁腈橡胶的热解产物影响都较为明显,20 kW/m² 时总离子流中出峰数量明显多于

40 kW/m²,而在相同热辐射功率下热解时间的影响规律不尽一致:对于 20 kW/m² 时,延长受热时间,出峰数量有增加的趋势,而 40 kW/m² 时则反之。

基于 TICs 的结果可知,对于两种氯丁橡胶,氯丁 I (图 1a1、图 1a2、图 1a3、图 1a4)和氯丁 II (图 1A1、图 1A2、图 1A3、图 1A4)在相同的热解条件下残留物总离子流出峰情况较为一致,同时热解条件对热解产物的影响规律也较为一致,而两者残留物中均检出常用于合成橡胶的抗氧化剂 2-叔丁基-6 甲基苯酚和二苯胺,保留时间(RT)分别为 11.75 min 和 18.61 min、2,6-二叔丁基苯酚(RT 为 11.75 min,常用于合成橡胶的抗老剂)、十八酸(RT 为 29.08 min,常用于合成橡胶的硫化促进剂)和酞酸二乙酯(RT 为 16.67 min,常用于橡胶的增塑剂);而通过对比丁腈 I 残留物(图 1b1、图 1b2、图 1b3、图 1b4)和丁腈 II 残留物(图 1B1、图 1B2、图 1B3、图 1B4)可以看出,两种丁腈橡胶在相同的热解条件下形成的热解产物差别较大,而不同热解条件下残留物成分的 TICs 变化规律也存在较大差异。为进一步分析热解产物情况,对各残留物的 TICs 的图谱进行了提取离子流分析。

2.2 提取离子流(EIPs)对比分析

通过对上述氯丁橡胶和丁腈橡胶残留物 TICs 的分析发现,随热解程度的变化,两类杂原子橡胶的热解产物发生了一定变化,为进一步探究热解条件对两类杂原子橡胶热解产物的影响及其对汽油的干扰性,以下对残留物中烷烃($m/z=43, 57, 71, 85, 99$)、烷基苯($m/z=91, 92, 105, 106, 119, 120, 134$)、茚满($m/z=116, 117, 118, 131, 132$)和稠环芳烃($m/z=128, 142, 156, 170, 184$)的提取离子流(EIPs)进行分析。

2.2.1 烷烃类组分

碳数范围在 C₁₁~C₂₁ 的烷烃类组分大量存在于汽油燃烧残留物中^[9],是检验鉴定火场助燃剂时重点分析的组分。氯丁 I、氯丁 II、丁腈 I 和丁腈 II 残留物的烷烃 EIPs 如图 2 所示。首先四种杂原子橡胶在所选热解条件下形成的热解产物中均检出了多种烷烃成分:氯丁 I 和氯丁 II 中能够检出十三烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷(RT 分别为:14.44 min, 16.48 min, 18.63 min, 20.38 min, 22.84 min),同时检出含有 Cl 原子的氯代十八烷(RT 为 27.08 min);丁腈 I 和丁腈 II 中能检出壬

