

顶空分析技术在鉴定塑料上的应用

李宜春

为了进一步改进、提高刑事物证分析的技术鉴定手段,我们采用了气相色谱顶空分析 (Gas chromatographic head—space analysis, GC—HS) 技术,对塑料的“同一”鉴定进行研究。关于塑料中挥发成分的测定,国外曾有报导^[2],在报导中只对少数的几个品种进行了试验,目的是为了研究塑料的生产工艺、掺入辅加剂、以及检验塑料成品的性能等,并未涉及“同一”鉴定问题。

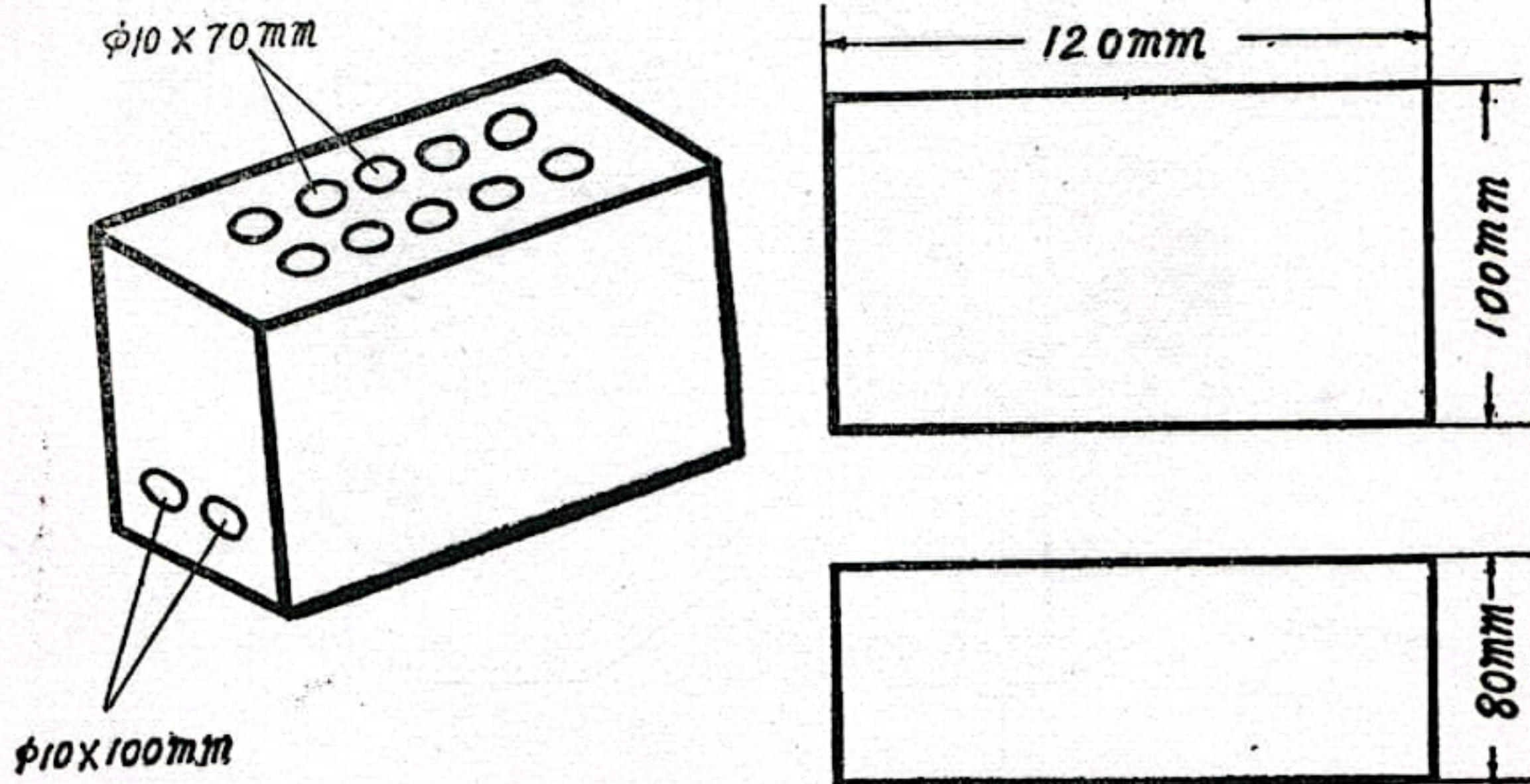
实验部分

在塑料中往往含有一定量的挥发性物质。这些物质可能是合成树脂过程中残余下来的单体 (由于塑料是高分子化合物,在分子与分子之间,链与链之间存在着一定的空

隙)、塑料生产过程中加入的聚合剂、发泡剂、抗氧剂、抗紫外线剂、脱膜剂等辅加剂。这些物质在一定的温度等外界条件作用下,就会从塑料中挥散出来。同时也会伴随着一定的塑料热降解。

挥发性物质的存在决定于许多因素;如树脂的聚合条件、辅加剂的加入品种及数量、成品的配方、生产工艺条件、成品的使用时间,以及使用环境等等都有很大的影响。根据上述差异我们将塑料的树脂或制品放入一定规格的玻璃密封管内,经过一定时间的恒温加热,使之气—固两相达成平衡,然后抽取气体进行GC测定,通过所给出的色谱图就可对塑料进行区别鉴定。

一、仪器



图—1 热降解池装置

1. 山东产 SP-501型气相色谱仪
2. 上海产 XWC-200型双笔记录仪
3. 热降解池（自制）规格：12×18×10cm；铝合金
4. 玻璃密封管（自制）规格： $\phi 0.8 \times 7.5\text{cm}$ ； $\phi 0.8 \times 10\text{cm}$
5. 调压器 功率500W(220V, 50Hz)
6. 热电偶 量程0~400℃，误差±5%
7. 微量注射器规格50、100 μl

二、样品

1. 聚氯乙烯 (PVC) 树脂及制品
2. 聚乙烯 (PE) 树脂及制品
3. 聚丙烯 (PP) 树脂及制品
4. 聚苯乙烯 (PS) 树脂及制品
5. ABS树脂及制品
6. 有机玻璃 (PMMA) 制品

