



中华人民共和国国家标准

GB/T 19267.10—2008
代替 GB/T 19267.10—2003

刑事技术微量物证的理化检验 第 10 部分：气相色谱法

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—
Part 10: Gas chromatography

2008-08-14 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

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/X 射线能谱法；
- 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 的第 10 部分。

本部分代替 GB/T 19267.10—2003《刑事技术微量物证的理化检验 第 10 部分：气相色谱法》。

本部分与 GB/T 19267.10—2003 相比主要变化如下：

- 增加和修改了部分术语(本部分的 3.1、3.2、3.6~3.8、3.19 和 3.21；GB/T 19267.10—2003 的 3.14)；
- 修改了部分检材的处理方法(本部分和 GB/T 19267.10—2003 的 6.2.1、6.2.2)。

本部分由中华人民共和国公安部提出。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会理化检验标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 4)归口。

本部分起草单位：河北省公安厅。

本部分主要起草人：刘久华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19267.10—2003。

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

GB/T 19267 的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 气相色谱法术语

GB/T 13966 分析仪器术语

3 术语和定义

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

3.1

色谱法 chromatography

利用混合物中各组分在流动相和固定相两相中溶解、解析、吸附、洗脱,或其他亲和作用性能的差异,当两相相对运动时,使各组分在两相中反复多次受到上述各作用力而得到互相分离的方法。

3.2

气相色谱法 gas chromatography

用气体做流动相的色谱法称为气相色谱法。

3.3

死时间 dead time

t_M

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。

3.4

保留时间 retention time

t_R

被分析组分从进样开始到柱后出现峰最大值的时间。

3.5

调整保留时间 adjusted retention time

t'_R

某组分的保留时间与死时间之差,按下列公式计算:

$$t'_R = t_R - t_M$$

3.6

死体积 dead volume

V_M

色谱柱在填充后柱管内固定相颗粒间所剩余的空间、色谱仪管路与连接头间的空间以及检测器的空间体积的总和。

3.7

保留体积 retention volume

V_R

流动相携带样品进入色谱柱,从进样开始出现峰最大值时所通过的流动相体积。

3.8

调整保留体积 adjusted retention volume

V'_R

某组分的保留体积与死体积之差,按下列公式计算:

$$V'_R = V_R - V_M$$

3.9

相对保留值 relative retention time

$r_{1,2}$

在相同操作条件下,组分与参比组分的调整保留值之比,按下列公式计算:

$$r_{1,2} = t'_{R1}/t'_{R2} = V'_{R1}/V'_{R2}$$

式中:

V'_{R1} ——组分 1 的调整保留体积;

V'_{R2} ——组分 2 的调整保留体积。

3.10

保留指数 retention index

I

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相邻正构烷烃的保留值为基准,用对数内插法求得。每个正构烷烃的保留指数规定为基础碳原子数乘以 100,按下列公式计算:

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

式中:

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

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

3.11

保留指数差 difference of retention index

ΔI

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

3.12

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。通常用理论塔板数、理论塔板高度或有效塔板数表示。

3.13

理论塔板数 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：

$W_{h/2}$ ——半高峰宽，以时间 min 表示；

t_R ——保留时间。

3.14

载气平均线速 mean linear velocity of carrier gas

μ

载气沿色谱柱轴向移动的平均速度，按下列公式计算：

$$\mu = L/t_M$$

L ——色谱柱长，单位为米(m)。

3.15

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。

3.16

基线漂移 baseline drift

基线随时间定向的缓慢变化。

3.17

基线噪音 baseline noise

N

由于各种因素所引起的基线波动。

3.18

校正因子 correction factor

f

相对响应值的倒数，它与峰面积的乘积正比于物质的量。

3.19

检测限 detectability

D

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，用下式表示：

$$D = 2N/S$$

式中：

N ——噪声，单位为毫伏(mV)或安(A)；

S ——检测灵敏度，单位为毫伏毫升每毫克(mV·mL/mg)。

3.20

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。

3.21

程序升温 programmed temperature

进行色谱分析时，开始的柱温低，终止时的柱温高，称为程序升温。柱温由开始至终止期间，升温速度无变化的称为线形程序升温，否则称为非线性程序升温或多阶程序升温。

4 原理

4.1 直接气相色谱法

是一种直接进样的方法。被测混合组分直接注入气相色谱，在分析条件下，通过色谱柱达到分离，最后经检测获得气相色谱图，从而对其进行定性和定量分析。

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,吸附或富集经惰性气体流提取的固体、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