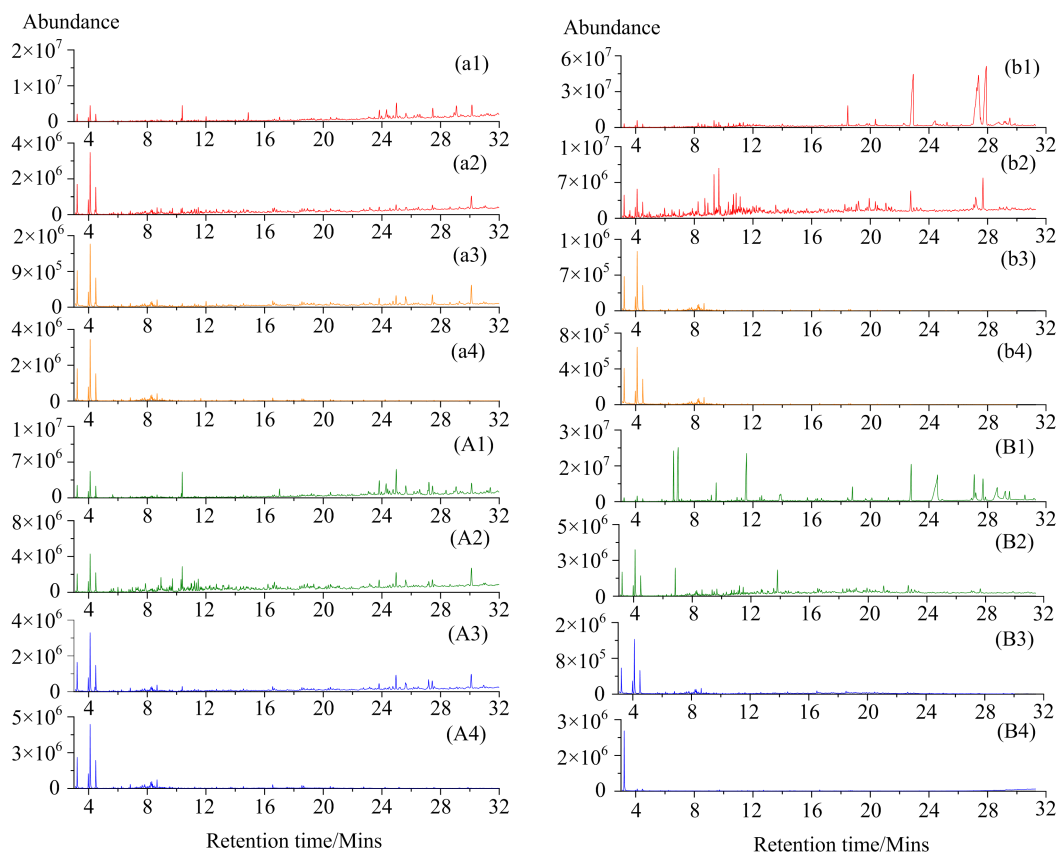


图 1 氯丁 I 残留物(a)、氯丁 II 残留物(A)、丁腈 I 残留物(b)和丁腈 II 残留物(B)在辐射热通量 20 kW/m^2 (1、2)和 40 kW/m^2 (3、4), 受热时长 5 min (1、3)和 10 min (2、4) 条件下残留物总离子流(TICs)。

Fig. 1 TICs in residues of neoprene I. (a), Neoprene II. (A), NBR I. (b) and NBR II. (B) formed by radiant at heat fluxes of 20 kW/m^2 (1, 2) and 40 kW/m^2 (3, 4) for 5 min (1, 3) and 10 min (2, 4), respectively.

烷、癸烷、十一烷、十五烷、十七烷(RT 分别为: 10.44 min, 8.91 min, 12.88 min, 14.21 min, 18.62 min), 同时还检出十七腈(RT 为 22.88 min), 丁腈 I 中因为氯乙烯单体的存在, 其残留物中还检出 1-氯-5-甲基己烷(RT 为 7.24 min)。显然烷烃中检出的氯代十八烷和十七腈类组分与氯丁橡胶和丁腈橡胶中杂原子的取代反应有关。另一方面, 通过对比四种杂原子橡胶, 可以发现无论是杂原子橡胶的化学组成还是热解条件对热解产物的影响规律差别较大, 其中氯丁 I 在所选的热解条件下形成的热解残留物中烷烃组分最多也最稳定。

对比氯丁 I 和氯丁 II (图 2a 与图 2A) 不难发现, 氯丁 II 受热解条件的影响较为显著, 在较低的热辐射强度下(辐射热通量 20 kW/m^2 、受热时长 5 min (图 2A1)) 形成的残留物谱图中烷烃类组分较少, 而随热解程度增大先增多随后趋于稳定, 表现为图 2A2~图 2A4 中能稳定检出较多的烷烃类组分;

在两种丁腈橡胶中, 其热解产物受热解条件的影响均较为显著: 丁腈 I 和丁腈 II 残留物中检出的烷烃类组分随热解程度增大均呈现出先增加后降低的趋势, 但是丁腈 I 在 20 kW/m^2 、受热时长 10 min (图 2b2) 的条件下生成的烷烃组分最多; 而丁腈 II 残留物在辐射热通量 40 kW/m^2 、受热时长 5 min (图 2B3) 的条件下检出烷烃类组分最多。

综上, 四种橡胶的热解产物中均可检出多种烷烃成分, 容易对火场常见助燃剂的检验鉴定产生干扰, 且由于杂原子的存在导致有卤代烷烃的生成; 同时因橡胶的化学成分不同, 其热稳定性也有所差异, 表现为在相同的热解条件下热解产物的差异, 同时受热解条件影响的变化规律也差异较大。由此可见, 在讨论火场基质干扰时, 不仅要考虑基质的化学组成产生的影响, 也需要对热解条件的影响加以考虑, 才能更为全面科学地理解基质干扰性。

