

## 前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 第 10 部分。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会(CSBTS/TC179)提出并归口。

本部分的起草单位：辽宁省公安厅刑事科学技术研究所。

本部分起草人：丁军凯。

# 刑事技术微量物证的理化检验

## 第 10 部分：气相色谱法

### 1 范围

本部分规定了气相色谱的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域中微量物证的理化检验,其他领域亦可参照使用。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 4946—1985 气相色谱法术语

GB/T 13966—1992 分析仪器术语

### 3 术语和定义

GB/T 4946、GB/T 13966 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

#### 3.1

**死时间( $t_M$ ) dead time**

不被固定相滞留的组分,从进样到出现峰最大值所需的时间。

#### 3.2

**保留时间( $t_R$ ) retention time**

组分从进样到出现峰最大值所需的时间。

#### 3.3

**调整保留时间( $t'_R$ ) adjusted retention time**

减去死时间的保留时间, $t'_R = t_R - t_M$ 。

#### 3.4

**相对保留值( $\gamma_{i,s}$ ) relative retention value**

在相同操作条件下,组分与参比组分的调整保留值之比。

$$\gamma_{i,s} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{V'_{R(i)}}{V'_{R(s)}}$$

式中:

$V'_{R(i)}$ ——组分  $i$  的调整保留体积;

$V'_{R(s)}$ ——组分  $s$  的调整保留体积。

#### 3.5

**保留指数( $I$ ) retention index**

定性指标的一种参数。通常以色谱图上位于待测组分两侧的正构烷类的保留值为基准,用对内插法求得。每个正构烷烃的保留指数规定为基碳原子数乘以 100。

$$I = 100 \left[ Z + \frac{\log V'_{R(i)} - \log V'_{R(Z)}}{\log V'_{R(Z+1)} - \log V'_{R(Z)}} \right]$$

式中:

$V'_{R(Z)}$ ——组分  $i$  色谱峰前出现的具有  $Z$  碳数的正构烷烃;

$V'_{R(Z+1)}$ ——组分  $i$  色谱峰后出现的具有  $Z+1$  碳数的正构烷烃。

3.6

**保留指数差 ( $\Delta I$ ) difference of retention index**

化合物 X 在某一固定液 S 上测得的保留指数  $I_S^X$  减去 X 在角鲨烷固定液上得到的  $I_{角鲨烷}^X$ , 称作 X 化合物在 S 固定液上的保留指数差  $\Delta I_S^X$ 。

3.7

**柱效能 column efficiency**

色谱柱在色谱分离过程中主要由动力学因素(操作参数)所决定的分离效能。通常用理论板数、理论板高或有效板数表示。

3.8

**理论板数 number of theoretical plate**

表示柱效能的物理量。常用符号  $n$  表示。可由下式计算:

$$n = 5.54(t_R/W_{A/2})^2$$

式中:

$W_{A/2}$ ——半高峰宽,以时间 min 表示;

$t_R$ ——保留时间。

3.9

**载气平均线速( $\bar{\mu}$ ) mean linear velocity of carrier gas**

载气沿色谱柱轴向移动的平均速度,  $\bar{\mu} = L/t_M$ 。

3.10

**基线 baseline**

在正常操作条件下,仅有载气通过检测器系统时所产生的响应信号的曲线。

3.11

**基线漂移 baseline drift**

基线随时间定向的缓慢变化。

3.12

**基线噪音(N) baseline noise**

由于各种因素所引起的基线波动。

3.13

**校正因子(f) correction factor**

相对响应值的倒数,它与峰面积的乘积正比于物质的量。

3.14

**检测限(D) detectability**

随单位体积的载气或在单位时间内进入检测器的组分所产生的信号等于基线噪音二倍时的量,

$$D = 2N/S。$$

3.15

**线性范围 linear range**

检测信号与被测物质的量呈线性关系的范围。

## 4 原理

### 4.1 气相色谱法

基于有机物溶解度、蒸汽压、吸附能力、立体化学等物理化学性质的微小差异,使其在流动相和固定相之间的分配系数不同,而当两相作相对运动时,组分在两相间进行连续多次分配,达到彼此分离的目的。最后经检测获得气相色谱图,从而对有机物进行定性、定量分析。