三、制备热降解池

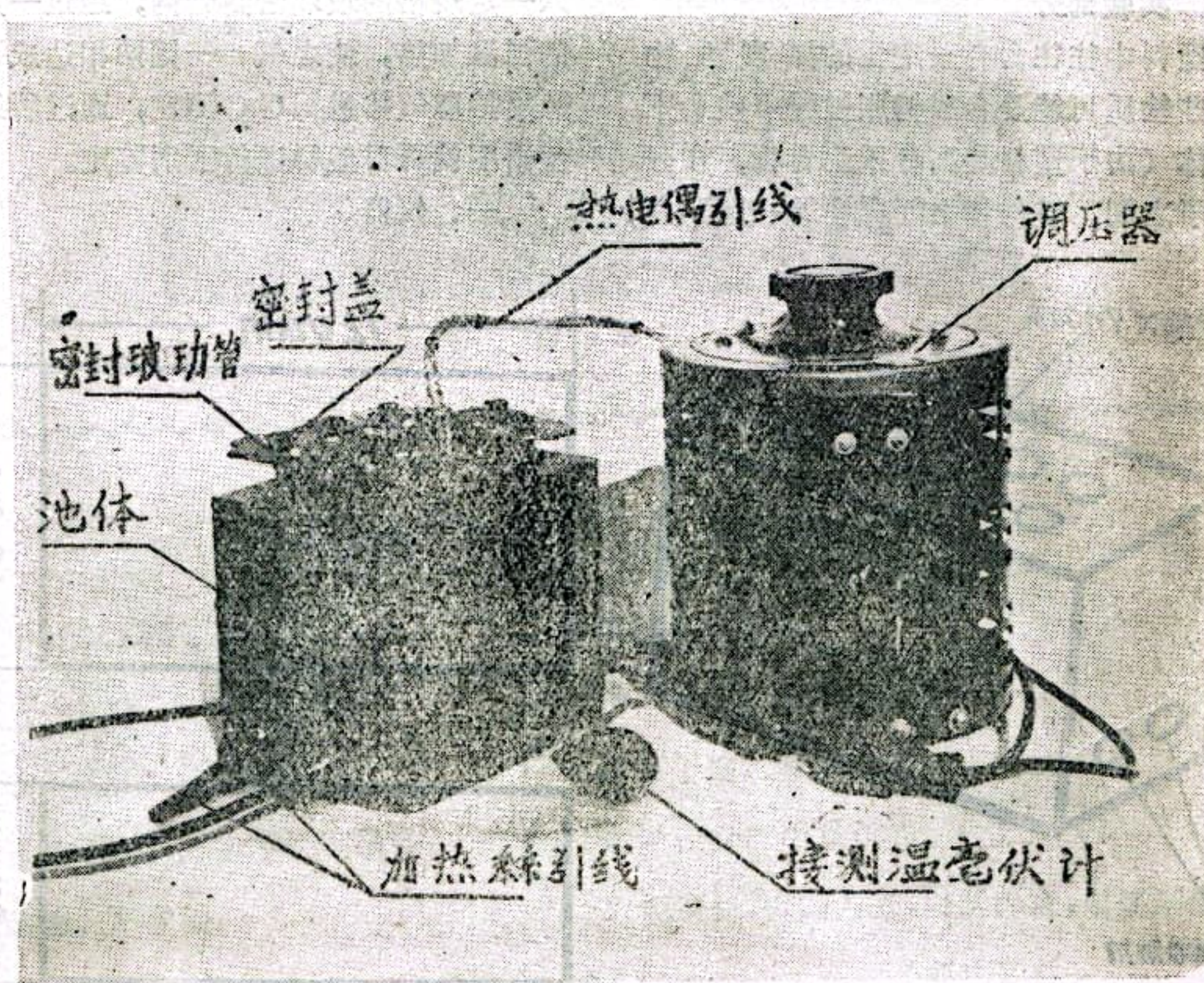
如图一1所示：取一块规格如图大小（小些也可以）的紫铜或铝块（材料质地密

度要一致，不能有砂眼及裂痕），按图上尺寸截好，将表面处理平整，用 $\phi 10\text{mm}$ 钻头在上面打10个小孔，深60mm。然后再在端面距底边1.5厘米处打两个小孔（装热解丝用）。