2.2.2 烷基苯类组分

无论是 GB/T 18294 还是 ASTM E1618, 均指

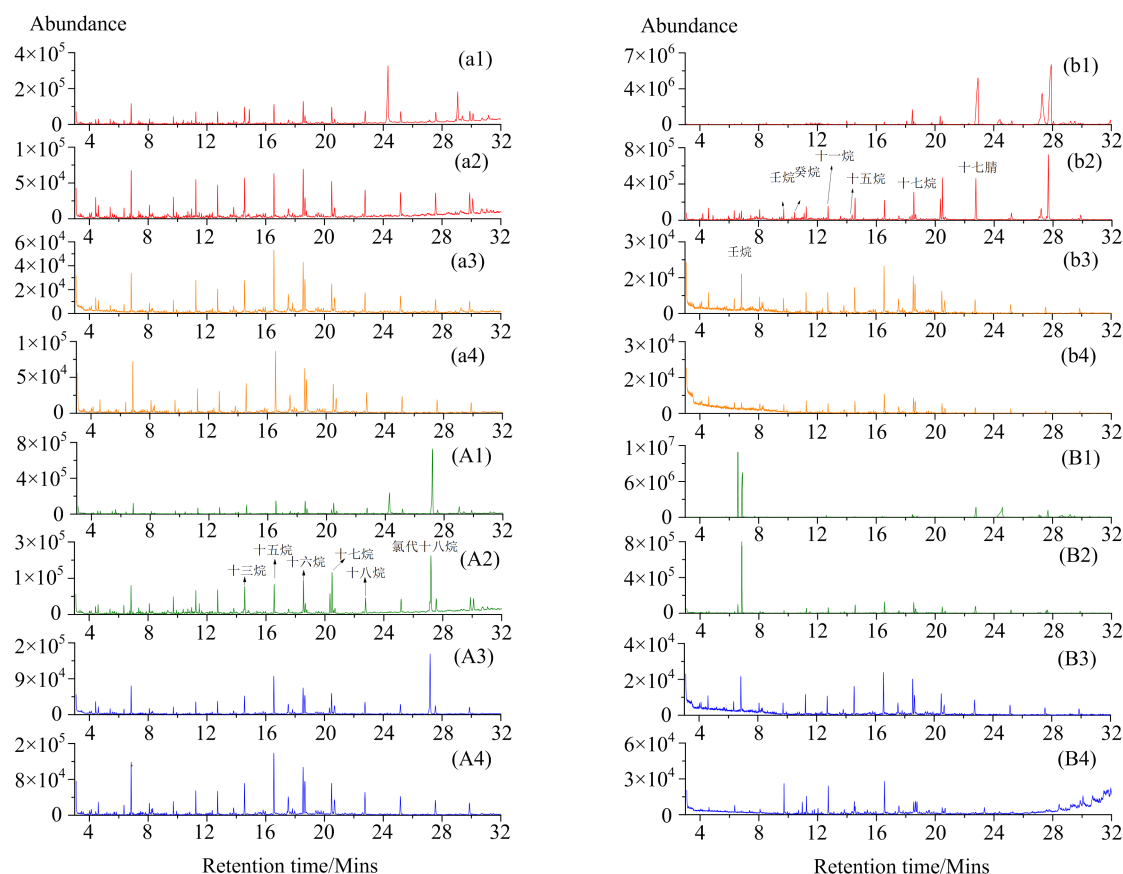


图2 氯丁I残留物(a)、氯丁II残留物(A)、丁腈I残留物(b)和丁腈II残留物(B)在辐射热通量 20 kW/m^2 (1、2) 和 40 kW/m^2 (3、4), 受热时长 5 min (1、3) 和 10 min (2、4) 条件下的残留物烷烃类提取离子流。

Fig. 2 EIPs of alkanesin residues of Neoprene I. (a), Neoprene II. (A), NBR I. (b) and NBR II. (B) formed by radiant at heat fluxes of 20 kW/m^2 (1, 2) and 40 kW/m^2 (3, 4) for 5 min (1, 3) and 10 min (2, 4), respectively.

出烷基苯是汽油燃烧残留物的检验鉴定中重要特征组分。实验选择的几种杂原子橡胶热解残留物中烷基苯类组分的提取离子流结果如图3所示。

在辐射热通量为 20 kW/m^2 时受热 5 min 后, 氯丁橡胶和丁腈橡胶残留物色谱图峰数差别较为明显, 但氯丁I、氯丁II、丁腈I和丁腈II中均能检出 3 种 C2 苯 (RT 分别为: 3.98 min, 4.10 min, 4.49 min)、4 种 C3 苯 (RT 分别为 5.53 min, 5.68 min, 6.00 min, 6.24 min) 和 3 种 C4 苯 (RT 分别为 7.51 min, 8.33 min, 8.98 min), 而随着辐射热通量的增强, 氯丁I、氯丁II、丁腈I和丁腈II烷基苯的变化规律并不相同: 随着热解程度的增强, 氯丁I残留物中 C2 苯的峰形和趋势并未有太大变化, C3 苯和 C4 苯组分峰数随之减少; 氯丁II的 C2 苯组分受热解程度的影响不大, 峰形峰数始终稳定, 但 C3 苯和 C4 苯在辐射热通量 20 kW/m^2 、受热 10 min 的情况下峰数最多, 随热解程度进一步增大而减少; 丁腈I残留