### 4.2 裂解气相色谱法

高分子材料及非挥发性有机化合物在惰性气体环境中高温裂解,生成与物质结构相关联的有特征的低分子裂解产物,并在气相色谱仪内实现分离,从而达到定性、定量分析的目的。

### 4.3 顶空气相色谱法

对密封系统中与液体(或固体)试样处于热力学平衡状态的气相组分进行气相色谱分析。这是间接测定试样中挥发性组分的一种方法。

### 4.4 热脱附气相色谱法

利用吸附管低温冷阱装置,吸附和/或富集经惰性气流提取的固体、液体介质中的挥发物或者气态物质,并通过加热方式将挥发物转移到气相色谱仪中进行分析的一种方法。

## 5 仪器

### 5.1 仪器名称

气相色谱仪,一般可分为填充柱和毛细管柱两种。现代气相色谱仪均采用毛细管柱。

### 5.2 仪器组成

- 5.2.1 载气源压力和流量控制系统。
- 5.2.2 进样系统。
- 5.2.3 色谱柱及柱箱控温系统。
- 5.2.4 检测系统。
- 5.2.5 记录和数据处理系统。

### 5.3 进样系统

#### 5.3.1 构成

进样系统由衬管、隔膜、加热装置和气路系统构成。可以把裂解气相色谱仪的裂解器,顶空气相色谱仪的顶空装置和热脱附气相色谱的热脱附装置看作为附加的特殊进样系统。

#### 5.3.2 裂解器

裂解器有裂解头和裂解温度、时间控制单元组成,有三种类型的裂解器:

- a) 热丝(带)裂解器:电流通过负载样品的电阻丝(或带),通过电能的消耗加热样品,达到裂解;
- b) 居里点裂解器:当铁磁性材料处于一个高频电源产生的电磁场中,铁磁体吸收射频能量迅速升温,达到居里点温度使样品裂解;
- c) 管式炉裂解器:外部的电炉连续加热到设定的温度,然后借助推杆把装载样品的铂舟推入固定热区,使样品裂解。

#### 5.3.3 顶空装置

由恒温槽、样品盘、传输线及显示器键盘组成。

#### 5.3.4 热脱附装置

由样品吸附管、冷阱、快速加热系统、传输线及显示器键盘组成。

### 5.4 色谱柱及箱控温系统

#### 5.4.1 气相色谱柱

##### 5.4.1.1 填充柱

- a) 不锈钢柱。不锈钢化学稳定性高,质地坚固,使用方便;
- b) 玻璃柱。特别适用于高沸点、强极性样品的微量分析。

5.4.1.2 毛细管柱用固定液涂渍。柱内径细,柱子长,具有高灵敏度和高分辨率的优点,适于复杂体系中微量组分的分析。

#### 5.4.2 柱箱控温系统

温度是气相色谱最重要的分离操作条件之一,它直接影响色谱柱柱效、分离选择性、检测灵敏度和稳定性。色谱柱加热箱要求箱内温度分布均匀,箱内各处温差不能超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ,控制精度在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内。

### 5.5 检测系统

#### 5.5.1 热导池检测器(TCD)

根据每种物质都具有导热能力,气体组成不同则导热能力不同。利用金属热丝具有热敏电阻的性质,将电阻的变化转换为电信号检测。

#### 5.5.2 氢火焰离子化检测器(FID)

利用有机化合物在氢火焰中发生化学电离,并在电场中形成离子电流而被检测。它是一种质量型检测器。

#### 5.5.3 电子捕获检测器(ECD)

载气被 $\beta$ 放射源电离并在电极之间形成基流。当含有较大电负性原子或基团的化合物存在时俘获了电子,使基流降低,产生电信号被检测。ECD具有很高的检测灵敏度。

#### 5.5.4 氮磷检测器(NPD)

当有卤素、氮、磷化合物在火焰里燃烧时,由于增加离子化的过程,使电流强度大为增加。这是一种选择性质量型检测器。

#### 5.5.5 火焰光度检测器(FPD)

硫、磷化合物在富氢火焰中燃烧时发射特征波长的光,后者被光电倍增管接收,转换为电信号检测。这是一种高选择性、高灵敏度的质量型检测器。

### 5.6 记录和数据处理系统

专用色谱数据处理机和色谱数据工作站是目前常用的两种方式。

### 5.7 载气源压力和流量控制系统

手动压力阀调节柱前压和流量系统逐渐被程序化全气路控制系统所代替,后者包括电子程序压力控制、电子程序流量控制、电子程序线速度控制以及恒压/恒流操作控制。

### 5.8 噪声、检测限、线性范围

#### 5.8.1 基线噪声

基线波动的幅度低于整个量程的0.5%为好。

#### 5.8.2 检测限

每种色谱仪检测器均有各自的检测限。热导池检测器:能检出 $10^{-6}$ 级组分;氢火焰离子化检测器:能检出 $10^{-9}$ 级组分;电子捕获检测器:能检出 $10^{-12}$ 级组分;氮磷检测器:能检出 $10^{-12}$ 级组分;火焰光度检测器:能检出 $10^{-9}$ 级组分。