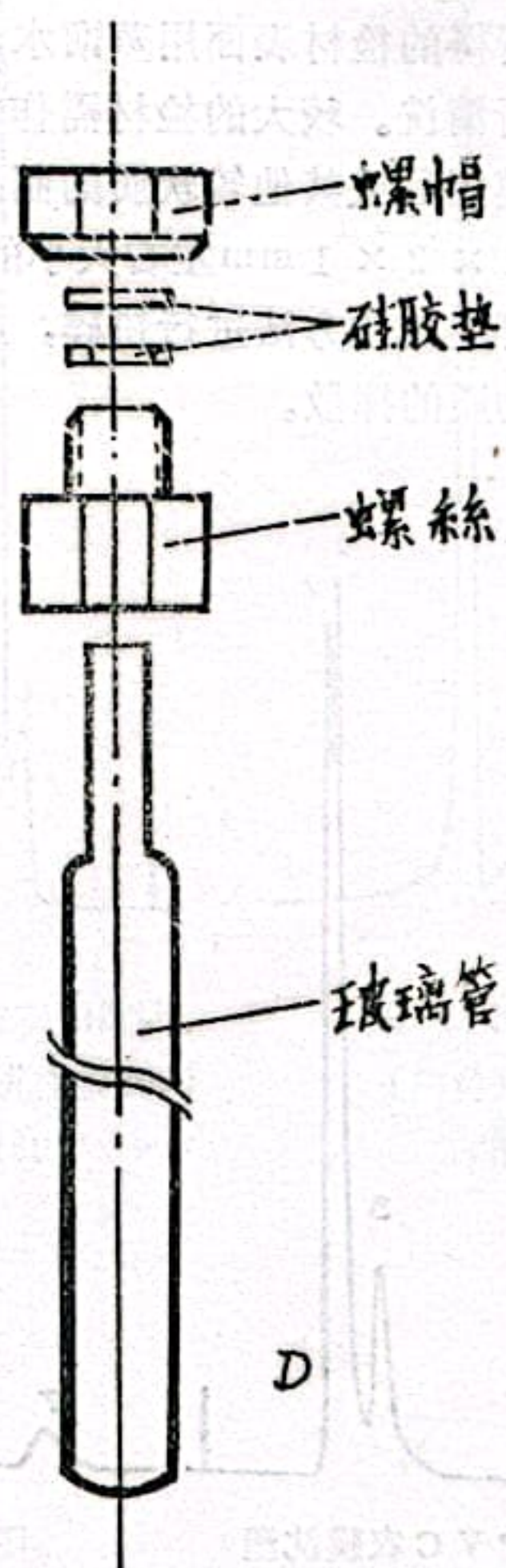
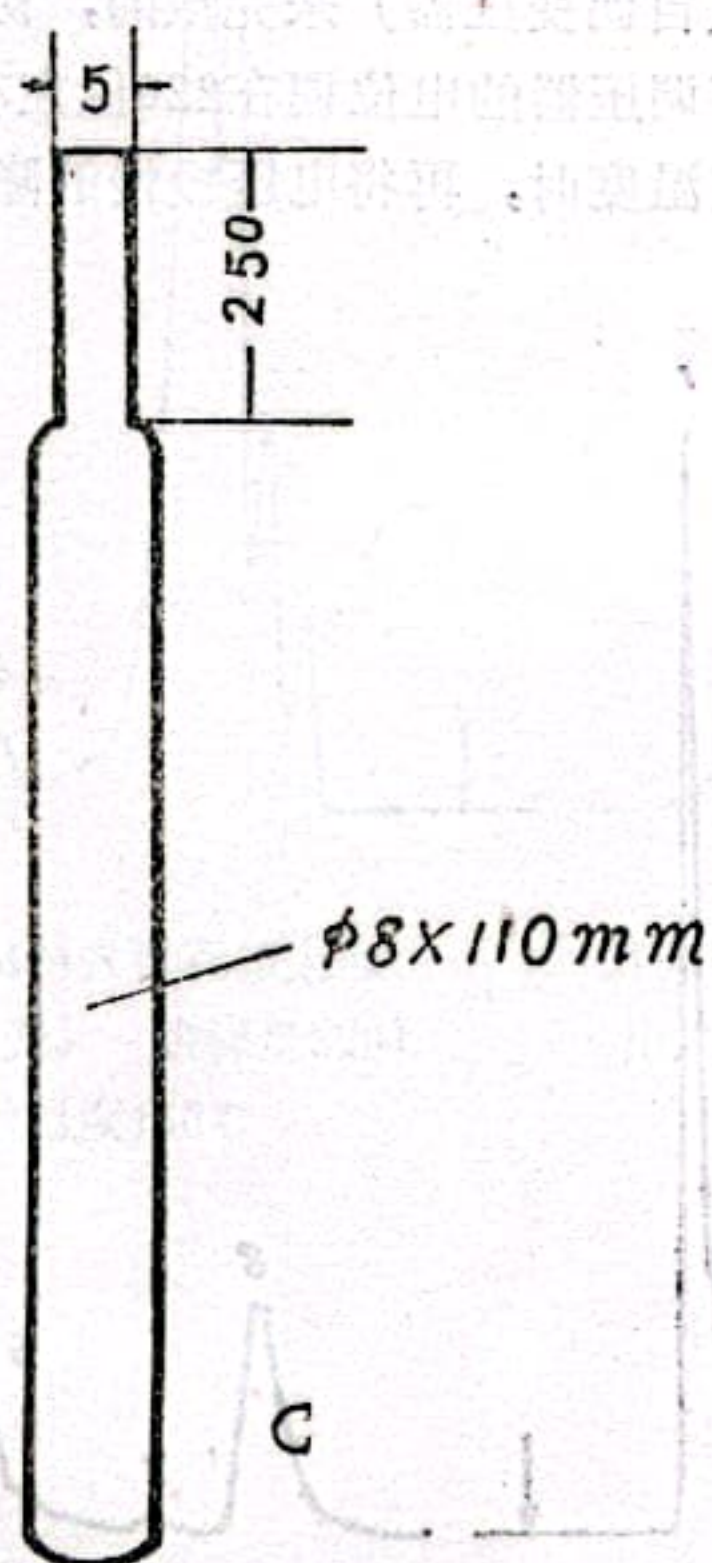
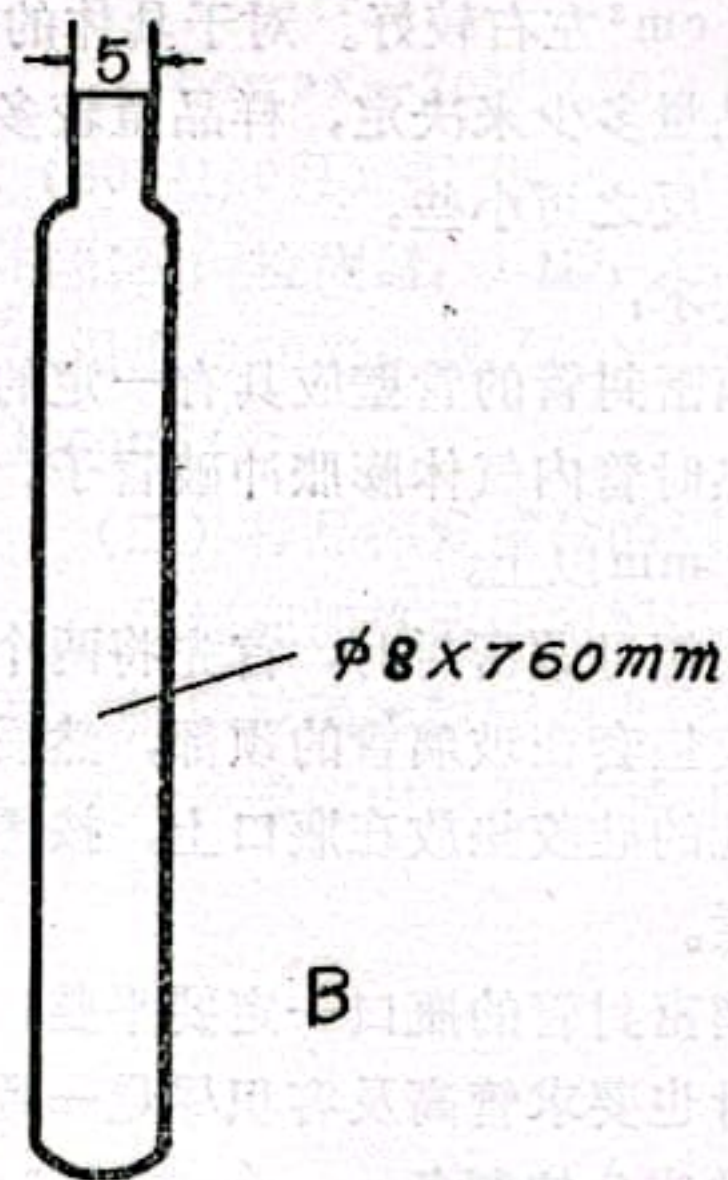
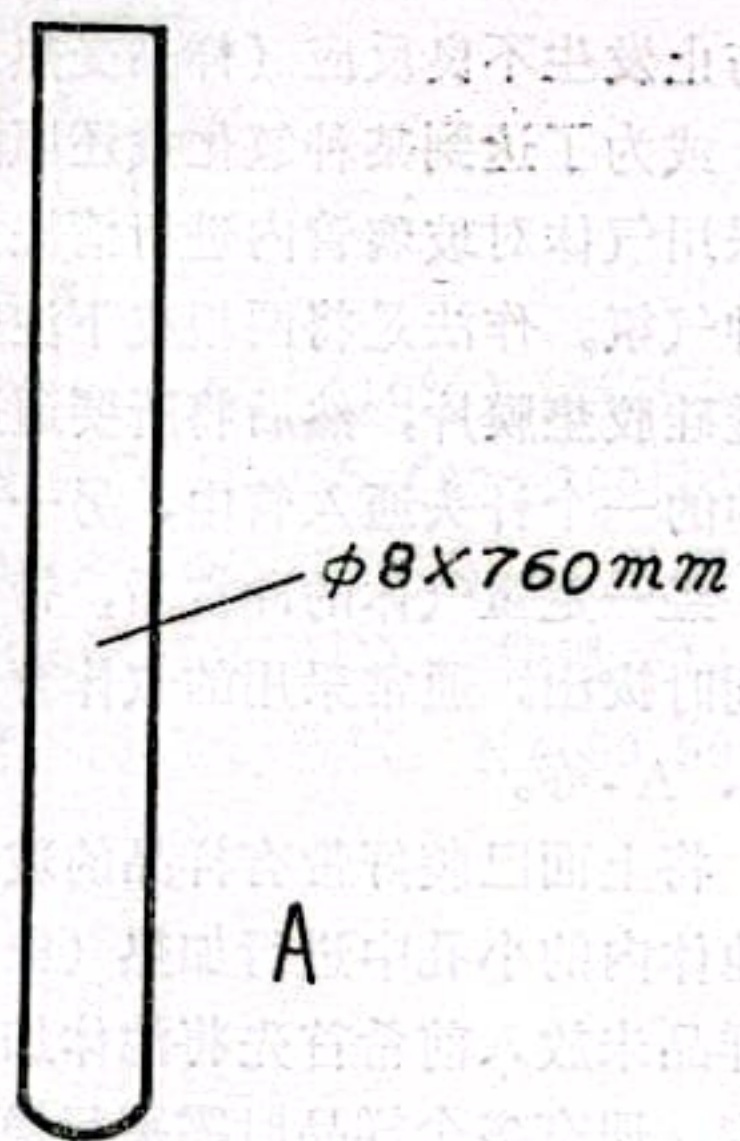
将两只100W (220·50Hz) 的电烙铁芯分别放入下面的两个小孔内，固定好，然后将两只电烙铁芯的引线并连接在调压器的转出端上，如图一2所示。再取一只准确测量100~300℃（或0~400℃）温度范围的热电偶，插在上面其中一个孔内，用于控制测量温度。如没有热电偶，也可用一只比较准确的温度计来代替热电偶，（温度计的量程要在50~400℃之间，误差±1度）。

四、制备玻璃密封管

玻璃密封管的尺寸如图一3所示。取外径为 $\phi 8 \sim 9\text{mm}$ 左右的玻璃管，截成一定长度，然后置于酒精灯上截制成型。当用螺母密封时可按图一2 C尺寸制做。



图一2 热降解池装置



图一3 玻璃密封管

玻璃密封管要求具有一定的空间容积，一般在 $4 \sim 6 \text{ cm}^3$ 左右较好。对于具体的情况需根据样品量多少来决定，样品量较多时容积可大些，反之可小些。