物的 C3 苯和 C4 苯峰数在辐射热通量 20 kW/m^2 、受热 10 min 时最多, 同样随热解程度的继续增大而减少; 丁腈II在辐射热通量 20 kW/m^2 、受热 5 min 条件下检出的 C3 苯和 C4 苯对应峰数最多, 随着热解程度的增大, C3 苯和 C4 苯对应的峰数减少。除能检出 C2 苯、C3 苯和 C4 苯这类汽油目标化合物外, 氯丁橡胶中还能检出苄基氯 (RT 为 5.48 min)、氯代二甲苯 (RT 为 7.83 min) 和乙基苄氯 (RT 为 9.33 min) 这类 Cl 原子取代物; 丁腈橡胶中还检出苄胺 (RT 为 7.24 min) 和间甲基苯腈 (RT 为 8.13 min)。

综上, 与汽油燃烧残留物相比, 氯丁I、氯丁II、丁腈I和丁腈II橡胶残留物中均能检出 C2 苯、C3 苯和 C4 苯组分, 与火场助燃剂检验鉴定中的烷基苯类特征组分相同, 易对其检验鉴定造成“假阳性”的干扰, 但同时其中又能检出含杂原子取代的烷基苯类组分, 可作为有此类橡胶存在的依据。

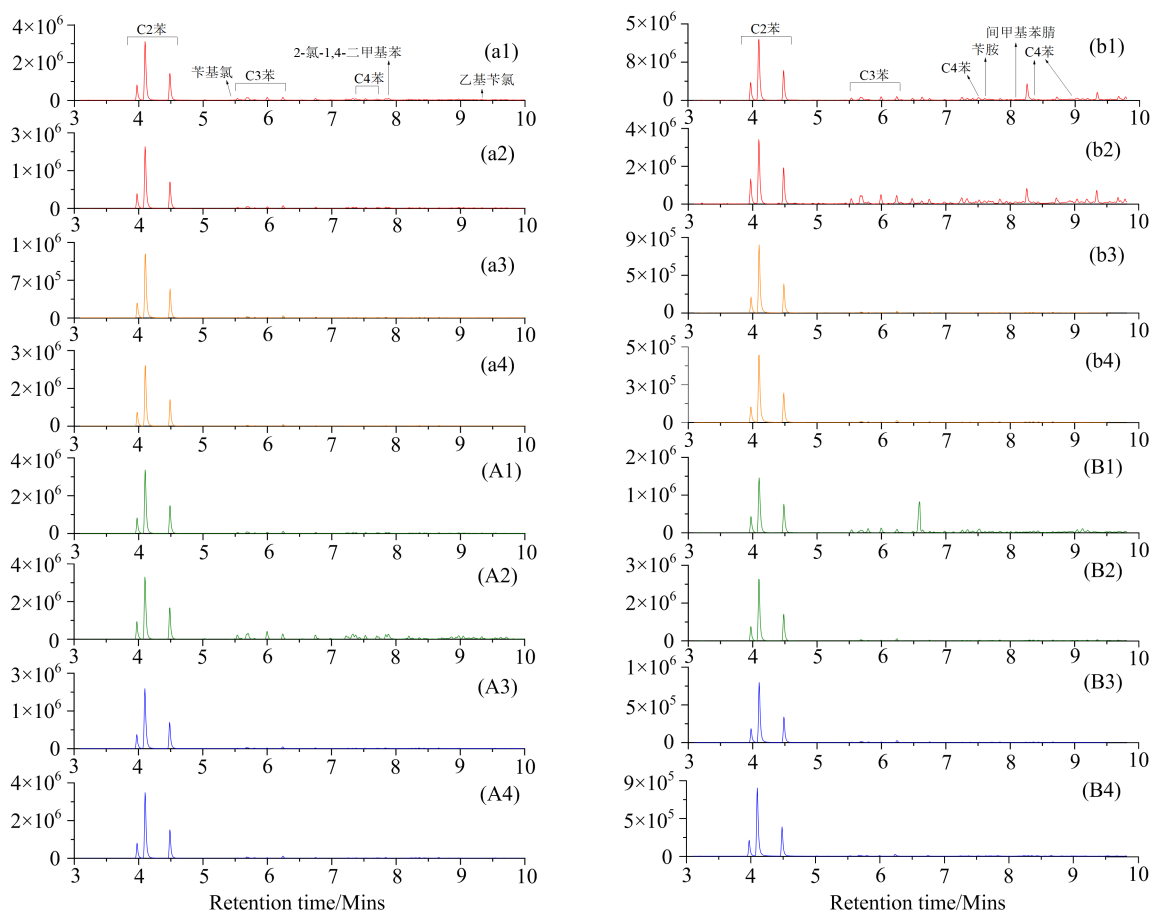


图 3 氯丁 I 残留物(a)、氯丁 II 残留物(A)、丁腈 I 残留物(b)和丁腈 II 残留物(B)在辐射热通量 20 kW/m^2 (1,2) 和 40 kW/m^2 (3,4), 受热时长 5 min (1,3) 和 10 min (2,4) 条件下的残留物烷基苯类提取离子流。

Fig. 3 EIPs of alkylbenzenes in residues of neoprene I. (a), neoprene II. (A), NBR I. (b) and NBR rubber II. (B) formed by radiant at heat fluxes of 20 kW/m^2 (1, 2) and 40 kW/m^2 (3, 4), heating durations for 5 min (1, 3) and 10 min (2, 4), respectively.

