

APPLICATION OF HEAD-SPACE ANALYSIS WITH PASSIVE ADSORPTION TO THE CHROMATOGRAPHIC DETECTION AND IDENTIFICATION OF ACCELERANTS IN THE ATD-GC-FID SYSTEM

Rafał BORUSIEWICZ¹, Janina ZIĘBA-PALUS², Grzegorz ZADORA²

¹ *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow*

² *Institute of Forensic Research, Cracow*

ABSTRACT: The aim of the presented study was to elaborate a procedure for detecting and identifying organic accelerants in samples taken from the site of a fire. In the analysis of fire debris, a key-stage is the preparation of samples, encompassing separating of analytes from the matrix and concentrating them. In the elaborated procedure, head-space analysis with passive adsorption, followed by thermodesorption were used for the realisation of this stage. For the separation and the detection of analytes a gas chromatograph equipped with a flame-ionisation detector (FID) was used. Identification of analytes was performed on the basis of a comparison of the chromatograms gained with standard ones stored in the computer library.

KEY WORDS: Fire debris; Accelerants; Chromatography; Passive adsorption.

Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. LI, 2002, 87–105

Received 24 October 2002; accepted 27 December 2002

INTRODUCTION

Arson is currently amongst the most frequently committed crimes [12]. Motives behind it can be various – the following are mentioned most frequently in the literature: a desire for revenge, an attempt to destroy evidence and obliterate crime traces and insurance fraud [3].

In cases where there are circumstances suggesting that a fire could have been deliberately started, the site of the fire and samples taken from the site are subjected to comprehensive examinations, including analysis for the presence of accelerants [10]. Information as to whether traces of an accelerant are present in samples taken from the site of the fire, and the kind of accelerant, are of a great importance in determining the cause of the fire, reconstructing its course and identification of the (potential) arsonist.

However, detection and identification of trace quantities of an accelerant in fire debris is a complex problem. Difficulties result from the fact that many different accelerants are available on the market, and furthermore,

the great majority of them are mixtures of many compounds of different physical and chemical properties [2]. In conditions typical for a fire, these compounds evaporate to a varying extent and some of them undergo thermal decomposition. Other materials present at the site of the fire can also undergo pyrolysis, which results in the presence of numerous interferences in the sample [5, 9]. An additional problem is the fact that samples often contain only traces of the accelerants used.

So the procedure for the preparation of a sample should enable analytes to be concentrated and separated from the matrix, and the analytic method used should allow identification of trace quantities of multi-component mixtures.

Head-space analysis with passive adsorption of analytes on porous polymer Tenax TA followed by thermodesorption and chromatographic analysis – used in the presented study – to a large extent fulfil these requirements [4].

The aim of the research was to elaborate an analytical procedure for samples of materials originating from the site of a fire.

EXPERIMENTAL

The equipment

In the presented study equipment by Perkin Elmer was used:

- an AutoSystem XL gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (FID) and an Elite 1 capillary column of internal diameter 0.25 mm, thickness of stationary phase film 1 μm and length 30 m;
- a TurboMatrix automated thermal desorber (ATD) with a module enabling concentration of analytes on “the cold trap” and with a set of suitable stainless steel tubes containing a deposit of Tenax TA adsorbent (2,6-diphenyl-1,3,5-triphenylene polyoxide).

Helium was used as the carrier gas, its pressure being regulated in order to obtain the following flow values: desorption – 30 cm^3 , outlet split – 30 cm^3 , inlet split – 7.8 cm^3 . The temperature of the transfer line was 250°C and the temperature of the detector, 300°C.

Reagents

In the presented investigations the following reagents were used:

- ethanol (Polmos Cracow);
- n-hexane (pro analysi, Merck KgaA, Darmstadt, Germany);
- methanol (p.a., Lachema a.s., Neratovice, Czech Republic);
- 2-propanol (pure, Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, Płock);

- propanone (p.a., Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice);
- methylbenzene (p.a., Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice).

The accelerants used within the investigations were purchased from local chemists shops.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimisation research

Elaboration of the analytic procedure required the carrying out of a series of examinations with the aim of optimising parameters of the analysis and checking the influence of various kinds of factors on the possibility of detection and identification of accelerants.

Samples from the site of a fire are most often collected and delivered to a laboratory in twist type jars [7]. However, in some investigative centres, metal cans are used in analysis of this type of sample [1, 6, 8, 10, 11].

The research embraced twist-type jars of a capacity of 750 cm³ and zinc-plated steel cans, with pressed lid and a capacity of 1000 cm³. These two kinds of containers were compared in respect of air-tightness, “cleanness” (lack of release of interferents) at higher temperatures and usefulness. Prior to examinations, containers were cleaned – jars by exact washing and one hour drying at a temperature of 100°C, and cans by one hour heating in a muffle-furnace at a temperature of about 500°C.

In order to check whether the investigated containers were clean and did not release any potential interferents during analysis, tubes with adsorbent were placed inside the investigated and comparative containers. They were then placed in a thermostat and heated at a temperature of 100°C for 16 hours. Clean Erlenmeyer flasks with a polished surface and matching corks were used as comparative containers.

Air-tightness was investigated in a similar manner; however, in this case in addition to the containers, a beaker with filter-paper which was impregnated with 200 l of 98 octane lead-free petrol, produced by Orlen Plock, was placed in the thermostat. Tubes with adsorbent were subjected to thermodesorption and chromatographic analysis. Each experiment was repeated three times.

The obtained results showed that the examined containers were of similar tightness and “cleanness”. Glass jars were chosen to be utilised in further investigations as they are more easily available and easier to clean before use. Moreover, glass jars are resistant to corrosion and so they can be used for long-lasting storage of samples.

Optimisation of the temperature programme of chromatographic analysis makes possible a suitable resolution of peaks. Thus the obtained chromatogram is readable and the analysed mixture identifiable.