#### 5.8.3 线性范围

色谱仪线性范围受不同检测器性能所决定。热导池检测器: $10^4$ ;氢火焰离子化检测器:不小于 $10^7$ ;电子捕获检测器: $10^8$ ;氮磷检测器: $10^4$ (P)、 $10^5$ (N);火焰光度检测器: $10^5$ (P)、 $10^3$ (S)。

## 6 试样制备

### 6.1 试剂和比对样品

### 6.1.1 试剂

所用试剂应为分析纯,最好为色谱纯。

### 6.1.2 比对样品

比对样品的纯度应优于90%。

## 6.2 检材处理和样品制备

### 6.2.1 动植物油脂检材

用乙醚提取动植物油脂斑迹。然后,对乙醚提取液中的油脂进行甲酯化,方可进行气相色谱分析。推荐的方法为1 mg~10 mg 油脂,加1 mL浓度为0.5 mol/L的KOH无水甲醇溶液,在60℃~70℃水浴上加热10 min。加1 mL浓度为12.5%BF<sub>3</sub>·甲醇溶液(分析纯的BF<sub>3</sub>·乙醚溶液中加入精制的无水甲醇配制,放入聚四氟乙烯瓶中存入冰箱)。在100℃水浴上加热2 min,用1 mL~1.5 mL石油醚(30℃~60℃)萃取,供气相色谱(GC)或GC/MS分析。

### 6.2.2 轻质矿物油检材

轻质矿物油包括汽油、煤油、柴油及挥发性有机油料油。用二硫化碳提取油斑迹或燃烧残留物,浓缩至一定程度(必要时可在KD浓缩器浓缩)进行GC分析。也可进行顶空或热脱附气相色谱分析。

### 6.2.3 重质矿物油检材

重质矿物油包括各种机械油、润滑油、变压油等及原油和沥青。用乙醚溶解提取上述重质矿物油,提取液浓缩至一定程度进行分析。

### 6.2.4 炸药检材

用丙酮或氯仿提取各种爆炸残留物,提取液浓缩至一定程度,备检,进行气相色谱分析。在检材比较复杂、残留量少,的情况下,可先进行薄层色谱或固相萃取的预分离,然后再将提取液浓缩和气相色谱分析。

### 6.2.5 粘合剂检材

水溶性粘合剂可用蒸馏水浸润后,与载体进行剥离并收集到载物片上,备检。附着在各种载体上的固体粘合剂微粒,用尖型手术刀在体视显微镜(10×1.5倍~10×4.0倍)下进行分离,收集到载物片上备检。具体可操作参考相应裂解器的操作手册。

### 6.2.6 涂料、塑料、橡胶制品检材

常量橡胶制品可直接在体视显微镜(10×1.5倍~10×4.0倍)下,用尖型手术刀切成适当尺寸,备检。对于微小涂料颗粒,微量塑料、橡胶残留物,可采用专用的硬性胶纸(即水活化胶粘剂)提取,在体视显微镜下进行剥离,收集到载物片上备检。具体可操作参考相应裂解器的操作手册。

### 6.2.7 纤维检材处理和样品制备

由于各种纤维检材微小,易断,要用尖嘴镊子仔细将微小纤维搜集到干净的塑料袋中或夹于载物片中间,封紧。然后,在体视显微镜(10×1.5倍~10×4.0倍)下,用尖型手术刀切成适当大小备检。具体可操作参考相应裂解器的操作手册。

## 7 试验方法

### 7.1 试验步骤

7.1.1 接通载气气源,设定载气流速或压力。然后,接通电源,开主机。

7.1.2 设定柱温、汽化室及检测器温度参数。温度平衡后,设定灵敏度范围、分析时间、纸速等参数,如FID检测器,还需打开燃气(空气)、助燃气(氢气)气源,点火。

7.1.3 待设定各项参数平稳后,按设定的程序运行基线,作相应的空白溶剂及标准样品测定,以检查仪器的灵敏度。然后,进样,进行检测,并获得被分析物的气相色谱图。

7.1.4 分析测试结束后,应先降低柱温、汽化室及检测器温度,关闭主机及其他附属电源,关闭气路源。

### 7.2 试验条件选择

### 7.2.1 固定液的选择

在气相色谱分析中,固定液的选择尤为重要。固定液按照极性强弱可分为非极性、弱极性、中等极性和强极性。目前应用最普遍的是麦克瑞诺(McReynolds)常数( $\sum \Delta I$ )来表示固定液的极性大小。根据被分析的化合物不同,可选择适宜的固定液。交联熔融石英毛细管柱现在已经被广泛应用并以商品化。因此毛细管柱型的选择应按照被分析化合物而定。常用与微量物证的检材分析的柱子是 SE30(DB-1)和 SE54(DB-5)。