2.2.3 茚满类组分

茚满类是检验鉴定火场汽油残留物重要的一类特征组分,四种杂原子橡胶热解残留物中茚满类组分提取离子流结果如图 4 所示。总体而言,四种杂原子橡胶残留物中在保留时间 7 min~11 min 内均能检出茚(RT 为 7.13 min)、甲基茚满(RT 为 7.84 min)、二甲基茚满(RT 分别为 9.30 min, 10.53 min, 10.75 min),其中氯丁 I 和氯丁 II 残留物中茚满类谱图峰形和趋势大致相似,辐射热通量的增加仅导致谱图的丰度降低,对热解产物组分种类影响较小;丁腈 I 残留物在同一热辐射通量条件下随时长变化其谱图峰形变化较小,而丁腈 II 残留物在同一热辐射通量条件下受时长影响较为明显;但在热辐射通量达到 40 kW/m^2 后,二者残留物中茚满类组分的丰度大幅度降低,其中二甲基茚满损失较多。综上

分析可以发现,氯丁 I 较氯丁 II 的热稳定较好,两种丁腈橡胶热稳定性较差,当热解程度过大会导致茚满类组分的损失。

与火场常见助燃剂燃烧残留物的茚满类组分相比,四种杂原子橡胶在一定热解条件下生成的残留物中均检出了茚、甲基茚满和二甲基茚满,而且谱图峰形与汽油燃烧残留物的情况较为相似^[13],对汽油燃烧残留物的检验鉴定均存在一定干扰。

2.2.4 稠环芳烃类组分

火场助燃剂燃烧残留物一般能检出稠环芳烃类组分,图 5 为几种杂原子橡胶残留物中提取稠环芳烃类组分的结果。整体而言,两种氯丁橡胶残留物的情况比较相似:在 20 kW/m^2 热辐射通量,受热 5 min (图 5a1, 图 5A1) 和 10 min (图 5a2, 图 5A2) 以及 40 kW/m^2 、受热 5 min (图 5a3, 图 5A3) 生成的残