In order to enable identification of all potential accelerants, in the process of optimisation, a standard solution was used that was a mixture of accelerants bought in local chemists shops, each accelerant representing one of six groups included in ASTM (American Society for Testing and Materials) norms [13, 14]. The agents used for the preparation of this mixture are specified in Table I.

TABLE I. AGENTS USED FOR PREPARATION OF THE STANDARD MIXTURE

ASTM Class Number	Accelerant
0.0	Turpentine
0.1	Methanol Industrial alcohol 2-propanol Technical acetone
1	Gasoline for cigarette lighters
2	Universal gasoline U95 Unleaded gasoline 98
3	Lamp oil Universal diluent
4	Paraffin oil
5	Diesel fuel
Auxiliary solvent – propanone	

2 μ l of the standard solution was introduced directly onto the adsorbent each time; the tube was placed in the loader of the thermodesorber and analysed. The process of optimisation was begun with a simple programme that was later modified according to the chromatograms being obtained, the aim being to obtain satisfactory resolution of compounds of all classes, with a time of analysis not exceeding 45 min. The temperature programmes used were as follows:

- programme 1 – starting temperature 30°C, heating to 260°C with a gradient of 5°C/min;
- programme 2 – starting temperature 35°C, heating to 140°C with a gradient of 5°C/min, heating to 260°C with a gradient of 10°C/min. The final temperature was maintained for 10 min;

- programme 3 – starting temperature 35°C, heating to 120°C with a gradient of 3°C/min, heating to 260°C with a gradient of 10°C/min. The final temperature was maintained for 5 min;
- programme 4 – starting temperature 28°C, heating to 120°C with a gradient of 5°C/min, heating to 260°C with a gradient of 10°C/min. The final temperature was maintained for 7 min;
- programme 5 – starting temperature 31°C was maintained for 3 min, heating to 120°C with a gradient of 5°C/min, heating to 260°C with a gradient of 10°C/min. The final temperature was maintained for 7.5 min.

Effects of application of the programmes described above to analysis of the standard-solution are shown in Figure 1. Temperature programme 5 was found to be optimal and was used in further studies.

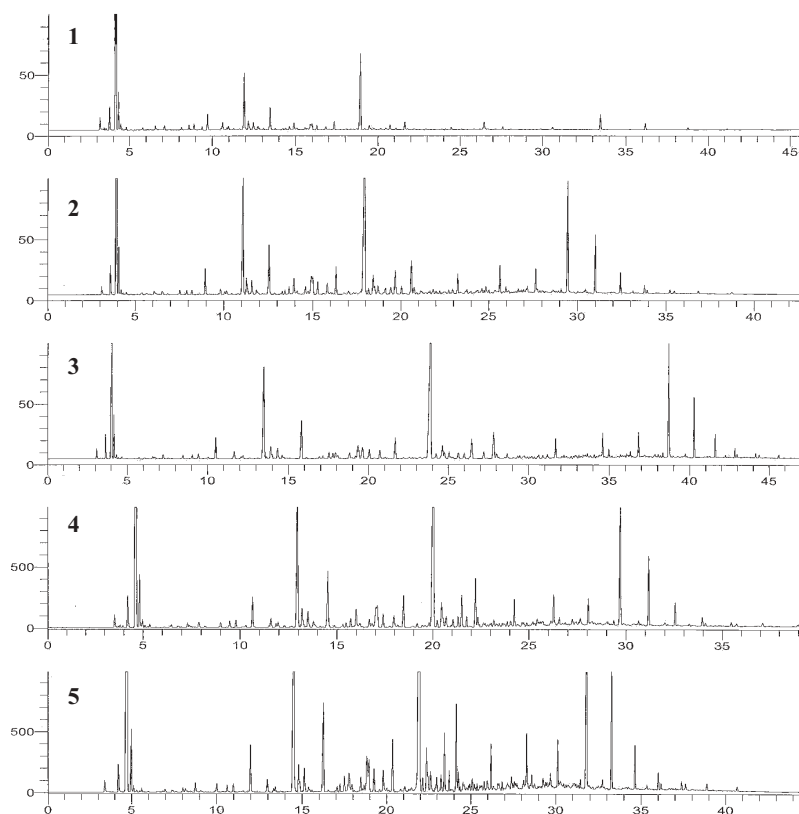


Fig. 1. Optimisation of temperature program of chromatographic analysis. The presented chromatograms were obtained using temperature programs described in the text. The following program was established to be the optimal one: initial temperature 31°C maintained for 3 min, heating up to 120°C with the ratio 5°C/min, heating up to 260°C with the ratio 10°C/min and the final temperature maintained for 7.5 min.

Usually in analysis using adsorption and thermodesorption of analytes, the processes of thermodesorption and purification (conditioning) of adsorbent are done in two separate stages [15]. In order to shorten the time and to simplify the analytical procedure, it was decided to apply such a duration and temperature of thermodesorption that would make additional conditioning of adsorbent unnecessary. In accordance with recommendations of the manufacturer, the maximum permitted temperature for Tenax TA is 350°C [15]. The applied duration of thermodesorption should ensure appropriate purifying of the adsorbent, but at the same time, should not be too long, so as not to expose it to the action of high temperature unnecessarily and not to prolong the time of analysis. In the presented studies a temperature of 325°C and a duration of 20 min were used. The effectiveness of the purification of the adsorbent in these conditions was checked. To this end, the tubes used for the analysis of the sample containing gasoline were analysed again in order to check that no traces of sample remained on the adsorbent. The obtained results (Figure 2) showed that the applied time of thermodesorption was sufficient for proper purifying of the adsorbent. Thanks to

