

# FIRE DEBRIS ANALYSIS – A SURVEY OF TECHNIQUES USED FOR ACCELERANTS ISOLATION AND CONCENTRATION

Rafał BORUSIEWICZ

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow*

**ABSTRACT:** Fire debris analysis, in order to identify potential accelerants, is an essential examination if there is suspicion of arson. Any traces of potential accelerants in a sample taken from the place where the fire began are crucial to an investigation. The results of analysis also constitute evidence which can be used in court. Analysis of an arson debris sample is a two-stage process. The first stage is analytes isolation and concentration. The second is chromatographic compounds separation, analysis and potential accelerant identification. The efficiency of the first stage determines the result of the whole process and the possibility of accelerant identification. The first arson residues examination was conducted in the 1940's. Since then methods used for analytes separation and concentration have been developed and modified. Some of them have gone out of use, and others have been introduced. Among other methods used these days, head-space analysis techniques are the most significant. Until recently, passive adsorption on a carbon strip was considered the most effective. Currently it has been replaced by solid phase micro-extraction (SPME).

**KEY WORDS:** Arson; Accelerant; Fire debris; Head-space analysis.

*Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. L, 2002, 44–63  
Received 8 May 2002; accepted 9 October 2002*

## INTRODUCTION

Arson is, to this day, one of the most frequently committed crimes. Arsons cause not only serious material losses, but also injury and death of people [15, 18].

According to the definition, arson is a conscious lighting of a fire, committed with criminal intent. Arsons are usually committed out of revenge, to destroy crime traces and evidences or to gain compensation fraudulently. If a fire breaks out in suspicious circumstances, the site of the fire is investigated to determine if it was an accident or if it was started intentionally. Laboratory analysis of fire debris can encompass both physical and chemical examinations, but they are usually limited to searching for traces of accelerants which could have been used to start a fire. These include: gasoline, kerosene, mixtures, alcohols, thinners, diesel fuel, heating oil and white spirits.

At first accelerants were divided into five classes in accordance with the ASTM (American Society for Testing and Materials) 1287 standard, according to their chemical and physical properties, such as volatility. This classification system was later broadened in order to encompass compounds which did not fit into the first system. Now, all highly flammable liquids are divided into 11 classes [47].

When flammable liquid is spilt on porous material such as carpet or upholstery, it soaks in deep very quickly. After setting fire, combustion takes place on the surface only, where oxygen is accessible. As liquid from the surface vapourises and burns, liquid from lower layers takes its place. If a fire is put out quickly enough or an oxygen shortage occurs at the point of arson, the flammable liquid used by the arsonist may not be completely burnt. In such cases chemical analysis of fire debris can tell us what kind of liquid was used.

A very important stage, preceding the analysis itself, is sample collection. The samples have to be collected from the place where the fire started, because only there can traces of accelerant possibly be found. Containers used for samples storage have to be air-tight and clean, to avoid analytes loss and sample contamination. Bags and containers made of polythene cannot be used, because they can emit some impurities, such as volatile hydrocarbons, which pollute the sample and can make subsequent accelerant identification difficult. The best and most frequently used are air-tight metal cans.

Although the first attempts at chemical analysis of fire debris were made as long ago as the 1940's [14], and, furthermore, we have much better analytical equipment now, identification of accelerants traces in fire debris is still a very difficult task. This is because accelerants are usually mixtures of many different chemical substances with different physical and chemical properties. Under typical fire conditions they evaporate to varying degrees, and some of them may become pyrolysed. Because of this, an accelerant isolated from fire debris differs significantly from fresh liquid. We also cannot forget that we often have only trace amounts of investigated accelerant. That is why accelerants analysis usually consists of two stages. The aim of the first is to isolate accelerants from the matrix and concentrate them. The second is accelerant identification.

#### TECHNIQUES USED FOR FIRE DEBRIS SAMPLES EXAMINATION

Originally, accelerants identification was carried out by examining their chemical and physical properties, such as coefficient of light refraction, weight density or boiling point. In the late 1950's gas chromatography was introduced, and since that time this has been the technique most often used

for accelerants identification. Techniques used for accelerants isolation and concentration have changed over time. Initially, (1950's and 1960's) mainly vacuum distillation, steam distillation and liquid extraction were used [14, 43]. Today head-space analysis techniques are most often used. They were introduced in the early 1970's [3, 14].

Techniques used for accelerants isolation and concentration can be divided as follows:

1. vacuum distillation;
2. steam distillation;
3. liquid-liquid extraction;
4. head-space analysis:
  - A. direct (heated) head-space analysis;
  - B. static (equilibrium) head-space analysis:
    - a) carbon strip method,
    - b) solid phase micro-extraction (SPME),
    - c) other adsorbents placed in airtight, thermostat-controlled containers, and used for head-space analysis;
  - C. dynamic head-space analysis (purge and trap analysis).

### **Vacuum distillation, steam distillation**

Vacuum distillation and steam distillation were the first techniques used for accelerant isolation from fire debris [14]. They allow accelerant to be recovered as a pure liquid, if there is enough accelerant in the analyzed sample. The accelerant could be presented in court as a "tangible" exhibit, which could be looked at or even smelled.

A survey of methods used for proficiency testing in 1987–1998 shows that distillation is rarely used these days [3]. In 1995 forensic chemists meeting at a symposium in Lyon advocated against using it [24].

However, some papers indicate that this method has some advantages. In an article published in 1995, scientists from Universidad de Sevilla included the results of an efficiency comparison between distillation and a head-space technique known as the carbon strip method [10]. Distillation was carried out in the following way: samples were placed in a round-bottomed flask together with sufficient water to cover them and 1 cm<sup>3</sup> of extraction agent – n-hexane. The flask was attached to an appropriate column and extraction was performed for 4–6 hours. It was ascertained that steam distillation allows isolation from the matrix of a greater number of analytes than adsorption – from compounds with a low boiling point, through aromatic compounds characteristic for petrol, to large chain compounds characteristic for oils. The authors of the publication stated that the carbon strip adsorption method does not allow particles with high boiling points to be recovered. This creates a risk of incorrect identification of accelerants, espe-

cially those in the oil category. The scientists from Universidad de Sevilla say that although steam distillation is more laborious and time-consuming, it is more effective than the carbon strip method.

In some laboratories, steam distillation is one of several techniques used for sample preparation – applied especially to alcohols, glycols, ketones and esters isolation and concentration [16].