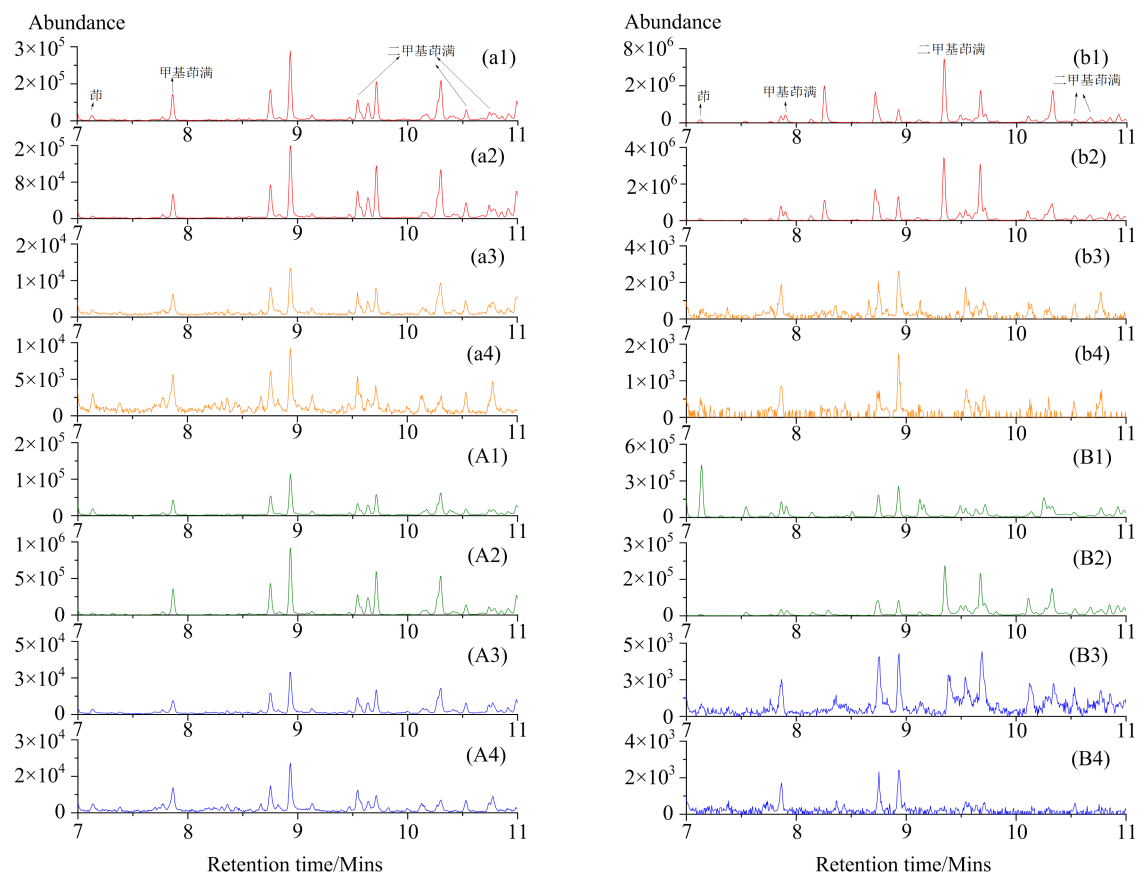


图4 氯丁I残留物(a)、氯丁II残留物(A)、丁腈I残留物(b)和丁腈II残留物(B)在辐射热通量 20 kW/m^2 (1、2) 和 40 kW/m^2 (3、4), 受热时长 5 min (1、3) 和 10 min (2、4) 条件下的残留物茚满类提取离子流。

Fig. 4 EIPs of homologs of indane in residues of neoprene I. (a), neoprene II. (A), NBR I. (b) and NBR Rubber II. (B) formed by radiant at heat fluxes of 20 kW/m^2 (1, 2) and 40 kW/m^2 (3, 4) for 5 min (1, 3) and 10 min (2, 4), respectively.

留物中在 8 min~16 min 保留时间范围内能均检出萘(RT 为 9.50 min)、甲基萘(两种 R. T. 分别为 11.49 min, 11.23 min)、二甲基萘(R. T. 分别为 12.73 min, 12.95 min, 13.12 min, 13.33 min), 和三甲基萘(R. T. 分别为 15.13 min, 15.57 min, 15.87 min), 而随着热解程度的加大, 在 40 kW/m^2 、受热 10 min 时(图 5a4, 图 5A4), 二甲基萘和三甲基萘组分损失, 难以检出。

对于丁腈橡胶, 在较低热辐射强度下(20 kW/m^2 , 5 min)生成的丁腈I和丁腈II残留物中同样能够检出萘、甲基萘和二甲基萘, 而丁腈II(20 kW/m^2 , 5 min)中并未有效检出甲基萘、二甲基萘特征组分, 但当延长受热时长至 10 min, 两种丁腈橡胶残留物谱图的峰数均变多且密集; 而当增强辐射热通量至 40 kW/m^2 时, 受热时长 5 min 和 10 min 下的丁腈I残留物出峰丰度均降低, 甲基萘和二甲基萘类组分损失; 丁腈II在受热时长 10 min 时的谱图丰度过低, 二甲基萘

类组分损失。由此可以看出, 在稠环芳烃类组分方面, 氯丁橡胶的干扰性要比丁腈橡胶更为显著。

3 结论

通过对不同热解条件下氯丁橡胶和丁腈橡胶的总离子流、烷烃类、烷基苯类、茚满类、稠环芳烃类提取离子流进行对比分析, 探究了在不同辐射热通量和受热时长下两种橡胶热解残留物中组分变化规律及其对汽油的干扰情况。结果如下:

1) 氯丁橡胶残留中的烷烃类组分有十三烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷, 丁腈橡胶中烷烃类能检出壬烷、癸烷、十一烷、十五烷、十七烷; 氯丁橡胶残留物和丁腈橡胶残留物中均能检出 C2 苯、C3 苯和 C4 苯等烷基苯类组分; 热辐射强度较低的情况下能检出茚、甲基茚满、二甲基茚满、萘、甲基萘和二甲基萘等汽油目标化合物, 对汽油的检验鉴定存在较大的“假阳性”干扰。