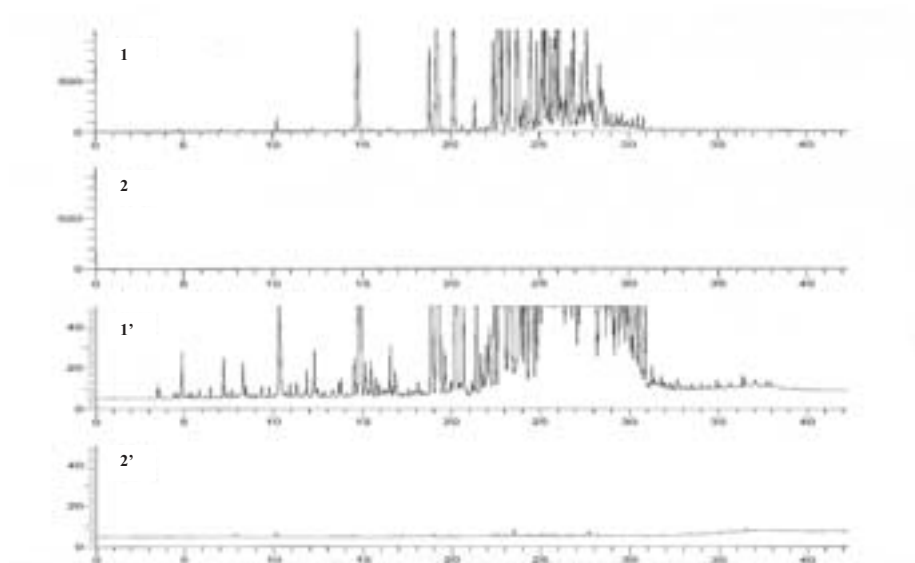


Fig. 2. Results of the examinations of the effectiveness of cleansing the adsorbent. Chromatogram 1 resulted from the analysis of sample containing traces of gasoline. Chromatogram 2 was obtained by treating the same adsorbent by secondary thermodesorption and chromatographic analysis. The next two chromatograms are chromatograms 1 and 2 – the scale of y-axis was changed in order to better illustrate the results of the experiment.

this, after finishing the analysis, the tube with adsorbent can be used for analysis of another sample without any additional preparation.

The necessity to optimise the adsorption temperature of the analysed compounds stems from the fact that the adsorbent used has a different relationship with different kinds of analytes. The relationship of Tenax TA to compounds of varying volatility and polarity was studied experimentally. A mixture of compounds of theoretically weak adsorption onto the polymer Tenax TA (methanol, ethanol, propanone and 2-propanol) and compounds adsorbing well (n-hexane and methylbenzene) were prepared in the volume ratio 1:3:5:1:3:5 respectively, and introduced directly onto the adsorbent and analysed. The same mixture was introduced onto filter paper placed in jars, to which was added a tube with the adsorbent, and passive adsorption at a temperature of 75°C was performed.

On the basis of the obtained results of the performed analyses, the relative effectiveness of the passive adsorption of analytes was calculated, referring the results of the adsorption to the values of signals received from the direct introduction of the solution onto the adsorbent. Results of the experiment (Table II) are evidence that Tenax TA adsorbs different compounds with different effectiveness – most effectively non-polar compounds with high boiling points. In order to be able to concentrate compounds belonging to various classes, the temperature of adsorption should be optimised. Results presented in Table II refer only to a defined time and temperature of adsorption and to a mixture of defined composition.

TABLE II. RESULTS OF A STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF ADSORPTION OF COMPOUNDS OF VARIOUS POLARITY AND VOLATILITY ONTO TENAX TA ADSORBENT

Analyte	Effectiveness of adsorption [%]
Methanol	0
Ethanol	3
Acetone	10
2-propanol	11
n-hexane	16
Benzene	23

Non-polar hydrocarbons boiling at high temperatures can displace more volatile hydrocarbons and compounds of a greater polarity from active sites of the adsorbent. This happens when too high a temperature of thermostating is used or when time of thermostating is too long. If the temperature

is too low, compounds with high boiling points do not transfer to the head space and are not adsorbed. For practical reasons the duration of thermostating was assumed to be constant (samples were left in the thermostat overnight, i.e. for 16 hours) and the temperature was optimised for this length of time.

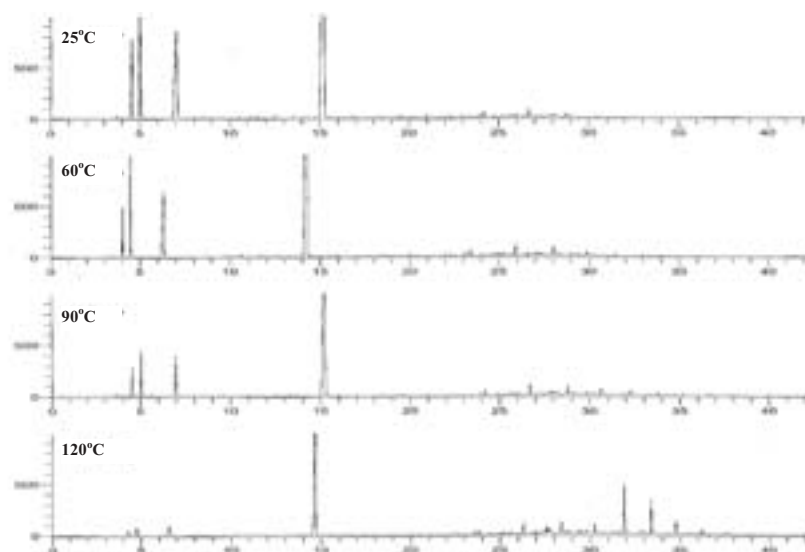


Fig. 3. Optimisation of the adsorption temperature. The presented chromatograms illustrate the results of analyses, wherein thermostating of the jar containing the sample and the adsorbent was applied in the following temperatures: 25°C, 60°C, 90°C and 120°C. The length of thermostating time was 16 hours.

In the study a mixture of methanol, ethanol, propanone, 2-propanol, diesel fuel and methylbenzene (the solvent) was used in the volume ratio 1:1:1:1:4:2. Its adsorption was carried out at temperatures of 25°C, 60°C, 90°C and 120°C. After analysing the obtained results (Figure 3) it was found that the optimal temperature was 60°C.