注意及要求：

1) 玻璃密封管的管壁应具有一定的厚度，以防受热时管内气体膨胀冲破管子，一般壁厚应在 1 mm 以上。

2) 当用螺母做密封时，首先将两个已打好孔的硅胶垫套在玻璃管的颈部，然后再将一个未打孔的硅胶垫放在瓶口上，按图—3 D 装好拧紧。

3) 玻璃密封管的瓶口一定要平整，以防漏气，同时也要求管高及容积尽量一致。

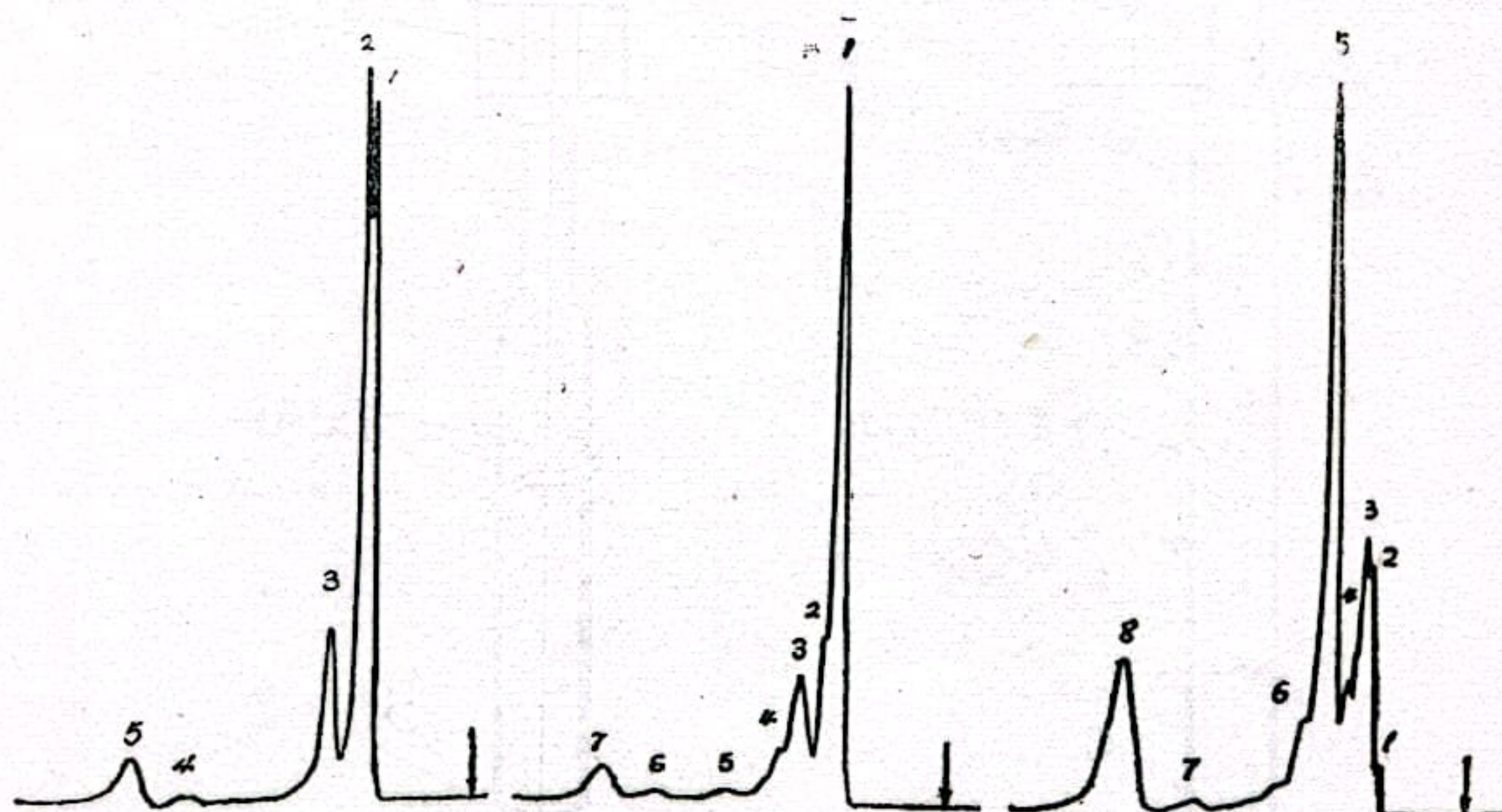
五、挥发成分的制备

首先，将所得的检材表面用蒸馏水、无水乙醇分别进行清洗。较大的检材需作粉碎处理、一般薄膜制品或其他较软质的制品，可用剪刀剪成 $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}$ 左右大小的小块。如有条件可用其他方法进行粉碎，越细越有利于挥发物质的挥散。

操作：取检材 $0.05 \sim 0.1$ 克放入玻璃密封管内，用硅胶垫及螺母封死。有些样品为了防止发生不良反应（样品受热后氧化或还原）或为了达到某种氧化或还原的目的，常常采用气体对玻璃管内进行清洗或保持管内某种气氛。作法是将两根皮下注射针头分别穿透硅胶垫膜片，然后将所要通过的气体从其中的一个针头通入管中，另一个针头放空，经一定量气体的冲洗后，带气将两只针头同时拔出。通常采用的气体有： N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 等。

将上面已装好带有样品的玻璃管放入加热池体内的小孔中进行加热（应注意一点，当样品未放入前希首先将池体加热致所需的温度，遇有多个样品时需平行操作）。样品放入池体时要迅速，尽可能减小其样品受热时间不等而产生的误差。

加热池体的温度控制是用一只调压器（自偶变压器）来完成的，初始加热时可将调压器的电位调在 220 伏左右，当达到所需温度时，再将电压慢慢的降下来，控制在



图—1 PVC 农膜沈塑
一厂出品 进样量 $20 \mu\text{l}$
挥散温度 200°C

图—2 PVC 农膜北
京产 进样量 $20 \mu\text{l}$ 挥
散温度 200°C

图—3 PVC 电缆料
(黑色) 进样量 $10 \mu\text{l}$
挥散温度 200°C

所需的恒温电压上。如果有条件的话可采用半导体恒温自控装置加热,这样能提高控温的准确性和灵活性。

六、挥发成分的测定

(一) 色谱条件

1. 色谱柱A

Carbowax—20M (10%) 涂在Chromosorb W AW DMCS (80~100目)担体上, $\phi 2\text{ mm} \times 3\text{ m}$ 不锈钢柱; 检测器: 氢火焰离子化检测器 (FID); 柱温: 140°C ; 汽化室温度: 160°C ; 载气: N_2 (99.99%),