### Liquid extraction

Liquid extraction is one of the oldest techniques used for preparation of samples for accelerants analysis. However, a survey of methods used by participants of interlaboratory quality control testing shows that it is still commonly used in analytical laboratories. In fact its popularity seems to have grown in recent years. This is because the head-space method is often not very successful in the case of compounds with high boiling points that are strongly bound to the matrix [3]. Then applying the extraction method improves the situation. If preliminary head-space analysis indicates the presence of products in the oil category, then liquid extraction is used. According to many analysts, it is also the most appropriate method for aqueous samples analysis. The extract gained is usually subjected to filtration and additional treatment, with the aim of concentrating analytes and possibly decreasing the amount of interferents.

In different laboratories, various solvents are used: n-pentane, n-hexane, cyclohexane, dichloromethane, trichloromethane, carbon disulfide, and diethyl ether [7, 8, 16, 20, 25, 26, 36]. The choice is dependent on the analysis method applied. If the GC/FID method is used, the most appropriate is carbon disulfide. Petroleum products dissolve well in it, and furthermore, it has another important advantage – the carbon disulfide itself gives a very small signal in FID, and so does not interfere in analytes detection. But it has very serious drawbacks too. A low self-ignition temperature (363°K) and high toxicity make it dangerous. In the GC/MS method, the mass spectrometer eliminates the need for registering the signal emanating from the solvent, and, furthermore, as studies show, other compounds can be equally as effective extractants as carbon disulfide [25].

The oil fraction remaining after evaporation of solvent can also be identified by other techniques, like infra-red absorption spectroscopy [16].

The most important advantage of liquid extraction is that it allows separation of large compounds with a high boiling point from the matrix. Its drawback is that, apart from the analytes, some interferants present in the sample are also extracted. The analytes are also diluted by the solvent used for extraction. In effect, the extract must often be purified and concentrated. These additional steps lengthen the time of analysis and increase the risk of secondary sample contamination.

## Head-space analysis

Head-space analysis is now the most popular method used for identification of accelerants from fire debris [3]. They are based on analysis of the chemical composition of the gas phase above the surface of the analysed sample, which can be both a liquid and a solid phase. There are a few head-space techniques, each of them enabling separation of volatile compounds from the matrix.

### Direct (heated) head-space

This technique consists in analysis of the gaseous phase, which stays in dynamic equilibrium with the analysed sample. The sample is placed in an airtight, thermostated container, where it stays long enough to establish a dynamic equilibrium. Then, an adequate volume of gaseous phase is taken and analysed, usually by GC.

Direct head-space is usually used for preliminary classification of an accelerant present in an investigated sample [3, 16, 20, 22, 33, 36]. If the accelerant is a light distillate of crude oil (consists of substances with a low boiling point) and is present in sufficient quantity, then this method can suffice for identification. If not, it constitutes a screening test, enabling selection of the best method and conditions for concentrating analytes.

### Static (equilibrium) head-space

Among head-space techniques used for accelerants analyses, static head-space techniques are most frequently used [3].

They were introduced in the 1970's by Twibbel and Home [39], and later modified many times [2, 17, 32, 37, 38]

The adsorption is carried out by placing the adsorbent in a thermostated, tight container, which also contains the investigated sample. The container has to be left long enough for an equilibrium to be reached between analytes in sample, head-space vapour and adsorbent. Adsorbed substances are then desorbed by liquid extraction or thermal adsorption and analysed.

### Carbon strip method

In these techniques, analytes are adsorbed on a thin strip made of polymer, which contains activated charcoal [3]. It is hung inside a container with the sample in such a way as to stay in contact with the head-space vapour, but not touch the sample. After an adequate period the strip is pulled out and analytes are extracted by an appropriate solvent. If GC/FID is used, carbon disulfide is the most favourable solvent. If GC/MS is used it is better to apply a less toxic but equally effective solvent, such as diethyl ether [25].

Currently adsorbents of this kind are produced, especially for the purpose of accelerants analysis, under the trade name DFLEX<sup>®</sup> [44].

The carbon strip method is considered universal. Most research shows that by optimisation of strip size, adsorption time and temperature, accelerants belonging to various classes can be effectively concentrated, including highly volatile, polar substances such as ethanol or acetone [6, 27, 31]. Some authors, however, indicate the shortcomings of this method, the most significant of which appears to be insufficient concentration of compounds with a high boiling point, which may lead to mistakes in identification of the accelerant [10]. The important advantage of the carbon strip method is the possibility of long-term storage of the adsorbent with adsorbed substances without significant analytes loss. After the adsorption process, the carbon strip can be cut into two pieces – one part is desorbed and analysed, and the second one stored for possible further analysis [3].

### **Solid phase micro-extraction (SPME)**

SPME is considered a fast, simple, effective method that does not require solvents and is easy to automate.

The first publication describing SPME application in arson debris analysis was published in 1995 [13]. This research was continued in subsequent years [1, 11, 12, 33].

In this technique, an adsorbent is coated onto a fused silica fibre, which can be pushed in or out of a needle on a special sampler [1]. Samples are collected by inserting the needle into the head-space phase and exposing the fibre with adsorbent. As optimisation research shows, a few minutes' exposure is enough for an equilibrium to be established [33]. Next the needle is inserted into the chromatograph injector, where the adsorbed compounds are thermally desorbed in the heightened temperature of the injector and are transported by carrier gas into the chromatographic column.

As in other techniques based on adsorption, the efficiency of concentration of various compounds depends on the nature of the adsorbent. The majority of papers published until now describe application of non-polar phases of polydimethylsiloxane (PDMS) fibres. Fibres of this kind are effective in concentrating crude oil derivatives with a high-boiling point, but show insufficient affinity for polar, volatile compounds to be used for their analysis. This problem was recently solved by introducing an active charcoal based adsorbent under the trade name Carboxen<sup>®</sup>. It is very effective in adsorption of volatile compounds, including volatile polar analytes such as methanol, ethanol and acetone [33].

Other important advantages of the SPME method are [3, 11]:

- limited adsorbent capacity, which prevents column overloading if analytes in sample are present in large quantities;

- possibility of repeated analysis of given sample;
- one fibre can be used many times without losses of adsorbed substances;
- chromatographs with regular injectors can be used for analysis – it is not necessary to make any serious modifications in their construction.

Research indicates that the best results can be obtained by carrying out two-stage adsorption on two different kinds of fibres. The first stage should be carried out at about 70°C using Carboxen<sup>®</sup> fibre, and if the result indicates presence of analytes with high boiling points, a second adsorption should be carried out at higher temperature (about 100°C), on PDMS fibre [3, 33].

Apart from the techniques described above, analytes concentration by passive adsorption can be also conducted using other types of adsorbents. As an example, active charcoal was used. It was packed in tissue bags and hung in a thermostated container with a sample in such a way as to have contact with the head-space phase. Analytes were desorbed by liquid extraction, using carbon disulfide [6].

