

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26021203

基于HS-SPME/GC-MS的燃气爆炸现场常见载体中痕量加臭剂检测

韩冬¹, 张冠男², 刘占芳², 孙振文^{2*}, 刘耀^{1,2*}

(1. 中国人民公安大学 侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部鉴定中心, 北京 100038)

摘要: 建立了燃气爆炸现场常见载体中痕量加臭剂的顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱(HS-SPME/GC-MS)分析方法, 系统研究了燃气爆炸现场复杂基质中的背景干扰效应。结果显示, 四氢噻吩(THT)、甲硫醚(DMS)及乙硫醇(EM)的线性关系良好($r^2 > 0.99$), 检出限为0.05~37.59 ng/g, 加标回收率为87.3%~115%, 日内及日间相对标准偏差(RSD, $n=3$)分别为4.4%~8.3%和4.2%~8.9%。采用质量比为1~200的梯度加标法构建干扰体系, 建立了信号响应值随干扰物浓度变化的一阶指数衰减模型($r^2 \geq 0.93$), 揭示了基质干扰下的信号抑制规律。结果表明, 信号抑制的主导机制为涂层位点的竞争吸附, 抑制强度呈现显著选择性: 萘>甲苯>正十五烷; 加臭剂的抗掩盖能力排序为: THT>DMS>EM。基质影响方面, 棉纤维表现出最佳的抗干扰能力, 而土壤的基质抑制效应最为显著。全尺寸模拟爆炸实验进一步证实, 土壤与海绵凭借其微孔结构的物理包裹作用, 在爆炸2 h后仍能检出THT。该文首次量化了常见基质的抗性边界条件, 为燃气爆炸案事件调查及现场物证鉴定提供了科学依据与采样策略建议。

关键词: 燃气加臭剂; 基质效应; HS-SPME/GC-MS; 模拟爆炸实验

中图分类号: O657.7; D919.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)06-0001-08

Detection of Trace Odorants in Common Carriers at Gas Explosion Sites Based on HS-SPME/GC-MS

HAN Dong¹, ZHANG Guan-nan², LIU Zhan-fang², SUN Zhen-wen^{2*}, LIU Yao^{1,2*}

(1. College of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: A headspace-solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) method was developed for the analysis of trace odorants in common substrates collected from gas explosion sites. The background interference effects within complex matrices were systematically investigated. The method exhibited excellent linearity ($r^2 > 0.99$) for tetrahydrothiophene (THT), dimethyl sulfide (DMS), and ethyl mercaptan (EM), with limits of detection ranged of 0.05–37.59 ng/g. The spiked recoveries ranged from 87.3% to 115%. The intra-day and inter-day relative standard deviations (RSDs, $n=3$) were 4.4%–8.3% and 4.2%–8.9%, respectively. An interference system was constructed using gradient spiking at mass ratios of 1–200, and a first-order exponential decay model ($r^2 \geq 0.93$) was established to describe the relationship between signal response and interferent concentration, revealing the signal suppression pattern under matrix interference. Results indicated that competitive adsorption at the fiber coating sites was the dominant mechanism for signal suppression, showing a distinct selectivity order: naphthalene>toluene>n-pentadecane. Among the target odorants, the resistance to masking followed the order: THT>DMS>EM. Regarding matrix effects, cotton fibers demonstrated the highest resistance to interference, while soil exhibited the most pronounced suppression. Full-scale simulated explosion experiments further confirmed that soil and sponge, owing to the physical encapsulation within their microporous structures, could retain detectable THT for up to two hours post-explosion. This study quantifies the interference resistance thresholds of common matrices for the first time, providing a scientific foundation and strategic

收稿日期: 2026-02-12; 修回日期: 2026-04-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3304103)

* 通讯作者: 孙振文, 博士, 副研究员, 研究方向: 微量物证检验, E-mail: skbuffon@163.com
刘耀, 研究员, 研究方向: 毒物毒品分析, E-mail: liuyao1123@aliyun.com

sampling recommendations for gas explosion investigations and forensic evidence identification.

Key words: gas odorants; matrix effect; HS-SPME/GC-MS; simulated explosion experiment

随着全球清洁能源比例的持续上升,天然气及液化石油气在民用与工业领域的应用日益广泛,随之而来的燃气爆炸案事件频发,其中部分案事件经调查证实为人为故意引发的恶性刑事案件,给人民生命财产安全和社会稳定带来严峻挑战^[1-2]。在燃气爆炸案事件调查过程中,爆炸现场的物证鉴定是区分案事件性质(意外泄漏或人为故意)的核心环节。然而,燃气主要成分(如甲烷、丙烷等)因具有极高的挥发性,在爆炸瞬时高温及后续开放环境下极易扩散耗尽,难以检出^[3],给案件定性带来极大困难。相比之下,燃气中添加的特征加臭剂具有相对稳定的物理化学性质且易被载体吸附留存,其检出不仅是判定燃气泄漏的直接证据,更是案事件定性、还原作案过程的重要依据。

目前,燃气加臭剂主要分为含硫加臭剂与无硫加臭剂两大类。含硫加臭剂的应用更加广泛,根据官能团的不同,可进一步细分为有机硫化物(如四氢噻吩, THT)、硫醇类(如叔丁硫醇, TBM; 乙硫醇, EM)及硫醚类(如甲硫醚, DMS)^[4]。其中, THT 是我国天然气管网中最常用的加臭组分^[5]。无硫加臭剂则是近年来为了环保而研发的新型替代品,但受限于嗅觉特征和化学稳定性,目前应用范围有限^[6]。