Although heavy oils, e.g. motor oils, are not classified as accelerants according to ASTM norms [13, 14], performed tests (our own experiments) showed that they can be successfully used for this purpose. Thus it is advisable to include them in the process of analysis. Attempts to use the method of head space analysis with passive adsorption were unsuccessful – even when the temperature of adsorption was raised to 120°C, compounds of this group did not transfer to the head space effectively enough, which is shown in the example chromatogram in Figure 4. Therefore solvent extraction was used in the process of analysis of samples containing compounds of a high boiling point. The obtained extract was analysed by means of chromatography and the identification was performed by comparison of the obtained

chromatogram with standard chromatograms. In this manner results allowing identification of oils were obtained.

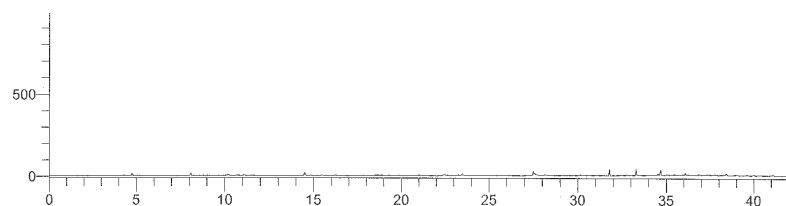


Fig. 4. Examinations of the effectiveness of the head space analysis with a passive adsorption in the reference to motor oil. Chromatogram illustrates the result of the analysis of a paper filter with a drop of motor oil introduced in. The adsorption temperature was 120°C.

Analytical procedure

On the basis of results of the performed experiments, a procedure for the analysis of samples originating from the site of a fire (Figure 5) was worked out. It is as follows: a tube with adsorbent is inserted into a twist-type jar containing the analysed sample. The jar is closed, packed additionally into a hermetically-sealed nylon bag and placed into the thermostat. At higher temperature (60°C), the pressure of vapours of organic compounds increases, their molecules diffuse far into the adsorbent and are bound. After the time necessary to reach an equilibrium of concentrations of analytes has passed, the tube is removed from the container and placed in the loader of the thermodesorber, where:

- the adsorbent is dried by rinsing in Helium for five minutes at room temperature;
- the tube with adsorbent is heated at a temperature of 325°C for 20 min
 - analytes undergo thermodesorption and are transferred by inert gas to a “cold trap” (which is a quartz tube filled with a small quantity of Tenax TA adsorbent) and cooled to a temperature of –30°C;
- the cold trap is quickly (in the space of several seconds) heated to a temperature of 325°C;
- compounds (become unbound) are released and are transferred as a single compact segment through a transfer line that has been heated up to 200°C to a chromatograph, where they are separated;
- the inflammable medium present in the sample is identified on the basis of comparison of the obtained chromatogram with standard chromatograms collected in the library.

If analysis performed in this manner does not allow identification of the inflammable agent, but the obtained chromatogram shows that organic compounds of a high boiling point may be present in the sample, solvent ex-

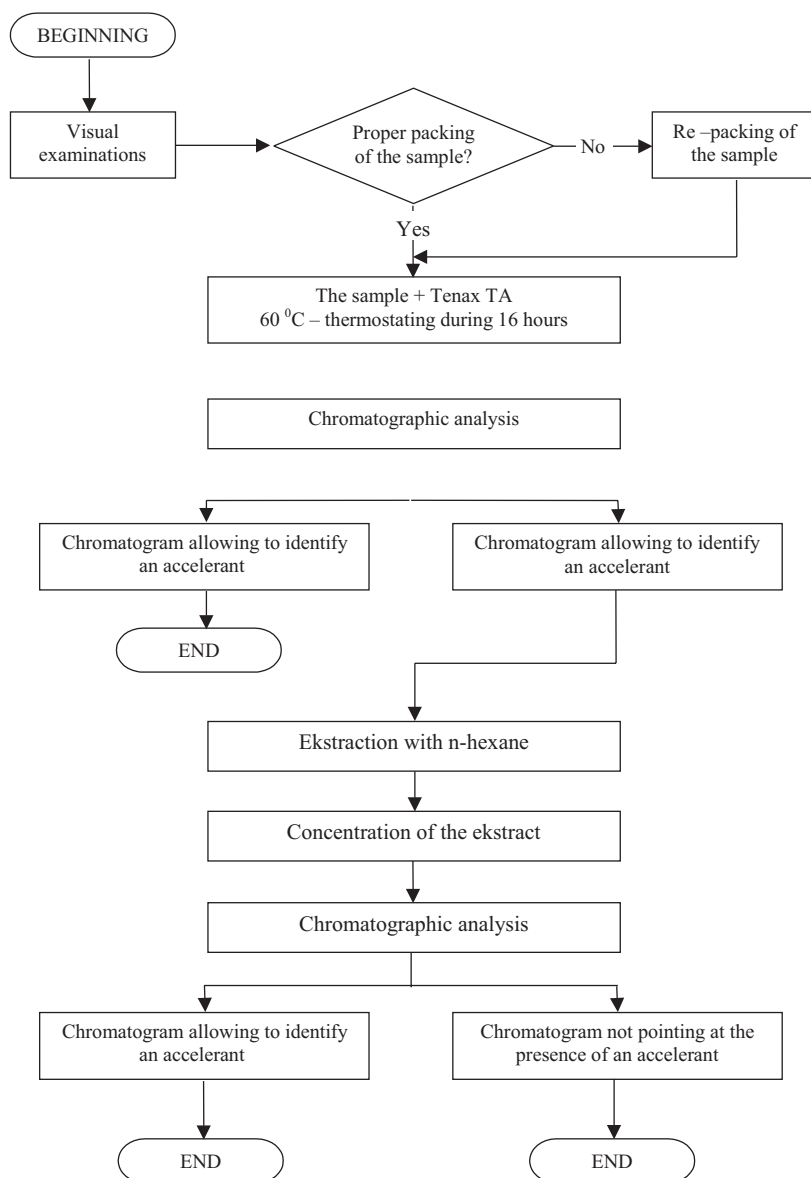


Fig. 5. The procedure of an analysis of samples collected from the sit of fire towards the detection and identification of organic accelerants.

traction of the investigated sample is carried out. The obtained extract is introduced onto the column of the chromatograph through an injector heated to 300°C. The chromatogram is compared to standard chromatograms, identifying the inflammable substance in this way. If this stage of the analysis also gives a negative result, it is stated that no traces of accelerants were found in the investigated sample.