Nowadays, in some laboratories, passive adsorption is carried out by placing a tube containing appropriate adsorbent in a container with sample. Analytes are then thermally desorbed, or liquid extraction is used [16, 36].

### **Dynamic head-space analysis (purge and trap)**

Dynamic head-space analysis, also known as the purge and trap technique, consists in the active catching of volatile compounds present in the head-space phase.

The adsorption tube is connected to a container with sample. A pump forces the head-space phase flow through the adsorption tube. The container is usually heated, to increase analytes vapours pressure. Analytes are then thermally desorbed or extracted by appropriate solvent [3, 9, 19, 34].

In the purge and trap method, porous polymers such as Tenax GC<sup>®</sup> [19, 34], or traps containing active charcoal are used as adsorbents [9].

The most important advantage of porous polymer adsorbents is that adsorbed analytes can easily be thermally desorbed. This process can be automated, which makes it simpler, easier and faster. Now, apparatus for automatic thermal desorption is commercially available. It is often equipped with a cold trap module, which is designed for analytes focusing. Focusing is carried out before chromatographic analysis, to increase analytes separation efficiency [19, 36]. The main drawback of polymer adsorbents is their weak affinity for highly volatile, polar analytes. Consequently, analytes belonging to this group are insufficiently concentrated [3]. Charcoal based adsorbents do not possess this drawback, but they bind some analytes so firmly that thermal desorption is not effective enough, and so, in such cases, solvent extraction must be carried out. Carbon disulfide is most often used,



but it would be advisable to use diethyl ether in place of this toxic reagent [25].

Research indicates that dynamic head-space analysis can be as effective in analytes separation and concentration as equilibrium head-space analysis with passive adsorption. However, it is becoming less popular than equilibrium head-space analysis, especially in the form of the SPME technique. Dynamic head-space analysis is complex and laborious, which makes it susceptible to mistakes and time-consuming [3].

### **A comparison of techniques used for accelerants isolation and concentration**

A good method for preparing fire debris samples for analysis should possess the following features:

1. Enable separation of analytes from matrix with maximal limitation of interferences influence;
2. Enable sufficient concentration of analytes – often in analysed samples, there are only traces of accelerants, which without appropriate concentration cannot be detected, even by such low-limit detection methods as GC/MS;
3. Be simple, to reduce the number of operations with the sample. The simpler the method, the lower the risk of contamination of the sample or loss of some analytes (with consequent incorrect analysis of results obtained).

These features constitute good criteria by which to evaluate the samples preparation methods described earlier.

Distillation and liquid extraction methods, properly applied, can fulfil the first two criteria, but not the third: the sample has to be transferred from the container in which it was delivered to appropriate laboratory glassware (possibility of loss of analytes), apparatus for distillation or extraction must be used (possibility of contamination), and also solvents must be used (possibility of contamination). In the case of extraction, the extract obtained must often be concentrated, usually by solvent evaporation. This operation is linked with the risk of analyte loss and sample contamination – contaminants also become concentrated.

The drawbacks described mean that these methods are not good for preparation of samples. Distillation methods are very rarely used these days. Solvent extraction is applied in many laboratories, but only as one of a few methods used, if earlier sample analyses show that some substances with high boiling points, such as heavy oils, are present.

Direct head-space analysis is simple, easy to use and enables analytes isolation from matrix, but the analytes concentration is insufficient, especially in relation to substances with high boiling points.



In static head-space analysis methods with passive adsorption on activated carbon, solvent extraction is required. This complicates the sample preparation process and increases the possibility of contamination. The concentration of lowly volatile substances is insufficient.

Static head-space analysis methods, with passive adsorption on porous polymers and thermal desorption (for example SPME), meet almost all requirements. Their only drawback is the general one for all head-space methods, i.e. insufficient concentration of substances with high boiling points.

Dynamic head-space analysis methods (purge and trap methods) are giving way to static head-space analysis methods with passive adsorption, as they (dynamic methods) require additional operations on the sample and more complicated equipment must be used.

#### CONCLUSIONS

This comparison of techniques used for accelerants isolation and concentration shows that there is no ideal sample preparation method. This is because of the diversity of physicochemical properties of substances that make up accelerants.

Hence, a two-stage analysis seems to be the optimal solution. In the first stage, one of the static head-space analysis methods with passive adsorption and thermodesorption (e.g. SPME) should be used. If the results enable accelerant identification, the analysis will be terminated. If the results indicate the presence of substances with high boiling points, the sample should be subjected to liquid extraction, and after concentration, the extract should be analysed.

#### Acknowledgements:

The author is grateful to colleagues from the Section of Physico-chemical Examinations, the Institute of Forensic Research, Cracow for making available all materials necessary for preparation of this work and helpful discussion.

#### References:

1. Almirall J. R., Bruna J. C., Furton K. G., The recovery of accelerants in aqueous samples from fire debris using Solid-Phase Microextraction (SPME), *Science & Justice* 1996, vol. 36, pp. 283–287.
2. Andrasko J., The collection and detection of accelerant vapours using porous polymers and curie point pyrolysis wires coated with active carbon, *Journal of Forensic Sciences* 1983, vol. 28, pp. 330–342.

3. Bogusz M. J. [ed.], Forensic science, handbook of analytical separations, Elsevier Science B.V., Amsterdam 2000.
4. Clodfelter R. W., Hueske E. E., A comparison of decomposition products from selected burned materials with common arson accelerants, *Journal of Forensic Sciences* 1977, vol. 22, pp. 116–119.
5. Coulombe R., Chemical markers in weathered gasoline, *Journal of Forensic Sciences* 1995, vol. 40, pp. 867–872.
6. Dietz W. R., Improved charcoal packaging for accelerant recovery by passive diffusion, *Journal of Forensic Sciences* 1991, vol. 36, pp. 111–121.
7. Ettling B. V., Adams M. F., The study of accelerant residues in fire remains, *Journal of Forensic Sciences* 1968, vol. 13, pp. 76–89.
8. Ettling B. V., Determination of hydrocarbons in fire remains, *Journal of Forensic Sciences* 1963, vol. 8, pp. 261–267.
9. Frenkel M., Tsaroom S., Aizenshtat Z. [et al.], Enhanced sensitivity in analysis of arson residues: An adsorption – Tube Gas Chromatograph Method, *Journal of Forensic Sciences* 1984 vol. 29, pp. 723–731.
10. Frontela L., Pozas J. A., Picabea L., A comparison of extraction and adsorption methods for the recovery of accelerants from arson debris, *Forensic Science International* 1995, vol. 75, pp. 11–23.
11. Furton K. G., Almirall J. R., Bruna J. C., A novel method for the analysis of gasoline from fire debris using Head-space Solid-Phase Microextraction, *Journal of Forensic Sciences* 1996, vol. 41 pp. 12–22.
12. Furton K. G., Almirall J. R., Bi M. [et al.], Application of Solid-Phase Microextraction to the recovery of explosives and ignitable liquid residues from forensic specimens, *Journal of Chromatography A* 2000, vol. 885, pp. 419–432.
13. Furton K. G., Bruna J., A simple, inexpensive, rapid, sensitive and solventless technique for the analysis of accelerants in fire debris based on SPME, *Journal of High Resolution Chromatography* 1995, vol. 18, pp. 625–632.
14. Gerber S. M., Saferstein R. [eds.], More chemistry and crime: from marsh arsenic test to DNA profile, American Chemical Society, Washington 1997.
15. Hall J. R., US arson trends and patterns 1997, National Fire Protection Association, Quincy 1998.
16. Jackowski J. P., The incidence of ignitable liquid residues in fire debris as determined by a sensitive and comprehensive analytical scheme, *Journal of Forensic Sciences* 1997, vol. 42, pp. 828–832.
17. Juhalala J. A., The method for adsorption of flammable vapours by direct insertion of activated charcoal into the debris samples, *Arson Analysis Newsletter* 1982, vol. 6, pp. 32–41.
18. Karter M. J., Fire loss in United States during 1997, National Fire Protection Association, Quincy 1998.
19. Kärkkäinen M., Seppälä I., Himberg K., Detection of trace levels of gasoline in arson cases by Gas Chromatography – Mass Spectrometry with an automatic on-line thermal desorber, *Journal of Forensic Sciences* 1994, vol. 39, pp. 186–193.