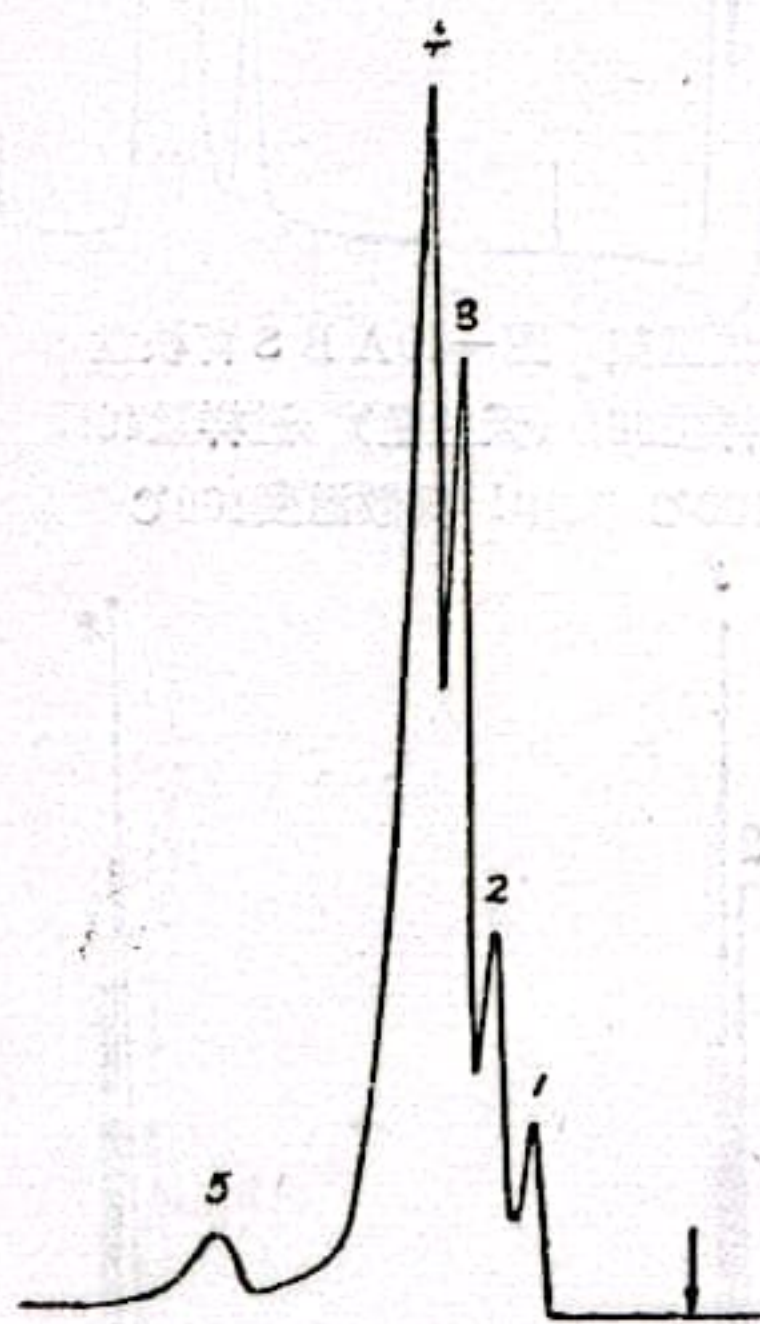
流量: 55 ml/分 。

2. 色谱柱B

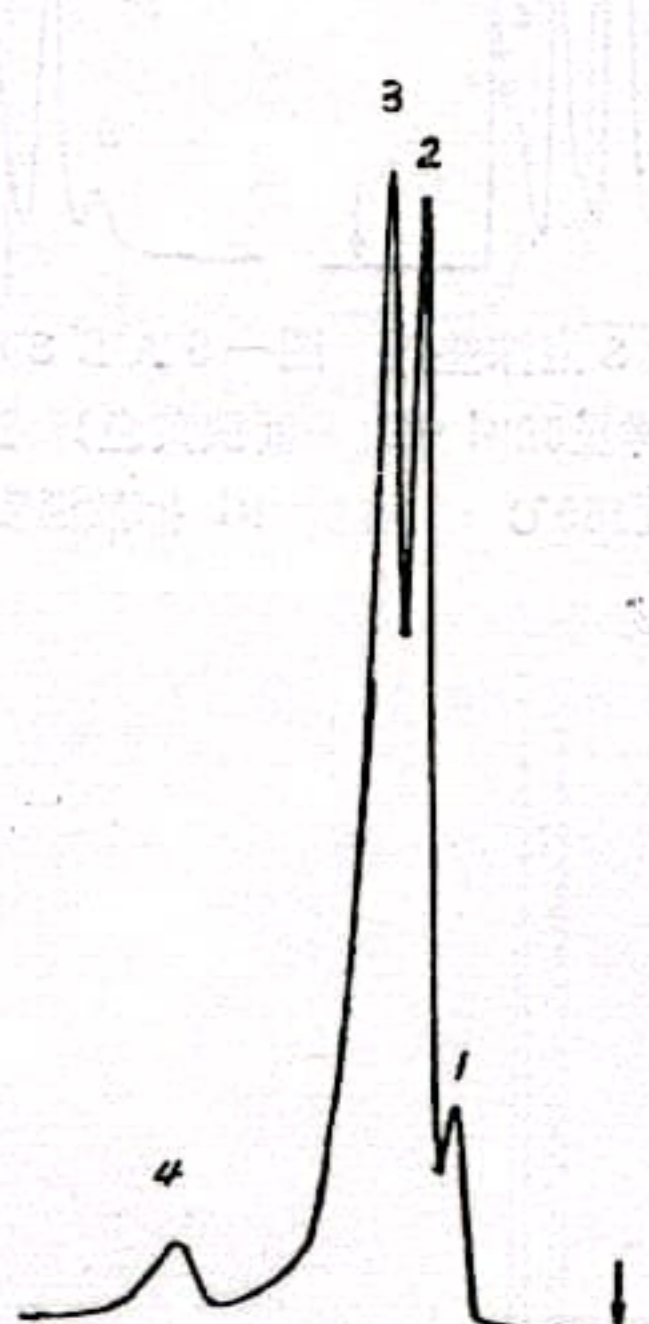
Carbowax—20M (20%) 涂在硅砖—22 (80~100目) 担体上, $\phi 2\text{ mm} \times 1.5\text{ m}$ 不锈钢柱; 检测器: FID; 柱温: 90°C ; 汽化室温度: 150°C ; 载气: N_2 (99.99%), 流量 60 ml/分 。

(二) 样品挥发成分的测定

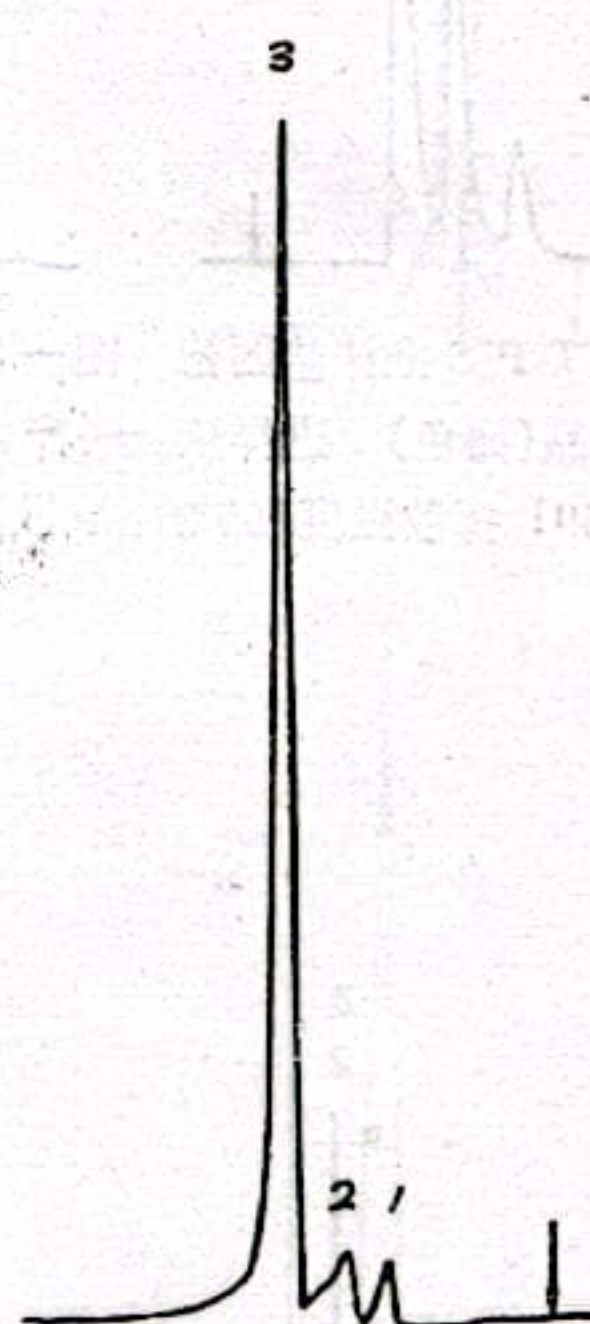
样品经在加热池体内恒温受热15—20分钟后, 抽取玻璃密封管内空气体 $10\sim 100\ \mu\text{l}$, 注入色谱仪内, 得到下列色谱图:



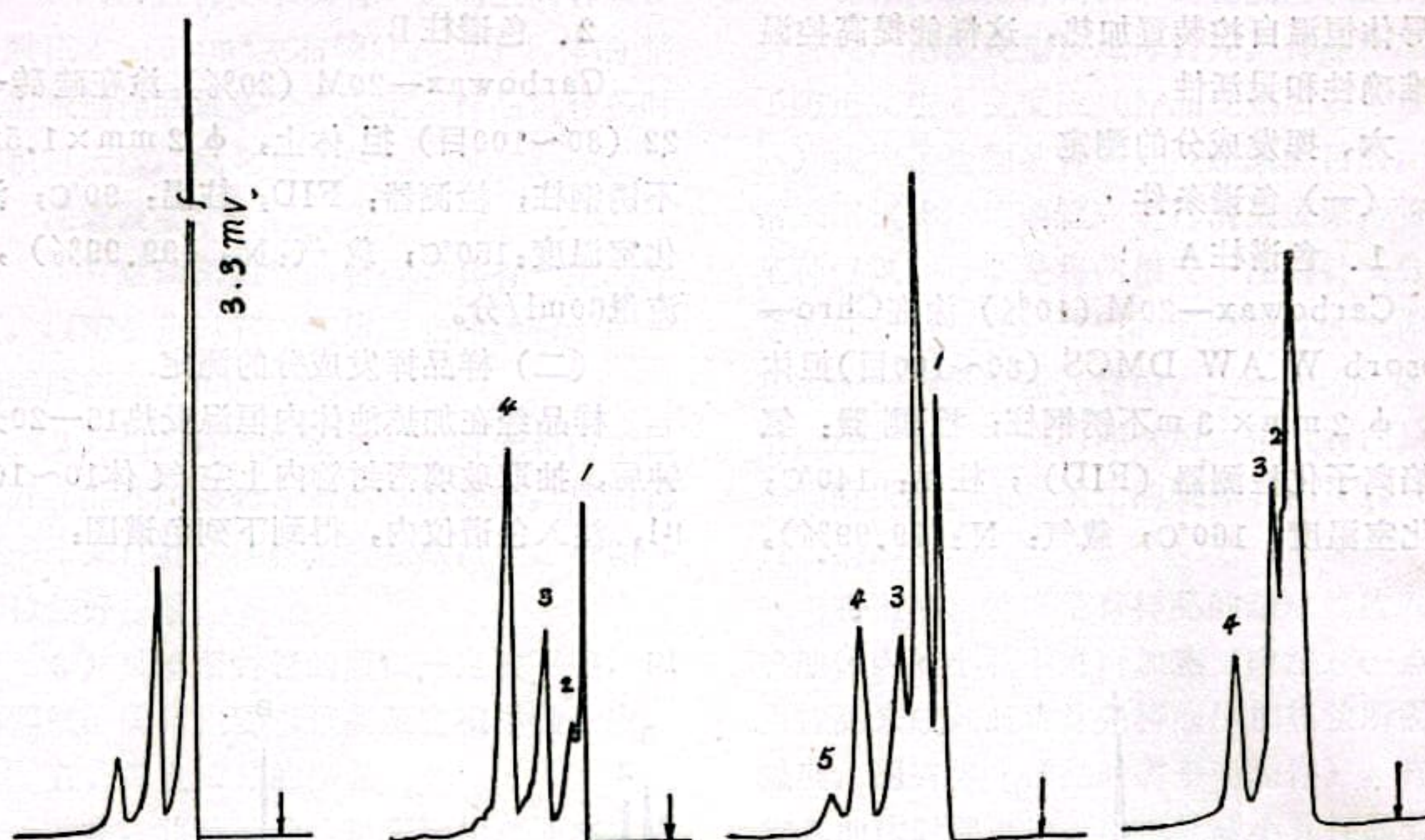
图—4 PMMA衬衣扣上海
出品(珠光) 进样量 $30\ \mu\text{l}$
挥发温度 150°C



图—5 PMMA衬衣扣沈阳
出品(珠光) 进样量 $20\ \mu\text{l}$
挥发温度 150°C



图—6 透明PS吊灯架
(白色) 进样量 $20\ \mu\text{l}$
挥发温度 150°C



图—7 PS 泡沫垫西德 图—8 PS 泡沫垫国 图—9 ABS 电线筐架 图—10 ABS 育秧盘
出品(白色) 进样量 20 μ l 挥散温度155 $^{\circ}$ C 散温度155 $^{\circ}$ C (淡黄色) 进样量30 μ l 挥散温度100 $^{\circ}$ C (天兰色) 进样量40 μ l 挥散温度100 $^{\circ}$ C