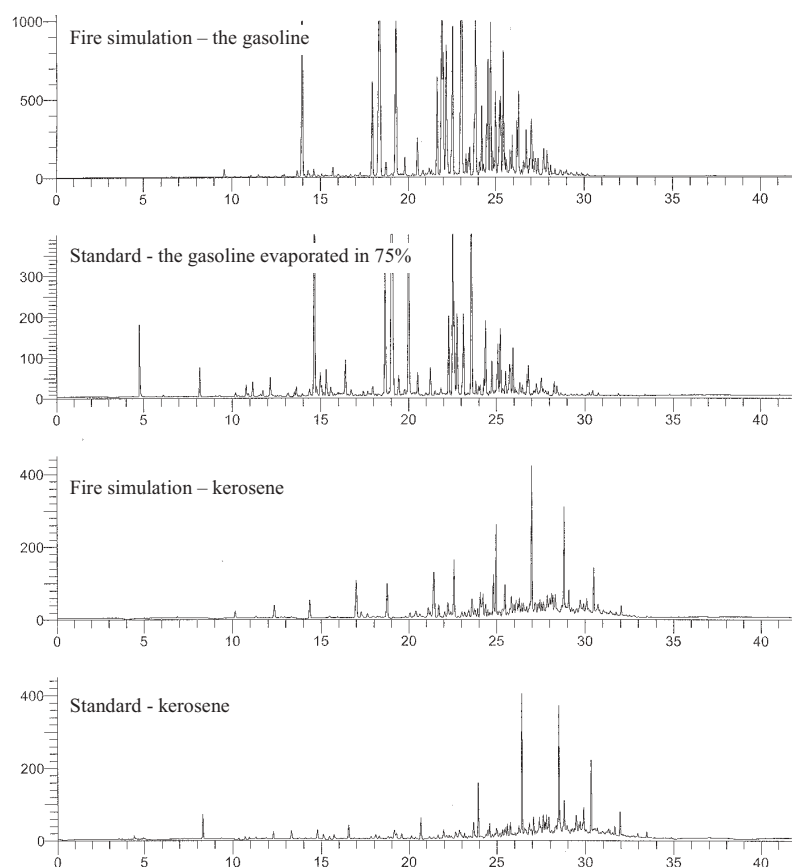


Fig. 6. Verification of the effectiveness of the analytical procedure. The first and third chromatograms were obtained analysing remains of materials ignited by means of gasoline and motor oil, respectively. The second and fourth chromatograms are reference ones of gasoline and motor oil, respectively.

The elaborated procedure was verified by using it for examinations of fire debris of selected materials (fabrics, woods, plastics, furniture plates), burned using a defined inflammable agent. Examples of chromatograms obtained as a result of analysis of these samples and suitable standard samples are shown in Figure 6.

SUMMARY

Optimised conditions of analysis of accelerants make possible their detection and identification in material secured at the site of a fire. Thanks to a suitable temperature programme for chromatographic analysis, one can obtain readable chromatograms of inflammable compounds belonging to each of the ASTM classes, and the appropriate temperature of adsorption ensures high efficiency of their recovery from the matrix. Selecting hermetic containers that do not release impurities for thermostating of samples ensures that obtained results are reliable. The elaborated procedure is characterised by a simple method of preparation of samples that does not require expensive reagents. By limiting the number of operations on the examined sample, the probability of its contamination was decreased.

The presented analytic procedure is currently used at the Institute of Forensic Research, Cracow, for examination of real samples originating from sites of fire.

References:

1. Bertsch W., Ren Q., Contemporary sample preparation methods for the detection of ignitable liquids in suspect arson cases, *Forensic Science Review* 1999, vol. 11, pp. 141–155.
2. Bertsch W., Analysis of accelerants in fire debris – data interpretation, *Forensic Science Review* 1997, vol. 9, pp. 2–16.
3. Borusiewicz R., Fire debris analysis – a survey of techniques used for accelerants isolation and concentration, *Problems of Forensic Sciences* 2002, vol. 50, pp. 44–63.
4. Dehaan J. D., Bonarrius K., Pyrolysis product of structure fires, *Journal of the Forensic Science Society* 1998, vol. 28, pp. 299–309.
5. Forensic science, Handbook of analytical separations, Bogusz M. J. [ed.], Elsevier Science B. V., Amsterdam 2000.
6. 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.
7. Kędzierski W., Banaś R., Betlejowski M. [et al.], Technika kryminalistyczna, t. 3, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Policji, Szczytno 1993.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Ren Q., Bertsch W., Sample preparation for the analysis of water soluble accelerants in fire debris, *Canadian Society of Forensic Science Journal* 2000, vol. 33, pp. 7–12.
12. 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.

Procedures:

13. Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by dynamic headspace concentration. ASTM E-1413-95. American Society for Testings and Materials, 1916 Race St, Philadelphia, PA.
14. 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.
15. Users guide for prepacked sample tubes, Supelco, Supelco Park Bellefonte, PA 16823-0048, USA.