20. Kelly R. L., Martz R. M., Accelerant identification in fire debris by Gas Chromatography/Mass Spectrometry techniques, *Journal of Forensic Sciences* 1984, vol. 29, pp. 714–722.
21. Keto R. O., GC/MS data interpretation for petroleum distillate identification in contaminated arson debris, *Journal of Forensic Sciences* 1995, vol. 40, pp. 412–423.
22. Kubler D. G., Greene D., StackHouse C. [et al.], The isolation of accelerants by head space sampling and by steam distillation, *Arson Analysis Newsletter* 1981, vol. 5, pp. 64–73.
23. Lennard C. J., Rochaix V. T., Margot P. [et al.], A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants, *Science & Justice* 1995, vol. 35, pp. 19–30.
24. Lennard C., Fire (determination of cause). A review: 1992 to 1995, Proceedings Forensic Science Symposium, Lyon 1995.
25. Lentini J. J., Armstrong A. T., Comparison of the eluting efficiency of carbon disulfide with diethyl ether: The case for laboratory safety, *Journal of Forensic Sciences* 1997, vol. 42, pp. 307–311.
26. Mach M. H., Gas Chromatography – Mass Spectrometry of simulated arson residue using gasoline as an accelerant, *Journal of Forensic Sciences* 1977, vol. 22, pp. 348–357.
27. Newman R. T., Dietz W. R., Lothriridge K., The use of activated charcoal strips for fire debris extraction. Part 1: The effect of time, temperature, strip size and sample concentration, *Journal of Forensic Sciences* 1996, vol. 41, pp. 361–370.
28. Nowicki J., Analysis of fire debris samples by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS): Case studies, *Journal of Forensic Sciences* 1991 vol. 36, pp. 1536–1550.
29. Nowicki J., An accelerant classification scheme based on analysis by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS), *Journal of Forensic Sciences* 1991, vol. 36, pp. 1064–1086.
30. Nowicki J., Automated data analysis of fire debris samples using Gas Chromatography – Mass Spectrometry and macro programming, *Journal of Forensic Sciences* 1993, vol. 38, pp. 1354–1362.
31. Phelps J. L., Chasteen C. E., Render M. M., Extraction and analysis of low molecular weight alcohols and acetone from fire debris using passive head-space concentration, *Journal of Forensic Sciences* 1994, vol. 39, pp. 194–206.
32. Reeve V., Jeffery J., Weihs D. [et al.], Developments in arson analysis: A Comparison of charcoal adsorption and direct head-space injection techniques using fused silica capillary gas chromatography, *Journal of Forensic Sciences* 1986, vol. 31, pp. 479–490.
33. Ren Q., Bertsch W., A comprehensive sample preparation scheme for accelerants in suspected arson cases, *Journal of Forensic Sciences* 1999, vol. 44, pp. 504–515.

34. Russel L. W., The concentration and analysis of volatile hydrocarbons in fire debris using Tetax-GC, *Journal of Forensic Science Society* 1981, vol. 21, pp. 317–326.
35. Tan B., Hardy J. K., Snavely R. E., Accelerant classification by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and multivariate pattern recognition, *Analytica Chimica Acta* 2000, vol. 422, pp. 37–46.
36. Touron P., Malaquin P., Gardebas D. [et al.], Semi-automatic analysis of fire debris, *Forensic Science International* 2000, vol. 110, pp. 7–18.
37. Tranthim-Fryer D. J., The application of a simple and inexpensive modified carbon wire adsorption/solvent technique to the analysis of accelerants and volatile organic compounds in arson debris, *Journal of Forensic Sciences* 1990, vol. 35, pp. 271–282.
38. Twibell J. D., Home J. M., Smalldon K, W., A splitless curie point pyrolysis capillary inlet system for use with the adsorption wire technique of vapour analysis, *Chromatographia* 1981, vol. 14, pp. 330–342.
39. Twibell J. D., Home J. M., Novel methods of direct analysis of hydrocarbons in crime investigation and air pollution studies, *Nature* 1977, vol. 268, pp. 711–723.
40. Vella A. J., Arson investigation using the ion trap detector, *Journal of Forensic Science Society* 1992, vol. 32, pp. 131–142.
41. Waters L. V., Palmer L. A., Multiple analysis of fire debris samples using passive head-space concentration, *Journal of Forensic Sciences* 1993, vol. 38, pp. 165–183.
42. Wineman P. L., Keto R. O., Target compound method for the analysis of accelerant residues in fire debris, *Analytica Chimica Acta* 1994, vol. 288, pp. 97–110.
43. Woyecheshin S., DeHaan J. D., An evaluation of some arson distillation techniques, *Arson Analysis Newsletter* 1978, vol. 2, pp. 2–14.

Analytical procedures:

44. DFLEX (Diffusive Flammable Liquid Extraction): Notes for users, Albrayco Laboratories, Cromwell, CT.
45. PerkinElmer Instruments, Using Thermal Desorption-Gas Chromatography for the detection of fire accelerants in arson residues, Application Note, PerkinElmer Instruments, 761 Main Avenue Norwalk, CT 06859-0010, USA.
46. Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by Gas Chromatography; ASTM E-1387-95 American Society for Testings and Materials, 1916 Race St, Philadelphia, PA.
47. Standard guide for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry ASTM E-1618-97 American Society for Testings and Materials, 1916 Race St, Philadelphia, PA.
48. Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by dynamic head-space concentration ASTM E-1413-95 American Society for Testings and Materials, 1916 Race St, Philadelphia, PA.