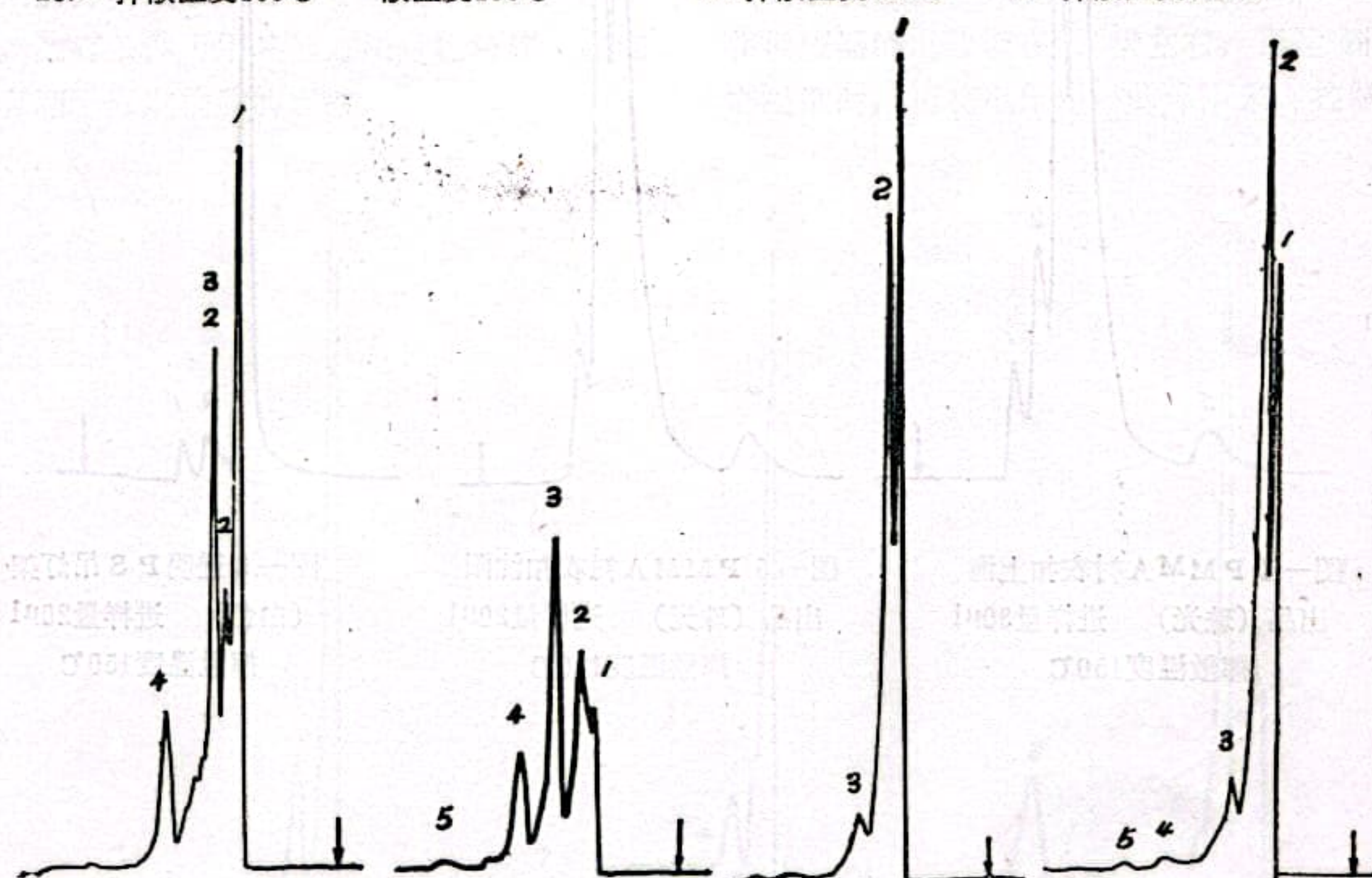
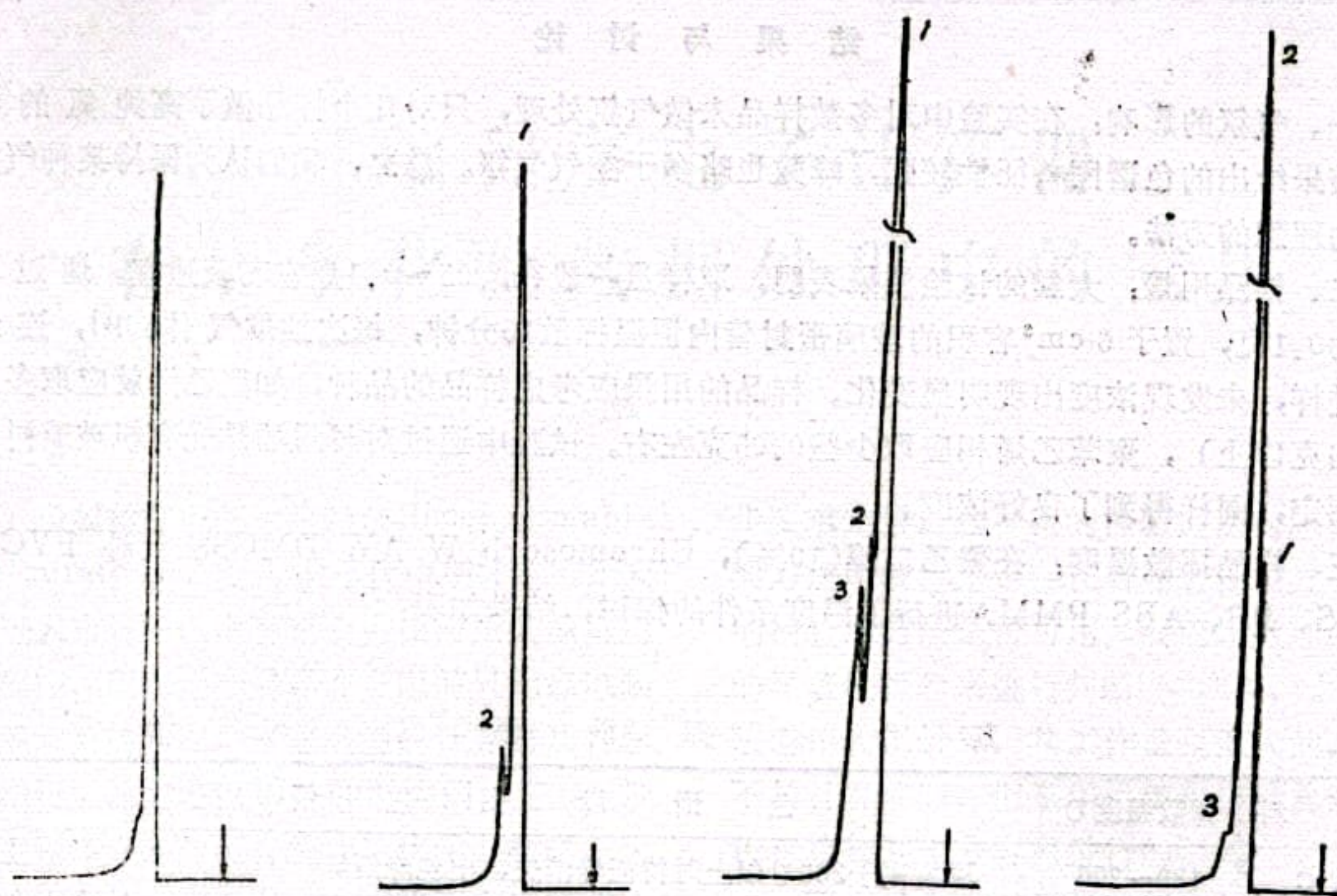


图11 PP 编织袋线 (白 色) 进样量50 μ l 挥散温度150 $^{\circ}$ C 图—12 PP 编织袋 (白 色) 进样量50 μ l 挥散温度150 $^{\circ}$ C 图—13 PE 薄膜 (透 明) 进样量30 μ l 挥散温度200 $^{\circ}$ C 图—14 透明食品袋 进 样量30 μ l 挥散温 度200 $^{\circ}$ C