ZASTOSOWANIE ANALIZY FAZY NADPOWIERZCHNIOWEJ Z ADSORPCJĄ PASYWNĄ DO CHROMATOGRAFICZNEGO WYKRYWANIA I IDENTYFIKACJI ŚRODKÓW ŁATWOPALNYCH W UKŁADZIE ATD-GC-FID

Rafał BORUSIEWICZ, Janina ZIĘBA-PALUS, Grzegorz ZADORA

WPROWADZENIE

Podpalenie jest obecnie jednym z częściej popełnianych przestępstw [12]. Jego motywy mogą być różne – najczęściej wymienianymi w literaturze są: chęć zemsty, próba zniszczenia dowodów i zatarcia śladów przestępstwa oraz próba wyłudzenia odszkodowania [3].

W przypadku, kiedy istnieją przesłanki świadczące o tym, że pożar mógł zostać celowo wzniesiony, miejsce pożaru i pobrane z niego próbki poddaje się kompleksowym badaniom, w tym analizie na obecność środków łatwopalnych [10]. Informacja o tym, czy w próbkach pobranych z miejsca pożaru znajdują się ślady środka łatwopalnego i jakiego rodzaju był to środek, ma istotne znaczenie dla ustalenia przyczyn pożaru, odtworzenia jego przebiegu i identyfikacji sprawcy.

Wykrycie i identyfikacja śladowych ilości środka podpalającego w pozostałościach po pożarze jest jednak zagadnieniem złożonym. Trudności wynikają z faktu, że w sprzedaży dostępnych jest wiele różnych środków łatwopalnych, przy czym ogromna większość z nich jest mieszaninami wielu związków o różnych właściwościach fizykochemicznych [2]. W warunkach typowych dla pożaru związki te odparowują w różnym stopniu, a niektóre z nich ulegają rozkładowi termicznemu. Pirolizie ulegać mogą również inne materiały obecne na miejscu pożaru, czego efektem jest obecność w próbce licznych interferentów [5, 9]. Dodatkowym problemem jest fakt, że próbki często zawierają jedynie ślady użytego środka podpalającego.

Procedura przygotowania próbki powinna zatem umożliwiać zażęcenie analitów i oddzielenie ich od matrycy, a zastosowana metoda analityczna musi pozwalać na identyfikację śladowych ilości wieloskładnikowych mieszanin.

Wymagania stawiane metodzie analizy próbek pobranych z pogorzeliiska w dużej mierze spełnia, zastosowana w prezentowanych badaniach, analiza fazy nadpowierzchniowej z pasywną adsorpcją analitów na porowatym polimerze Tenax TA z późniejszą termodesorpcją i analizą chromatograficzną [4].

Celem badań było opracowanie procedury analizy próbek materiałów pochodzących z miejsca pożaru.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Aparatura

W badaniach wykorzystano sprzęt firmy Perkin Elmer:

- chromatograf gazowy AutoSystem XL wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. flame ionization detector – FID) oraz kolumnę kapilarną Elite 1 o średnicy wewnętrznej 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 1 μm i długości 30 m;
- automatyczny desorber termiczny (ang. automated thermal desorber – ATD) TurboMatrix z modulem umożliwiającym ogniskowanie analitów na „zimnej pułapce” i zestawem odpowiednich rurek ze stali nierdzewnej zawierających złożo adsorbentu Tenax TA (politlenek 2,6-difenylo- -fenylenowy).

Jako gazu nośnego używano helu, regulując jego ciśnienie tak, by uzyskać następujące wartości przepływów: desorpcja – 30 cm^3 , przepływ gazu rozcieńczającego gaz nośny po termodesorpcji z „zimnej pułapki” (ang. outlet split) – 30 cm^3 , przepływ gazu rozcieńczającego gaz nośny po termodesorpcji ze złoża adsorbentu (ang. inlet split) – 7,8 cm^3 . Temperatura linii transferowej wynosiła 250°C, a temperatura detektora 300°C.

Odczynniki

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki:

- etanol (Polmos Kraków);
- n-heksan (pro analisi, Merck KgaA, Darmstadt, Niemcy);
- metanol (cz.d.a., Lachema a.s., Neratovice, Czechy);
- 2-propanol (cz., Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, Plock);
- propanon (cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice);
- metylobenzen (cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice).

Łatwopalne płyny wykorzystane do badań zakupiono w lokalnych sklepach z artykułami chemicznymi.

WYNIKI I DYSKUSJA

Badania optymalizacyjne

Opracowanie procedury analitycznej wymagało przeprowadzenia szeregu badań, których celem była optymalizacja parametrów analizy i sprawdzenie wpływu różnego rodzaju czynników na możliwość wykrycia i identyfikacji środków łatwopalnych.

Próbki z pogorzelniska są najczęściej pobierane i dostarczane do laboratorium w słojach typu twist [7]. W niektórych ośrodkach badawczych w analizie tego typu próbek używa się jednak metalowych puszek [1, 6, 8, 10, 11].

Badaniami objęto zatem słoje typu „twist” o pojemności 750 cm^3 i puszki stalowe, ocynkowane, z wciskany wieczkiem, o pojemności 1000 cm^3 . Porównano te dwa rodzaje pojemników pod względem szczelności, czystości w podwyższonych temperaturach i właściwości użytkowych. Przed przystąpieniem do badań pojemniki oczyszczono – słoje przez dokładne wymycie i godzinne suszenie w temperaturze 100°C, a puszki przez godzinne wygrzewanie w piecu muflowym w temperaturze ok. 500°C.

Aby sprawdzić, czy badane pojemniki są czyste i nie uwalniają w trakcie analizy potencjalnych interferentów, do badanych pojemników oraz pojemników kontrolnych włożono rurki z adsorbentem, po czym umieszczono je w termostacie i wygrzewano w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Jako pojemników kontrolnych użyto czystych kolb Erlenmayera ze szlifem i dopasowanymi korkami.

Badanie szczelności przeprowadzono w podobny sposób, przy czym w termostacie oprócz pojemników umieszczono również zlewkę z bibułą, którą nasączono 200 l benzyny bezołowiowej, 98 oktanowej, wyprodukowanej przez Orlen Płock. Rurki z adsorbentem poddawano termodesorpcji i analizie chromatograficznej. Każde doświadczenie powtarzano trzykrotnie.