# IDENTYFIKACJA ŚRODKÓW UŻYWANYCH DO PODPALEŃ – PRZEGLĄD I PORÓWNANIE TECHNIK ZATEŻANIA I WYODRĘBNIANIA ANALITÓW Z MATRYCY

Rafał BORUSIEWICZ

## WSTĘP

Podpalenie to przestępstwo, które do dziś pozostaje jednym z najczęściej popełnianych. Podpalenia nie tylko pociągają za sobą poważne straty materialne, ale są również powodem obrażeń i śmierci ludzi [15, 18].

Termin „podpalenie” definiuje się jako świadome wzniesienie ognia w celach przestępczych. Podpaleniom towarzyszy zwykle motyw zemsty, chęć zniszczenia dowodów i zatarcia śladów przestępstwa lub też są one dokonywane w celu wyłudzenia odszkodowania. Celem kryminalistycznych badań miejsca pożaru jest ustalenie jego przyczyny, a w szczególności, czy powstał on z przyczyn naturalnych, czy też został celowo wzniesiony. Laboratoryjne badania materiałów zabezpieczonych z miejsca pożaru mogą obejmować zarówno badanie ich właściwości fizycznych, jak i chemicznych, ale zwykle ograniczają się do poszukiwania śladów powszechnie dostępnych płynów zapalających, które mogły zastać użyte do wzniesienia pożaru. Do płynów tych należą m. in. benzyna, nafta, oleje napędowe i silnikowe, rozpuszczalniki, „rozpałki” do grilla, alkohole, aceton czy terpentyna.

Początkowo ciecze łatwopalne, zgodnie z normą ASTM 1287 (American Society for Testing and Materials) dzielono na 5 klas ze względu na skład chemiczny i właściwości fizyczne. Klasyfikacja ta została później zmieniona tak, by objąć nią związki nie pasujące do pierwotnie wydzielonych klas. Obecnie płyny łatwopalne dzieli się na 11 klas [47].

Kiedy łatwopalny płyn zostanie rozlany na porowaty materiał taki jak dywan czy tapicerka, szybko wnika w głąb. Po podpaleniu spalanie zachodzi jedynie na jego powierzchni, gdzie dostępny jest tlen. W miarę, jak płyn z powierzchniowej warstwy odparowuje i zostaje spalony, jego miejsce zajmuje płyn z niższych warstw. Jeśli pożar zostanie dostatecznie szybko stłumiony lub w miejscu podpalenia wystąpi deficyt tlenu, spalanie płynu użytego do podpalenia może być niecałkowite. W takich wypadkach analiza chemiczna pozostałości popożarowych pozwala zwykle określić rodzaj użytego płynu.

Bardzo istotnym etapem, który poprzedza właściwą analizę, jest pobieranie próbek. Próbkę powinny zostać pobrane z miejsca, w którym rozpoczął się pożar, bo tylko w tym miejscu mogą się ewentualnie znajdować ślady środka użytego do podpalenia. Pojemniki, do których pobiera się próbki, powinny być szczelne, by nie dopuścić do strat analitów i wykonane z materiału wykluczającego możliwość zanieczyszczenia. Niedopuszczalne jest np. pobieranie próbek do worków lub pojemników polietylenowych, gdyż uwalniające się z tego materiału lotne węglowodory stanowią zanieczyszczenie utrudniające późniejszą identyfikację środka zapalającego. Najlepszymi i najczęściej używanymi są szczelne pojemniki metalowe.

Chociaż pierwsze próby chemicznej analizy pozostałości popożarowych datują się na lata czterdzieste dwudziestego wieku [14], to identyfikacja środków używanych do podpaień ciągle następuje wiele trudności pomimo tego, że obecnie dysponujemy o wiele doskonalszymi narzędziami analitycznymi. Wynika to z faktu, że płyny łatwopalne są zwykle mieszaninami wielu substancji o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych. W warunkach typowych dla pożaru odparowują one w różnym stopniu, a niektóre ulegają pirolizie. W efekcie środek łatwopalny wyodrębniony z pozostałości popożarowych różni się znacznie od wyjściowego. Dodatkowym utrudnieniem jest obecność licznych substancji powstających w wyniku pirolizy innych materiałów obecnych na miejscu pożaru. Należy również pamiętać o tym, że zwykle mamy do czynienia z jedynie śladową ilością analitu.

Z wymienionych wyżej względów analiza ta przebiega zwykle dwuetapowo. Pierwszy etap ma na celu wyizolowanie z matrycy i zateżenie analitów, a drugi ich identyfikację.

#### TECHNIKI BADANIA ŚLADÓW POŻAROWYCH

Początkowo wyizolowane płyny zapalające identyfikowano na podstawie ich właściwości fizykochemicznych, takich jak współczynnik załamania światła, ciężar właściwy i temperatura wrzenia. Z końcem lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku w analizie środków łatwopalnych zaczęto stosować chromatografię gazową i od tego czasu jest to technika najczęściej używana do identyfikacji płynów zapalających.

Techniki stosowane do izolowania i zateżania analitów zmieniały się na przestrzeni czasu. Początkowo (lata pięćdziesiąte i sześćdziesiąte) używano głównie destylacji próżniowej, destylacji z parą i ekstrakcji rozpuszczalnikowej [14, 43]. Współcześnie najczęściej używanymi są metody bazujące na analizie fazy nadpowierzchniowej, których początki datuje się na wczesne lata siedemdziesiąte dwudziestego wieku [3, 14].

Podział technik stosowanych do wyizolowania z matrycy i zateżenia analitów przedstawia się następująco:

1. destylacja próżniowa;
2. destylacja z parą;
3. ekstrakcja rozpuszczalnikowa;
4. analiza fazy nadpowierzchniowej:
  - A. bezpośrednia analiza fazy nadpowierzchniowej; ang. direct (heated) head-space;
  - B. analiza fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną; ang. static (equilibrium) head-space;
    - a) zateżanie (adsorpcja) na węglu aktywnym; ang. carbon strip method,
    - b) mikroekstrakcja do fazy stałej; ang. solid phase micro-extraction – SPME,
    - c) różnego rodzaju adsorbenty umieszczane, na określony czas, w termostatowanym, zamkniętym szczelnie pojemniku z próbką;
  - C. dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej; ang. purge and trap.