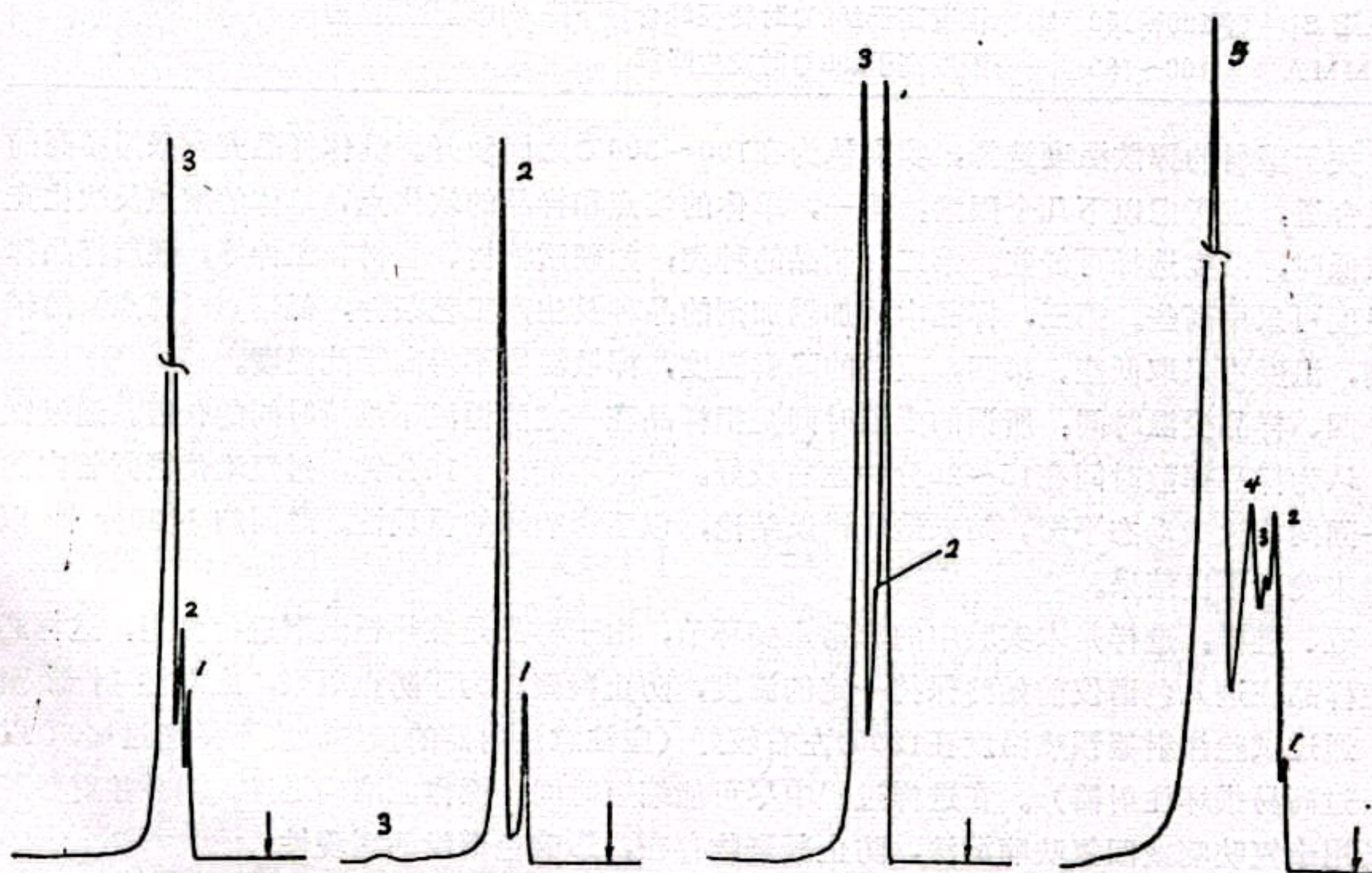


图—15 P V C 农膜沈阳
出品 进样量20 μ l

图—16 P V C 农膜北京
出品 进样量20 μ l

图—17 P E 薄膜本实
空存

图—18 P E 上海猕猴桃
糖包装袋



图—19 P S 吊灯架(透
明) 进样量50 μ l

图—20 改性 P S 收音机壳
(白色) 进样量50 μ l

图—21 A B S 电线筐架
(黄色) 进样量50 μ l

图—22 A B S 育秧盘
(天兰色) 沈
塑一厂出品

结 果 与 讨 论

一、气氛的影响：在实验中对多数样品未做气氛处理，只对几个样品做了高纯氮的尝试，结果给出的色谱图特征性较强，峰数也略多于空气气氛。总之，我们认为保持某种气氛是较为理想的方法。

二、样品用量：大量的试验结果表明，取样量一般在0.05~0.1克左右较适宜。通过取样量为0.1克，置于6 cm³容积的玻璃密封管内恒温挥散15分钟，每次抽取气体50μl，连续20次进样，未发现浓度出现明显变化。样品的用量应考虑样品的品种，如聚乙烯就应取多些（0.25克以上），聚苯乙烯相应取少些0.05克左右。试验中通过对1/4量的珠光有机玻璃衬衣扣的测定，同样得到了良好浓度。

三、样品挥散温度：在聚乙二醇(10%)，Chromosorb W AW DMCS柱上对 PVC、PE、PS、PP、ABS、PMMA进行了温度条件的探讨，结果如表：

聚 合 物 挥 散 温 度		
塑 料	挥散温度℃	色 谱 峰 变 化 情 况
PVC	180~200	温度高于260℃以上时特征峰消失，出现降解峰
PE	200~250	同上，低于200℃以下时特征峰含量下降。
PS	120~200	同上
PP	120~106	温度高于180℃时聚合物及部分挥发成分分解。
ABS	100~150	温度高于160℃时特征峰含量下降，出现分解产物
PMMA	100~180	温度高于200℃时发生降解。

关于塑料的挥散温度选择，我们认为在100~300℃之间较好。具体样品究竟采用多高的温度合适，应考虑以下几个因素：第一，单体的熔点和样品的软化点，单体的熔点及软化点都较低时，温度选择可低些。第二，制品的种类，如硬质板材、管材、工件等，硬质样品挥散温度可采用高些。第三，样品中所加辅加剂的品种及生产工艺条件，低熔点（沸点）的辅加剂，温度可采取低些。第四，塑料的降解温度，挥散温度不得高于此温度。

四、样品受温时间：所谓的受温时间是指样品在一定的恒温下维持时间的长短。通过试验，认为样品挥散时间在15~20分钟左右较好。一般不能低于15分钟，过短难使密封管内的气—固两相达成动态平衡，结果造成错误结论，以至影响峰的重现性。时间超过20分钟以上时未发现不良结果。

五、进样：进样是本实验中的非常重要环节，由于样品是在热恒温下进行测定，这样必须使样品在进入色谱仪前始终保持一定的温度，防止凝聚。为了防止凝聚，应对注射器预热，通过试验注射器预热温度在120℃左右较好（应注意注射器的预热温度不得超过150℃以上，过高易损坏注射器）。在进样过程中尽可能缩短时间，操作应准确迅速。另外注射器需经长用十氢呋喃或四氢呋喃清洗，防止凝聚物存在，影响色谱峰的重现性。

六、结果：经过上述两根色谱柱的测定，我们认为本实验对PVC、PS、PMMA、ABS、PP等塑料区别鉴定较好。而对PE塑料不够理想，这可能同聚乙烯不加辅加剂有关，挥发成分主要是残余的单体及部分降解产物。 （下转62页）

镜, 光圈 F5.6, 速度 1/15 秒, 亦取得良好效果。

用闪光灯拍照, 拍照时加雷登 85 滤色镜, 光圈 F3.5, 速度为 1/30 秒。

2. 静物拍照

在日光下, 加雷登 85 滤色镜, 用 F8, 1/15 秒, 拍照彩色静物, 其色彩还原较好。

采用碘钨灯照明, 用银漂法相机拍照, 加近拍镜, 用 F5.6, 1/30 秒, 拍照的花朵彩色还原亦较好。

3. 痕迹、物证拍照

用碘钨灯照明, 拍照浅色物体上的彩色指印, 加强了反差, 显示较清楚。

亦用碘钨灯作光源, 拍照螺丝刀, 反映亦很真实。

根据我们多次实验, 体会到使用银漂法彩色相纸的优点是:

1. 速度较快, 可以一次成像, 不需经过负片处理过程, 加工程序比较简单, 不到十分钟即可出正片。

2. 清晰度较高, 反映特征较明显, 由于它可直接由正像到正像, 起到某些痕迹的影像矫正作用, 适用于刑事技术工作。

3. 彩色耐光性能好, 在室内光线下存放数年不褪色。拍出的相片做为档案资料保存是比较理想的。

但是, 这种彩色相纸宽容度小, 要求曝光十分准确。只要我们能够掌握其规律, 还是能够达到预期效果的。

(上接 50 页)

结 语

本文采用顶空分析技术, 对塑料进行“同一”鉴定是一种快速、准确、简便的分析方法。拟定的方法中通过恒温下挥发塑料中的挥发成分, 然后将所得到的挥发成分进行气相色谱分析, 根据给出的色谱峰峰数、保留时间及含量等数据, 就可将同类产品的不同品种或同品种的不同厂家, 以及同厂家的不同批号的塑料区别鉴定。

主 要 参 考 文 献

- (1) 中国科学院 1979 年色谱学术会议论文摘要集。
- (2) Crompton, T. R, and Myers, L. W, *Plastics and Polymers* 205 June 1968.
- (3) Streichen, R. T, *Analytical chemistry in course of publication* 1976.
- (4) *Chemical analysis of additives in plastics*.
- (5) 上海市塑料研究所 钱知勉编:《塑料性能应用手册》。
- (6) 石油化学工业部编:《合成材料助剂手册》。