Uzyskane wyniki wykazały, że szczelność i czystość analizowanych pojemników są zblżone. Ze względu na to, że słoje są łatwiejsze do oczyszczenia przed użyciem i łatwiej dostępne, zdecydowano się na ich wykorzystanie w dalszych badaniach. Słoje szklane są ponadto odporne na korozję, dzięki czemu mogą służyć do długotrwałego przechowywania próbek.

Optymalizacja programu temperaturowego analizy chromatograficznej umożliwia uzyskanie odpowiedniej rozdzielczości pików, dzięki czemu otrzymany chromatogram jest czytelny, a analizowana mieszanina możliwa do identyfikacji.

Aby możliwa była identyfikacja wszystkich potencjalnych środków zapalających, w procesie optymalizacji użyto roztworu testowego będącego mieszaniną środków łatwopalnych zakupionych w lokalnych sklepach z artykułami chemicznymi i reprezentujących każdą z sześciu grup ujmowanych w normach ASTM (American Society for Testing and Materials) [13, 14]. Środki wykorzystane do sporządzenia tej mieszaniny wyszczególniono w tabeli I.

Bezpośrednio na złożu adsorbentu wprowadzano po 2 l roztworu testowego, rurkę umieszczano w podajniku termodesorbera i poddawano analizie. Proces optymalizacji rozpoczęto od prostego programu, który później modyfikowano na podstawie analizy otrzymywanych chromatogramów, dążąc do uzyskania zadowalającej rozdzielczości związków wszystkich klas, przy czasie analizy nie przekraczającym 45 min. Stosowane kolejno programy temperaturowe przedstawiają się następująco:

- program 1 – temperatura początkowa 30°C, ogrzewanie do 260°C z gradientem 5°C/min;
- program 2 – temperatura początkowa 35°C, ogrzewanie do 140°C z gradientem 5°C/min, ogrzewanie do 260°C z gradientem 10°C/min. Temperatura końcowa utrzymywana przez 10 min;
- program 3 – temperatura początkowa 35°C, ogrzewanie do 120°C z gradientem 3°C/min, ogrzewanie do 260°C z gradientem 10°C/min. Temperatura końcowa utrzymywana przez 5 min;
- program 4 – temperatura początkowa 28°C, ogrzewanie do 120°C z gradientem 5°C/min, ogrzewanie do 260°C z gradientem 10°C/min. Temperatura końcowa utrzymywana przez 7 min;
- program 5 – temperatura początkowa 31°C utrzymywana przez 3 min, ogrzewanie do 120°C z gradientem 5°C/min, ogrzewanie do 260°C z gradientem 10°C/min. Temperatura końcowa utrzymywana przez 7,5 min.

Efekty zastosowania opisanych programów do analizy roztworu testowego przedstawia rycina 1. Za optymalny uznano program temperaturowy 5 i wykorzystywano go w dalszych badaniach.

Zwykle w analizie z wykorzystaniem adsorpcji i termodesorpcji analitów procesy termodesorpcji i oczyszczania (kondycjonowania) adsorbentu są dwoma oddzielnymi etapami analizy [15]. Aby skrócić czas i uprościć procedurę analityczną, postanowiono zastosować taki czas i temperaturę termodesorpcji, by dodatkowe kondycjonowanie adsorbentu nie było konieczne. Zgodnie z zaleceniami producenta, maksymalna dopuszczalna temperatura dla Tenaxu TA wynosi 350°C [15]. Zastosowany czas termodesorpcji powinien zapewnić odpowiednie oczyszczenie adsorbentu, a jednocześnie nie powinien być zbyt długi, by niepotrzebnie nie narażać go na działanie wysokiej temperatury i nie wydłużać czasu trwania analizy. W badaniach stosowano temperaturę 325°C i czas równy 20 min. Dla tych warunków sprawdzono efektywność oczyszczania adsorbentu. W tym celu rurki wykorzystane do analizy próbki zawierającej benzynę poddano powtórnej analizie by sprawdzić, czy ślady próbki nie pozostają na adsorbencie. Uzyskane wyniki (rycina 2) wykazały, że zastosowany czas termodesorpcji wystarcza do odpowiedniego oczyszczenia adsorbentu. Dzięki temu, po zakończeniu analizy, rurka z adsorbentem bez dodatkowego przygotowania może być wykorzystana w analizie kolejnej próbki.

Konieczność optymalizacji temperatury adsorpcji analizowanych związków wynika z faktu, że stosowany adsorbent wykazuje różne powinowactwo do różnego rodzaju analitów. Powinowactwo Tenaxu TA do związków o różnej lotności i polarności zbadano eksperymentalnie. W tym celu mieszaninę związków teoretycznie słabo adsorbujących się na polimerze Tenax TA (metanol, etanol, propanon, 2-propanol) i związków adsorbujących się dobrze (n-hexan, metylobenzen) sporządzoną w stosunku objętościowym odpowiednio 1:3:5:1:3:5 nanoszono bezpośrednio na złożę adsorbentu i poddawano go analizie. Tę samą mieszaninę nanoszono na bibułę filtracyjną umieszczoną w słoikach, do których wkładano następnie rurkę z adsorbentem i przeprowadzano pasywną adsorpcję w temperaturze 75°C.

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz obliczono względną efektywność pasywnej adsorpcji analitów, odnosząc wyniki z adsorpcji do wartości sygnałów otrzymanych z bezpośredniego wprowadzenia roztworu na złożę adsorbentu. Wyniki doświadczenia (tabela II) są dowodem na to, że Tenax TA wiąże różne związki z różną efektywnością – najefektywniej związki wysokowrzące, niepolarne. Aby móc zateżać związki należące do różnych klas, należy optymalizować temperaturę adsorpcji. Zamieszczone w tabeli II wyniki odnoszą się tylko do określonego czasu i temperatury adsorpcji oraz do mieszaniny o określonym składzie.