### Destylacja próżniowa, destylacja z parą

Destylacja próżniowa i destylacja z parą były pierwszymi technikami stosowanymi do wyizolowania płynów łatwopalnych z pozostałości popożarowych [14]. Techniki te, przy odpowiednio wysokiej zawartości analitów w próbce, pozwalały odzyskać płyny zapalające w czystej postaci. Dzięki temu mogły być one przedstawione w sądzie jako „namacalny” dowód – płyn we fiolce, który można było obejrzeć czy nawet powąchać.

Jak wynika z przeglądu metod stosowanych w analizie próbek testowych w latach 1987–1998, destylacja jest obecnie stosowana rzadko [3]. W 1995 r. chemicy sądowi zgromadzeni na sympozjum w Lyonie opowiedzieli się przeciwko jej stosowaniu [24]. Istnieją jednakże prace wskazujące na zalety tej metody. W publikacji z 1995 r. naukowcy z Uniwersytetu w Seville zawarli wyniki eksperymentów, których celem było porównanie efektywności destylacji i analizy fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną w modyfikacji *carbon strip method* [10]. Destylacja prowadzona była w ten sposób, że próbki umieszczano w kolbie okrągłodennej razem z ilością wody potrzebną do tego, by je przykryć i 1 cm<sup>3</sup> czynnika ekstrakcyjnego – n-hexanu. Kolbę przyłączano do odpowiedniej kolumny i prowadzono ekstrakcję przez 4–6 godzin. Stwierdzono, że destylacja pozwala na wyizolowanie z matrycy większej ilości analitów niż adsorpcja – od związków niskowrzących, przez związki aromatyczne charakterystyczne dla benzyny, do wielkocząsteczkowych związków łańcuchowych charakterystycznych dla olejów. Autorzy publikacji stwierdzili, że metoda *carbon strip adsorption* nie pozwala na odzyskanie związków o wysokich temperaturach wrzenia. Powoduje to ryzyko mylnej identyfikacji środków zapalających, szczególnie należących do frakcji olejowej. Autorzy uznali, że chociaż destylacja wymaga więcej czasu i jest bardziej pracochłonna, jest metodą efektywniejszą od adsorpcji pasywnej na węglu aktywnym.

W niektórych laboratoriach destylację z parą wodną stosuje się jako jedną z kilku technik przygotowania próbki stosowaną do izolacji i zateżnienia związków polarnych – alkoholi, glikoli, ketonów i estrów [16].

### Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest jedną z najstarszych metod przygotowania próbek do analizy na obecność potencjalnych środków zapalających. Z przeglądu technik stosowanych przez uczestników międzylaboratoryjnych testów kontroli jakości wynika jednak, że jest ona nadal stosowana. W ostatnich latach jej popularność wydaje się nawet wzrastać. Wynika to z faktu, że metoda analizy fazy nadpowierzchniowej jest często mało skuteczna w przypadku związków wysokowrzących, silnie związanych z matrycą [3]. Wówczas zastosowanie metody ekstrakcji poprawia sytuację. Jeśli wstępne badania wskazują na obecność w próbce produktów ropopochodnych należących do frakcji olejowej, to zwykle stosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami. Wielu analityków uważa również, że jest to najodpowiedniejsza metoda analizy próbek wodnych. Uzyskany ekstrakt poddaje się zwykle filtracji i dodatkowej obróbce, której celem jest zateżnienie analitów i ewentualnie zmniejszenie ilości substancji przeszkadzających (interferentów).

W różnych laboratoriach stosowane są różne ekstrahenty – n-pentan, n-heksan, cykloheksan, dichlorometan, trichlorometan, disiarczek węgla czy eter dietylowy



[7, 8, 16, 20, 25, 26, 36]. Dobór ekstrahenta zależy od zastosowanej metody analizy. Dla metody GC-FID najodpowiedniejszy jest disiarczek węgla. Dobrze rozpuszczają się w nim produkty naftowe, a ponadto ma on tę zaletę, że sam daje niewielki sygnał, dzięki czemu nie przeszkadza w detekcji analitów. Niestety jest to związek silnie toksyczny o niskiej temperaturze samozapłonu (363°K), a więc niebezpieczny w stosowaniu. W metodzie GC/MS spektrometr masowy eliminuje konieczność rejestrowania sygnału pochodzącego od rozpuszczalnika, a ponadto jak wykazują badania, inne związki mogą być równie efektywnymi ekstrahentami jak disiarczek węgla [25].

Identyfikacji frakcji olejowej pozostałej po odparowaniu rozpuszczalnika można dokonać także przy użyciu innych technik, np. spektrometrii IR [16].

Największą zaletą ekstrakcji rozpuszczalnikowej jest możliwość wyodrębnienia z matrycy mało lotnych, wielkocząsteczkowych związków. Jej wadą jest to, że wraz z analitami ekstrahowane są również związki przeszkadzające. Anality ulegają także rozcieńczeniu w medium ekstrakcyjnym. W efekcie często zachodzi konieczność oczyszczenia i zateżenia ekstraktu. Te dodatkowe etapy wydłużają czas analizy i zwiększają ryzyko wtórnego zanieczyszczenia próbki.

### **Analiza fazy nadpowierzchniowej**

Metody oparte na analizie fazy nadpowierzchniowej są obecnie najczęściej używanymi metodami analizy pozostałości popożarowych [3]. Opierają się one na analizie składu chemicznego fazy gazowej znad powierzchni analizowanej próbki, która może być zarówno fazą ciekłą, jak stałą. Istnieje kilka technik opartych na analizie fazy nadpowierzchniowej, ale każda z nich umożliwia wyizolowanie lotnych analitów z matrycy.

### **Bezpośrednia analiza fazy nadpowierzchniowej, ang. direct (heated) head-space**

Analiza bezpośrednia polega na oznaczeniu zawartości badanej substancji w fazie gazowej pozostającej w równowadze dynamicznej z zabezpieczoną z miejsca pożaru próbką. Próbkę umieszcza się w szczelnym, termostatowanym pojemniku i pozostawia na czas potrzebny do ustalenia się równowagi, a następnie pobiera określoną objętość fazy gazowej i poddaje analizie najczęściej metodą chromatografii gazowej.

Metodę tę stosuje się zazwyczaj do wstępnej identyfikacji klasy użytego do podpalenia płynu zapalającego [3, 16, 20, 22, 33, 36]. Jeśli obecny w próbce płyn zapalający należy do lekkich destylatów ropy naftowej (składa się z substancji o niskich temperaturach wrzenia) i jest go dostatecznie dużo, to metoda ta może okazać się wystarczająca do identyfikacji płynu zapalającego. Jeśli nie, umożliwia wybór najwłaściwszej metody i warunków zateżenia analitów.