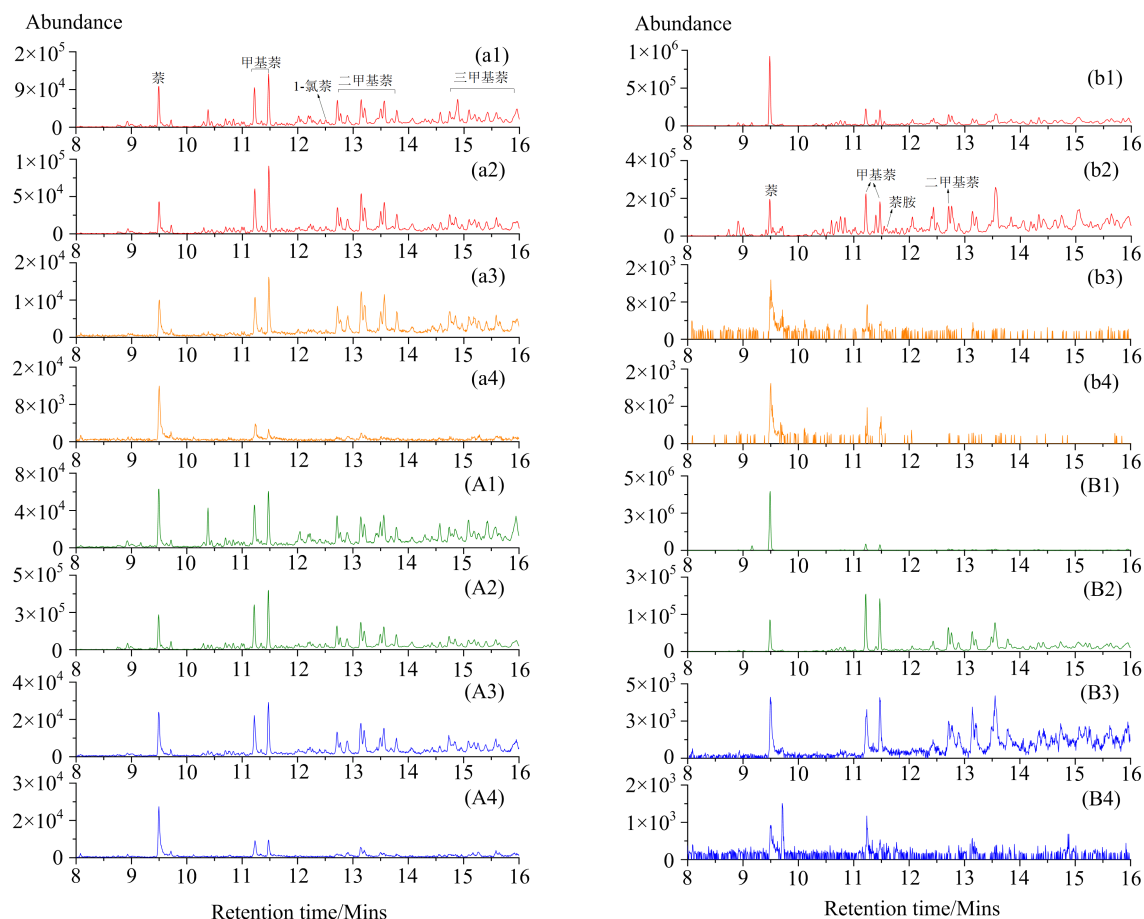


图 5 氯丁 I 残留物(a)、氯丁 II 残留物(A)、丁腈 I 残留物(b)和丁腈 II 残留物(B)在辐射热通量 20 kW/m^2 (1,2) 和 40 kW/m^2 (3,4), 受热时长 5 min (1,3) 和 10 min (2,4) 条件下的残留物稠环芳烃类提取离子流。

Fig. 5 EIPs of condensed ring aromatics in combustion residues of neoprene I. (a), neoprene II. (A), NBR I. (b) and NBR rubber II. (B) formed by radiant at heat flux of 20 kW/m^2 (1, 2) and 40 kW/m^2 (3, 4) for 5 min (1, 3) and 10 min (2, 4), respectively.

2) 氯丁橡胶中还能检出氯代十八烷、苄基氯、氯代二甲苯、乙基苄氯和氯萘, 丁腈橡胶中能检出十七腈、苄胺、间甲基苯腈和萘胺等杂原子取代物, 这类含杂原子的组分可以作为确认氯丁橡胶残留物和丁腈橡胶残留物存在的依据。

3) 氯丁 I 残留物和氯丁 II 残留物在相同热解条件下热解产物较为一致, 其组分的变化受辐射热通量的影响和受热时长影响的效果一致, 受热稳定性的影响, 氯丁 II 对热解条件更为敏感一些; 丁腈 I 残

留物和丁腈 II 残留物组分的变化受热辐射强度的影响更大; 氯丁橡胶残留物和丁腈橡胶残留物的烷基苯组分中的 C3 苯和 C4 苯会随热解程度的增大而减少; 茚满类组分和稠环芳烃类组分易随热解程度的加深造成组分损失。

4) 基于本文研究结果, 基质干扰一方面受基质化学组成的影响较大, 同时热解条件对热解产物的影响也不可忽视, 在不同的热解条件下基质表现出不同的干扰性, 只有将化学组成和热解条件相结合才能更为全面科学地理解基质干扰性。