### 7.2.2 填充柱选择

#### 7.2.2.1 柱内径选择

因不同厂家仪器型号不同,填充柱柱内径一般在 2.0 mm~3.0 mm 之间。通常,柱内径越窄,柱效则越高。

#### 7.2.2.2 柱长选择

填充柱有 1.0 m、1.5 m、2.0 m、3.0 m 和 5.0 m 等规格。根据被分析物性质不同,通常选用 1.0 m~3.0 m 间柱长。

### 7.2.3 毛细管柱选择

#### 7.2.3.1 柱内径选择

毛细管色谱的特点在于它的“空心性”,又称为开管柱。毛细管柱内径一般分为 0.25 mm、0.32 mm、0.53 mm 和 0.75 mm 规格。通常情况下,柱内径越细,它的分离效率越高。因此,在分析复杂物质时,应选用 0.22 mm 或 0.32 mm 柱内径,反之亦然。

#### 7.2.3.2 柱长选择

根据被分析物的不同,在使用 0.25 mm 或 0.32 mm 柱内径时,应选择柱长为 25 m~30 m;使用 0.53 mm 或 0.75 mm 柱内径时,应选择柱长为 10 m~20 m。

#### 7.2.4 载气流速选择

根据被分析物性质及组成不同,选择合适的填充柱和毛细管载气流速。在实际分析中用氮气作载气时,常用载气线速度填充柱为 8 cm/s;毛细管柱为 16 cm/s。

### 7.2.5 柱温选择

应根据样品沸点范围选择柱温。目前,常采用恒温 and 程序升温两种方式。

### 7.2.6 检测器选择

应根据被分析物性质不同,选择适宜的色谱检测器。一般的原理是,热导池检测器:对所有化合物均有响应;氢火焰离子化检测器:适用于有机物分析;电子捕获检测器:适用于卤素、氧和氮等含电负性较大元素化合物的分析;氮磷检测器:只对含氮、磷化合物有明显响应值,适用于氮磷化合物分析;火焰光度检测器:适用于硫、磷化合物分析。

## 7.3 定性分析

### 7.3.1 色谱峰保留值定性

按化合物色谱峰的保留时间( $t_R$ )或调整保留时间( $t'_R$ )值作为定性依据。

### 7.3.2 同系物对数图(单柱)定性

同系物各组分可以通过作调整保留时间的对数与碳原子数、亚甲基数、沸点等的关系图进行鉴定。

### 7.3.3 保留指数 $I$ 定性

按照计算的保留指数( $I$ )值作为定性依据。

### 7.3.4 与其他仪器联用的定性分析

气相色谱本身在定性分析方法上有很大的局限性。应与其他分析仪器联用进行定性分析。常采用的是气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪和气相色谱-傅立叶变换红外光谱(GC/FTIR)联用仪。

## 7.4 定量分析

### 7.4.1 归一化法

当样品中所有组分均能流出色谱柱并在检测器上产生响应信号时,利用定量校正因子由归一化法(即百分含量法)表示分析结果。

### 7.4.2 内标法

预先获得内标物与不同浓度的待测组分响应值之比和待测组分构成的浓度校准曲线,从含已知量内标物的样品色谱图上,求出样品中待测组分的含量。

### 7.4.3 外标法

外标法的标准物与待测物为同一化合物。由纯标准化合物获得浓度与相应峰面积的工作曲线,在相同色谱条件下插入分析未知物峰面积以获得待测物组分的含量。

## 7.5 分析误差

### 7.5.1 系统误差

系统误差是一种固定重复出现的误差。它与色谱仪选择不正确的分流比、衰减比或不纯的标样产生的误差以及在读取注射进样器刻度等引入的误差有关。

### 7.5.2 精密度

通常在色谱法分析中,相对标准偏差要小于5%。

## 8 结果表述

将检材的谱图与对照样品的谱图(或标准谱图)进行定性比较和/或定量测定后,给出检材与何种样品有相同或不同的成分以及含量范围的结论。

---