### **Analiza fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną, ang. static (equilibrium) head-space**

Spośród metod opartych na analizie fazy nadpowierzchniowej, w analizie potencjalnych środków zapalających najczęściej stosowaną jest analiza fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną [3]. Wprowadził ją latach siedemdziesiątych

dwudziestego wieku Twibbel i Home [39]. Z biegiem czasu ulegała ona licznym modyfikacjom [2, 17, 32, 37, 38].

Adsorpcję przeprowadza się w ten sposób, że w termostatowanym pojemniku zawierającym próbkę umieszcza się adsorbent, pojemnik szczelnie zamyka i pozostawia na odpowiednio długi czas.

Pomiędzy substancjami w próbce, w fazie gazowej i zaadsorbowanymi na adsorbencie, ustala się stan równowagi. Analizy zaadsorbowanych związków dokonuje się po poprzedniej termodesorpcji lub ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem.

### Zatężanie (adsorpcja) na węglu aktywnym, ang. carbon strip method

W metodzie *carbon strip* adsorbentem jest pasek wykonany z polimeru, na który naniesiony jest węgiel aktywny osłonięty dodatkowo przepuszczającą anality membraną [3]. Zawieszona się go w pojemniku z próbką tak, by miał kontakt z fazą nadpowierzchniową, ale nie dotykał próbki. Po odpowiednim czasie pasek wyciąga się i ekstrahuje anality odpowiednim rozpuszczalnikiem. Jeśli analizy dokonuje się w układzie GC/FID, najkorzystniej jest użyć dwusiarczku węgla. Jeśli stosuje się układ GC/MS, można użyć mniej toksycznego, a równie skutecznego rozpuszczalnika – eteru dietylowego [25].

Obecnie produkuje się adsorbenty tego typu, przeznaczone specjalnie do analizy środków podpalających, znane pod handlową nazwą DFLEX® [44].

Metoda *carbon strip* uważana jest za uniwersalną. Większość badań dowodzi, że przez odpowiedni dobór wielkości adsorbenta oraz czasu i temperatury adsorpcji można efektywnie zatężyć środki łatwopalne należące do różnych klas, w tym lotne związki polarne, takie jak etanol czy aceton [6, 27, 31]. Niektórzy autorzy wskazują jednak na braki tej metody, z których najistotniejszą wydaje się być niedostateczne zatężanie związków o wysokich temperaturach wrzenia, co może doprowadzić do pomyłki w identyfikacji środka podpalającego [10]. Istotną zaletą metody *carbon strip* jest możliwość długotrwałego przechowywania adsorbenta z zaadsorbowanymi substancjami bez istotnych strat analitów. Po przeprowadzeniu adsorpcji polimerowy pasek można przeciąć i jedną część poddać ekstrakcji, a drugą zachować do ewentualnej późniejszej analizy [3].

### Mikroekstrakcja do fazy stałej, ang. solid phase micro-extraction (SPME)

SPME jest uważana za metodę szybką, prostą, skuteczną, nie wymagającą użycia rozpuszczalników i łatwą do automatyzacji. Pierwsza publikacja dotycząca jej zastosowania do analizy pozostałości popożarowych pochodzi z roku 1995 [13]. Badania te kontynuowano w kolejnych latach [1, 11, 12, 33].

W technice SPME adsorbent jest naniesiony na włókno ze stopionej krzemionki, które może być wsuwane lub wysuwane z igły specjalnego próbnika [1]. Próbkę pobiera się w ten sposób, że wprowadza się igłę do fazy nadpowierzchniowej pojemnika z próbką i wysuwa włókno ekspozując adsorbent. Wyniki badań mających na celu optymalizację metody wskazują, że do ustalenia się stanu równowagi wystarcza kilkuminutowa ekspozycja [33]. Następnie igłę wprowadza się do dozownika chromatografu, gdzie zaadsorbowane związki w podwyższonej temperaturze dozownika ulegają termodesorpcji i trafiają z gazem nośnym na kolumnę chromatografu.

Jak w innych metodach bazujących na adsorbentach, zateżanie różnych związków zależy od charakterystyki adsorbenta. Większość zastosowań dotyczyła wykrzystania niepolarnych faz polidimetylosiloksanowych (PDMS). Włókna tego typu dają dobry efekt w zateżaniu wysokowrzących substancji ropopochodnych, ale wykazują zbyt małe powinowactwo do lotnych związków polarnych, by mogły być użyte do ich analizy. Wprowadzenie włókien z adsorbentem bazującym na węglu aktywnym znanym pod handlową nazwą Carboxen<sup>®</sup> rozwiązało ten problem. Okazał się on bardzo efektywny w adsorpcji lotnych związków, w tym lotnych związków polarnych takich jak metanol, etanol czy aceton [33].

Innymi istotnymi zaletami metody są [3, 11]:

- ograniczona pojemność adsorbenta, dzięki czemu nie ma możliwości „przeładowania” kolumny w przypadku obecności w próbce dużej ilości analizowanych związków;
- możliwość wielokrotnego powtórzenia analizy danej próbki;
- możliwość wielokrotnego używania jednego włókna bez strat w adsorbowanej substancji;
- do analizy można użyć chromatografów ze zwykłymi dozownikami – nie ma konieczności wprowadzania żadnych poważniejszych zmian w ich konstrukcji.

Badania wskazują, że najlepsze wyniki przy użyciu metody SPME można uzyskać, przeprowadzając proces analizy dwuetapowo. W etapie pierwszym należy przeprowadzić adsorpcję w temperaturze około 70°C na włóknie typu Carboxen<sup>®</sup>. Jeśli uzyskany chromatogram wskazuje na obecność w próbce wysokowrzących związków ropopochodnych, analizę należy powtórzyć, stosując adsorbent typu PDMS i temperaturę ok. 100°C [3, 33].

Oprócz opisanych wyżej technik, zateżanie analitów na drodze adsorpcji pasywnej można przeprowadzić także przy użyciu innego typu adsorbentów. Używano np. węgla aktywnego pakowanego w bibułę tak, by powstały odpowiednie torebki. Torebki te wieszano w termostatowanym pojemniku z próbka, tak by miały kontakt z fazą nadpowierzchniową. Anality desorbowano na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami, najczęściej przy użyciu disiarczku węgla [6].

Obecnie w niektórych laboratoriach adsorpcję pasywną przeprowadza się poprzez umieszczenie w pojemniku z próbka rurki zawierającej odpowiedni adsorbent. Anality są następnie desorbowane termicznie lub stosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikową [16, 36].

### **Dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej, ang. purge and trap**

Dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej polega na aktywnym wylapywaniu lotnych związków obecnych w fazie nadpowierzchniowej.