Węglowodory niepolarne o wysokich temperaturach wrzenia mogą wypierać węglowodory bardziej lotne i związki o większej polarności z miejsc aktywnych adsorbentu. Dzieje się tak, gdy stosuje się zbyt wysoką temperaturę termostatowania lub gdy czas termostatowania jest zbyt długi. Jeśli temperatura jest zbyt niska, związki wysokowrzące nie przechodzą do fazy nadpowierzchniowej i nie są adsorbowane. Ze względów praktycznych czas termostatowania przyjęto za stały (próbki zostawia się w termostacie na noc, tj. na 16 godzin) i przy tym czasie optymalizowano temperaturę.

W badaniach wykorzystano mieszaninę metanolu, etanolu, propanonu, 2-propanolu, oleju napędowego i metylobenzenu (rozpuszczalnik) w stosunku objętościowym 1:1:1:1:4:2. Przeprowadzono jej adsorpcję w temperaturach 25°C, 60°C, 90°C i 120°C. Po przeprowadzeniu analizy otrzymanych wyników (rycina 3) stwierdzono, iż optymalna jest temperatura 60°C.

Chociaż ciężkie oleje, np. oleje silnikowe, nie są zaliczane w normach ASTM do środków podpalających [13, 14], przeprowadzone próby (badania własne) wykazały, że mogą być one z powodzeniem wykorzystane do tego celu. Z tego względu zachodzi konieczność uwzględnienia ich w procesie analizy. Próby zastosowania metody analizy fazy nadpowierzchniowej z adsorpcją pasywną zakończyły się niepowodzeniem – nawet przy temperaturze adsorpcji podniesionej do 120°C związki z tej grupy nie przechodzą do fazy nadpowierzchniowej dostatecznie efektywnie, co ilustruje przykładowy chromatogram na rycinie 4. Do analizy próbek zawierających związki o wysokich temperaturach wrzenia zastosowano zatem ekstrakcję rozpuszczalnikową. Uzyskany ekstrakt analizowano chromatograficznie, a identyfikacji dokonywano przez porównanie uzyskanego chromatogramu z chromatogramami wzorcowymi. Tym sposobem uzyskano wyniki pozwalające na identyfikację olejów.

Procedura analityczna

Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń opracowano procedurę analizy próbek pochodzących z miejsca pożaru (rycina 5). Przedstawia się ona następująco: do słoja typu twist zawierającego analizowaną próbkę, wkłada się rurkę z adsorbentem, słoję zamyka, pakuje dodatkowo w szczelny worek z nylonu i umieszcza w termostacie. W podwyższonej temperaturze (60°C) prężność par związków organicznych zwiększa się, ich cząsteczki dyfundują w głąb złoża adsorbentu i są wiązane. Po upływie czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi stężeń analitów rurkę wyjmuje się z pojemnika i umieszcza w podajniku termodesorbiera, gdzie:

- złożo adsorbentu jest osuszane przez pięciominutowe przepłukiwanie helem w temperaturze pokojowej;
- rurka z adsorbentem jest wygrzewana w temperaturze 325°C przez 20 min – anality ulegają termodesorpcji i są przenoszone przez gaz nośny do „zimnej pułapki”, którą jest wypełniona niewielką ilością adsorbentu Tenax TA i chłodzona do temperatury –30°C rurka kwarcowa;
- zimna pułapka jest szybko (w ciągu kilkunastu sekund) ogrzewana do temperatury 325°C;
- związki zostają uwolnione i w postaci jednego zwartej segmentu są przenoszone przez ogrzewaną do 200°C linię transferową do chromatografu, gdzie ulegają rozdzielaniu;
- środek łatwopalny obecny w próbce jest identyfikowany na podstawie porównania otrzymanego chromatogramu ze zgromadzonymi w bibliotece chromatogramami wzorcowymi.

Jeśli tak przeprowadzona analiza nie pozwala na identyfikację środka łatwopalnego, lecz uzyskany chromatogram wskazuje na to, że w próbce mogą być obecne związki organiczne o wysokich temperaturach wrzenia, badaną próbkę poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Uzyskany ekstrakt wprowadza się na kolumnę chromatografu przez ogrzewany do temperatury 300°C dozownik. Chromatogram porównuje się z chromatogramami wzorcowymi, identyfikując w ten sposób środek łatwopalny. Jeśli ten etap analizy również da wynik ujemny, stwierdza się, że w badanej próbce nie wykryto śladów środków podpalających.

Opracowaną procedurę zweryfikowano, używając jej do badania pozostałości po spalaniu wybranych materiałów (tkanin, drewna, tworzyw sztucznych, płyt meblowych) podpalonych przy użyciu określonego środka łatwopalnego.

Przykładowe chromatogramy otrzymane w wyniku analizy tych próbek i odpowiednich próbek wzorcowych przedstawia rycina 6.

POSUMOWANIE

Zoptymalizowane warunki analizy środków łatwopalnych umożliwiają ich wykrycie i identyfikację w materiale zabezpieczonym na miejscu pożaru. Dzięki odpowiedniemu programowi temperaturowemu analizy chromatograficznej uzyskuje się czytelne chromatogramy dla substancji łatwopalnych należących do każdej z klas ASTM, a właściwa temperatura adsorpcji zapewnia wysoką efektywność ich odzysku z matrycy. Dobór szczelnych i nie uwalniających zanieczyszczeń pojemników do termostatowania próbek zapewnia rzetelność i wiarygodność uzyskiwanych wyników. Opracowaną procedurę cechuje prosty i nie wymagający użycia kosztownych odczynników sposób przygotowania próbek do analizy. Dzięki ograniczeniu liczby operacji, jakim poddawana jest badana próbka, zmniejsza się prawdopodobieństwo jej zanieczyszczenia.

Przedstawiona procedura analityczna jest obecnie wykorzystywana w krakowskim Instytucie Ekspertyz Sądowych do badań rzeczywistych próbek pochodzących z pogorzeliisk.