参考文献

- [1] 殷果, 钱佩雯, 李秋璠梓, 金静, 刘玲, 张金专. 火场助燃剂检验鉴定的干扰研究进展[J]. 色谱, 2022, 40(5): 401-408.
- [2] 邓震宇, 张得胜, 吴宪, 田桂花. 塑料制品燃烧物对易燃液体放火剂鉴定干扰的研究[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(4): 569-571.
- [3] 程芳彬, 孙振文, 刘占芳, 张冠男, 乔婷, 刘耀. 火灾现场易燃液体残留物鉴定中的基质干扰[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(10): 1234-1240.
- [4] 纪博睿, 王莹, 付玉, 刘术军. ABS 塑料制品烧残物对汽油分析鉴定的影响[J]. 消防科学与技术, 2019, 38(8): 1184-1187.
- [5] 刘纪达, 郑赛, 孙洛浦. 典型塑料容器与汽油混合燃烧残留物的 SPME-GC/MS 分析[J]. 刑事技术, 2020, 45(1): 35-39.
- [6] Stauffer E. Identification and characterization of interfering products in fire debris analysis[D]. Miami: Florida International University, 2001.
- [7] Almirall J R, Furton K G. Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(1): 51-67.
- [8] Jhaumeer-Laulloo S, MacClean J, Ramtools L L, Dwyman K, Toofany A. Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with forensic analysis of fire debris in mauritius[J]. Pure and Applied Chemical Sciences, 2013, 1(2): 51-61.
- [9] 付玉. 橡胶制品燃烧残留物特征成分的分析与应用[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2019.
- [10] ASTM E1618-19, Standard test method for ignitable liquid residue in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry[S]. ASTM International, 2019.
- [11] GB/T 18294.5-2010, 火灾技术鉴定方法第 5 部分: 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [12] 李秋璠梓, 金静, 李慷旭, 滕汉飞, 邓亮, 张金专. 二烯橡胶燃烧残留物对火场汽油检验鉴定的干扰[J]. 质谱学报, 2023, 44(1): 121-130.
- [13] Jin J, Chi J P, Li K X, Xue T, Zhang J Z, Liu L. Interference from combustion residues of polystyrene-butadiene involving ‘alkylbenzenes’ in molecules on gasoline identification[J]. Australian Journal of Forensic Sciences, 2023, 55(2): 223-242.
- [14] 李慷旭, 金静, 李秋璠梓, 钱佩雯, 殷果, 张金专. 基于化学成分关联的二烯类橡胶垫对汽油鉴定干扰性研究[J]. 分析化学, 2022, 50(3): 454-464.
- [15] GB/T 24572.1-2009, 火灾现场易燃液体残留物实验室提取方法第 1 部分: 溶剂提取法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

Research on the influence of pyrolysis condition on the interference of typical heteroatom rubber to fire debris analysis

QIAN Peiwen¹, ZHANG Qianqian¹, LIQIU Fanzi¹, ZHANG Guannan²,
JIN Jing¹, JIANG Yuhang¹, SUN Zhenwen²

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

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

Abstract: It is of great theoretical and practical significance to study matrix interference on fire debris analysis at fire scenes. According to the previous results of our group, it is known that olefin rubber caused remarkable interference on gasoline identification. To further explore the influence of heteroatoms on rubber interference on gasoline identification, neoprene rubber and NBR (nitrile butadiene rubber) rubber were selected and the corresponding pyrolysis/combustion residues under different radiation intensities were prepared via cone calorimeter to stimulate fire scenes. Combined with combustion chemistry theory, the interference on gasoline identifications through gas chromatography mass spectrometry was analyzed based on the results of alkanes, alkylbenzenes, indanes and condensed ring aromatics in the residues. The characteristic compounds, including undecane, tridecane, pentadecane, toluene, C2-alkylbenzenes, C3-alkylbenzenes, C4-alkylbenzenes, indane, methylindane, dimethylindene, ethylindane, naphthalene, methylnaphthalene and dimethylnaphthalene, can be detected in both residues of neoprene rubber and NBR rubber, which caused nonnegligible interference of 'false positive' interference on gasoline residue. With the increase of pyrolysis degree, the alkylbenzenes in neoprene rubber and NBR rubber residues remained stable, while it became rather hard to extract indanes and condensed ring aromatics in the residues then. Moreover, the presence of heteroatom components is easy to substitute with alkanes, benzene and their homologues, and finally generate pyrolysis products containing heteroatom, which can be used as the basis for determining the existence of heteroatom rubber. Through the study of the interference from neoprene rubber and NBR rubber on gasoline identifications under different pyrolysis degrees, the study herein provided important references for analyzing matrix interference and eliminating matrix interference from the typical heteroatom rubbers.

Keywords: Combustion residues; Ignitable liquid identification; Matrix interference; Heteroatom rubber; Pyrolysis degree