由载气源压力及流量控制系统、进样系统、色谱柱及柱箱控温系统、检测系统和记录及数据处理系统组成。

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

裂解器由裂解头和裂解温度、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、传输线及控制系统组成。

5.3.4 热脱附装置

由样品吸附管、冷阱、快速加热系统、传输线及控制系统组成。

5.4 色谱柱及柱箱控温系统

5.4.1 气相色谱柱

5.4.1.1 填充柱

填充柱有两种:

- a) 不锈钢柱: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

由柱箱和温度控制装置组成。柱温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。要求柱箱内温度分布均匀,箱内各处温差不能超过 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,控制精度在 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。

5.5 检测系统

5.5.1 热导检测器(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特性,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 β 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,转换为电信号而被检测。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

专用于色谱数据处理的工作站或计算机色谱数据处理软件。

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 基线噪声、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%。

5.8.2 检测限

每种色谱仪检测器均有各自的检测限。热导检测器: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。可根据被测组分的性质来选择适当的检测器。

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,反映检测器对样品不同浓度的适应能力。热导检测器: 10^4 ;氢火焰离子化检测器: 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、植物油脂及人体脂肪油斑迹。对较脏的提取液,应离心取上清液分析。对乙醚提取液中的油脂进行裂解甲基化试剂处理,抽取乙醚提取液200 μ L于带塞试管内,加入同体积裂解甲基化

试剂[将 25% (W/W) 四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAH) 与甲醇按 1 : 50 比例 (V/V) 配成溶液], 振摇半分钟, 便可直接注入气相色谱仪内分析。检材提取液浓度应控制在 mg/mL 级。

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。用乙醚或石油醚提取油斑迹或燃烧残留物, 浓缩至一定浓度(必要时可用 KD 浓缩器浓缩)进行 GC 分析。也可进行顶空分析仪、热脱附仪及固相微萃取 (SPME) 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、变压器油等及原油和沥青。用乙醚溶解提取上述重质矿物油, 提取液浓缩至一定浓度进行气相色谱分析。

6.2.4 炸药检材

用丙酮或氯仿提取各种爆炸残留物, 提取液浓缩至一定浓度, 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进行气相色谱分析。

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。具体操作可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大小, 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。具体操作可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。具体操作可参考相应裂解器的操作手册。

7 实验方法

7.1 实验步骤

7.1.1 接通载气气源, 接通电源, 开主机, 设定载气流速或压力。

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、分析时间等参数, 如 FID 检测器, 还需打开燃气 (氢气)、助燃气 (空气) 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。然后进行检测, 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, 最后关闭气源。

7.2 实验条件选择

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 ($\Sigma/\Delta I$) 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已商品化。因此毛细管柱的选择应按照被分析化合物而定。常用于微量物证检材分析的柱子是 SE30 (DB-1) 和

SE54(DB-5)等。

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,柱内径越窄,则柱效越高。

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

毛细管色谱柱的特点在于它的“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 等规格。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 0.25 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

根据被分析物及组成不同,应选择合适的填充柱和毛细管柱载气流速。在实际分析中用氮气作载气时,常用载气线速度为:填充柱 8 cm/s;毛细管柱 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,常采用恒温和程序升温两种方式。

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定性。

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)计算分析结果。

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

表示所测定数据的重现性的好坏。通常用偏差表示。在色谱法定量分析中,相对标准偏差要小于5%。

8 结果表述

将检材的色谱图与对照样品的色谱图(或标准色谱图)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。