Do pojemnika z próbka podłączona jest rurka wypełniona odpowiednim adsorbentem. Przepływ fazy nadpowierzchniowej przez rurkę wymusza się przy pomocy pompy. Pojemnik z próbka jest zwykle ogrzewany, by podnieść ciśnienie par analitów. Desorpcję przeprowadza się na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub termodesorpcji [3, 9, 19, 34].

W metodzie *purge and trap* jako adsorbentów używa się porowatych polimerów, np. żywicy Tenax GC<sup>®</sup> [19, 34] lub pułapek zawierających węgiel aktywny [9].

Zaletą adsorbentów polimerowych jest możliwość łatwej termodesorpcji zaadsorbowanych analitów. Proces ten można zautomatyzować, co ułatwia, upraszcza i przy-

spiesza proces analizy. Na rynku dostępne są produkowane seryjnie aparaty do automatycznej desorpcji termicznej, często wyposażone dodatkowo w moduł umożliwiający kriogeniczne przedchłodzenie kolumny, co podnosi efektywność rozdzielania [19, 36]. Wadą adsorbentów polimerowych jest słabe wiązanie analitów niskowrzących, co w efekcie powoduje ich niedostateczne zateżenie [3]. Wady tej nie posiadają adsorbenty zawierające węgiel aktywny. Jednakże adsorbenty węglowe wiążą tak mocno związki wielkocząsteczkowe, że termodesorpcja jest mało skuteczna i w tym przypadku konieczne jest ekstrahowanie zaadsorbowanej substancji odpowiednim rozpuszczalnikiem. Najczęściej jest nim disiarczki węgla, choć celowe byłoby użycie eteru dietylowego w miejsce tego toksycznego odczynnika [25].

Chociaż badania wskazują, że dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej może być równie efektywna w oddzielaniu analitów z matrycy i ich zateżeniu jak analiza fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną, to ostatnio traci ona na popularności na rzecz tej drugiej, szczególnie w postaci techniki SPME. Wynika to z faktu, że analiza dynamiczna jest pracochłonna i bardziej złożona, co czyni ją bardziej podatną na błędy i wydłuża czas analizy [3].

#### PORÓWNANIE TECHNIK ZATEŻANIA I WYODRĘBNIANIA ANALITÓW Z MATRYCY

Dobra metoda przygotowania próbek popożarowych do analizy powinna posiadać następujące cechy:

1. umożliwiać wyodrębnienie analitów z matrycy i maksymalnie ograniczać wpływ interferentów;
2. umożliwiać dostateczne zateżenie analizowanych związków – często w próbkach znajdują się jedynie ślady środków łatwopalnych, które bez odpowiedniego zateżenia nie mogą być wykryte nawet metodami o tak niskim limicie detekcji jak GC/MS;
3. być prosta, tak, by liczba prowadzonych operacji była jak najmniejsza. Im prostsza metoda, tym mniejsze ryzyko zanieczyszczenia próbki lub utraty niektórych analitów, a co za tym idzie, mylnej interpretacji otrzymanych wyników.

Wyszczególnione wyżej cechy są dobrymi kryteriami oceny opisanych wcześniej metod przygotowania próbek pobranych z pogorzelniska do analizy.

Metody oparte na destylacji i ekstrakcja rozpuszczalnikowa, odpowiednio zastosowane, mogą spełnić pierwsze dwa kryteria, lecz nie spełniają trzeciego – wymagają przeniesienia próbki z opakowania, w którym została dostarczona, do odpowiednich naczyń laboratoryjnych (możliwość utraty analitów) użycia aparatów do destylacji czy ekstrakcji (możliwość zanieczyszczenia), oraz użycia rozpuszczalników (możliwość zanieczyszczenia). W przypadku ekstrakcji bardzo często zachodzi konieczność zateżenia ekstraktu, które zwykle jest realizowane przez odparowanie medium ekstrakcyjnego. Wiąże się to z niebezpieczeństwem utraty części analitów i zanieczyszczenia próbki – zateżeniu ulegają również zanieczyszczenia ekstrahenta.

Opisane wady powodują, że metody te nie są dobrymi metodami przygotowania próbek. Techniki oparte na destylacji stosowane są obecnie bardzo rzadko. Ekstrakcję rozpuszczalnikową stosuje się w wielu laboratoriach, ale jedynie jako jedną z metod stosowaną wtedy, gdy wcześniej przeprowadzone analizy wskazują, że w próbce

obecne są związki o wysokich temperaturach wrzenia, np. produkty ropopochodne z frakcji ciężkich olejów.

Metoda bezpośredniej analizy fazy nadpowierzchniowej, chociaż jest nieskomplikowana i pozwala na oddzielenie analitów od matrycy, to nie pozwala na ich odpowiednie zatężenie, szczególnie w odniesieniu do związków o wysokich temperaturach wrzenia.

Metody analizy fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną, w modyfikacjach wykorzystujących węgiel aktywny, wymagają przeprowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikowej, co komplikuje proces przygotowania próbki do analizy i zwiększa ryzyko jej zanieczyszczenia. Zateżnienie związków o małej lotności jest niedostateczne.

Metody analizy fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną wykorzystujące adsorbenty polimerowe i proces termodesorpcji (np. metoda SPME), spełniają niemal wszystkie wymagania stawiane metodzie idealnej. Ich jedyną wadą jest generalna wada wszystkich metod bazujących na analizie fazy nadpowierzchniowej, tj. niedostateczne zateżnienie związków wysokowrzących.

Metoda dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej ustępuje metodom wykorzystującym adsorpcję pasywną, gdyż wymaga przeprowadzania dodatkowych operacji na próbce i zastosowania bardziej złożonego sprzętu.

#### WNIOSKI

Przeprowadzone porównanie wskazuje, że żadna z dostępnych obecnie metod przygotowania próbek popożarowych do analizy nie jest metodą idealną. Wynika to głównie ze zróżnicowania właściwości fizykochemicznych substancji wchodzących w skład środków podpalających.

W związku z tym rozwiązaniem optymalnym wydaje się być prowadzenie analizy dwuetapowo. W etapie pierwszym do przygotowania próbek należałoby wykorzystać metodę analizy fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną i termodesorpcją (np. metodę SPME). Jeśli wynik analizy umożliwiłby identyfikację środka podpalającego, analiza byłaby zakończona. Jeśli wynik analizy sugerowałby obecność związków wysokowrzących, analizowaną próbę należałoby poddać ekstrakcji rozpuszczalnikowej i, po zateżnieniu, analizować ekstrakt.

#### Podziękowanie:

Autor serdecznie dziękuje pracownikom Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie za udostępnienie materiałów koniecznych do przygotowania artykułu oraz owocną dyskusję.