在燃气加臭剂检测方面,目前国内外研究多聚焦于预防燃气泄漏和环境评价。现场快检方法主要以电化学传感器、光学传感器为主^[7-10];实验室定性分析以气相色谱(GC)及其联用技术为主^[11-13]。然而,上述方法在面对爆炸现场复杂检材时,存在假阳性率高、痕量组分易漏检等局限^[14]。这主要是由于在爆炸现场的极端环境下,建筑材料、纺织品及塑料制品等高分子材料经不完全燃烧产生大量热解产物,如挥发性有机物(VOCs)、多环芳烃(PAHs)及长链烷烃等,可通过物理包裹、竞争吸附等作用产生严重的“基质掩盖效应”,从而影响加臭剂的检出^[13-15]。

为解决上述问题,本文在前期对载体吸附/解吸特性评估的基础上^[16],进一步深入探究背景干扰物的影响机理。以 THT、EM 及 DMS 3 种常用加臭剂为目标分析物,建立了顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱(HS-SPME/GC-MS)检测方法^[16-17];选取土壤、聚氨酯海绵和棉纤维 3 种爆炸现场最常见且吸附性能较强的典型基质作为研究对象^[16,18-20],甲苯、萘和正十五烷作为典型模拟干扰物,其中,甲苯代表高挥发性 VOCs,萘代表半挥发性 PAHs,正十五烷代表聚合物降解产物^[21-22]。通过构建一阶指数衰减模型,定量评价不同背景组分的抑制强度并分析其抑制机理,旨在为燃气爆炸现场调查人员提供更具价值的采样策略,确保在复杂背景干扰下实现爆炸特征目标组分的精准识别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱仪:QP2020型,日本岛津公司。大体积顶空采样仪:BF-1112型,北京八方世纪科技有限公司。SPME纤维头:CAR/PDMS(85 μm)型、PDMS(100 μm)型、DVB/PDMS(65 μm)型,美国 Supelco 公司。

甲醇:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司。THT、DMS:纯度≥99.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。EM、甲苯、正十五烷:纯度≥99.0%,国药集团化学试剂有限公司。萘:纯度≥99.6%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 大体积顶空采样仪 土壤样品在 80 °C 下加热平衡 20 min;聚氨酯海绵及棉纤维样品在 60 °C 下加热平衡 15 min。

1.2.2 气相色谱-质谱条件 色谱条件:进样口温度 240 °C;衬管类型为 SPME 专用衬管;进样方式为分流进样,分流比 5:1。色谱柱采用 DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技有限公司);载气流速 1.22 mL/min。程序升温:初始温度 40 °C,保持 1 min;以 15 °C/min 升温至 60 °C;随后以 30 °C/min 升温至 200 °C。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;扫描模式为全扫描(SCAN);溶剂延迟时间 0.5 min。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制 分别量取THT、DMS、EM、正十五烷及甲苯标准品各10.0 μL , 溶于10 mL甲醇中, 分别配制成质量浓度为1.0 mg/mL的标准储备液。对于固体干扰物萘, 准确称取10.0 mg标准品, 用甲醇定容至10 mL, 配制成1.0 mg/mL的标准储备液。

采用逐级稀释法配制各组分的系列标准工作溶液。分别移取1.0 mL标准储备液至10 mL容量瓶中, 用甲醇定容, 得到质量浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。按照上述方法, 依次使用甲醇稀释配制成质量浓度分别为10 $\mu\text{g/mL}$ 和1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列梯度溶液。

为防止含硫化合物的挥发与氧化, 所有配制好的储备液及工作溶液均转移至棕色样品瓶中密封, 置于4 $^{\circ}\text{C}$ 恒温冰箱内冷藏保存。实验所需的低浓度加标液均在实验前现用现配。

1.3.2 样品前处理 样品准备参照前期研究方法并略作调整^[16]。土壤样品经净化和研磨后, 筛取40~100目粒径组分, 并在105 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱内干燥2 h, 质量约50.00 g。对于多孔类样品, 聚氨酯海绵制备成半径1.90 cm、高2.50 cm的圆柱单元, 质量约0.65 g; 棉纤维布料采用厚度为0.150 mm \pm 0.01 mm规格, 质量约1.33 g。

1.3.3 基质干扰实验 为考察复杂火场环境背景对检材中痕量加臭剂检测的影响, 选取爆炸现场代表性的挥发性有机物甲苯(代表装修涂料、溶剂背景)、多环芳烃萘(代表有机物不完全燃烧背景)以及长链烷烃正十五烷(代表高分子聚合物的热降解产物)。

实验选取土壤、聚氨酯海绵、棉纤维为基质, 固定目标加臭剂的添加量: THT添加量为100 ng(滴加10 $\mu\text{g/mL}$, 标液10 μL), DMS与EM添加量均为1 000 ng(各滴加100 $\mu\text{g/mL}$, 标液10 μL)。干扰物(甲苯、萘、正十五烷)的添加量按照其与加臭剂的质量比, 共设定6个质量比梯度: 0、1、10、50、100、200。

取预处理后的载体样品置于50 mL烧杯中。首先向载体中心位置依次滴加固定量的加臭剂标准溶液及对应梯度的干扰物标准溶液。滴加完成后, 立即使用封口膜(Parafilm M Laboratory Film)密封, 置于大体积顶空采样仪中, 在优化条件下进行萃取分析。

每个干扰水平下平行测定3次, 取峰面积平均值。以不加干扰物的对照组响应值为基准, 计算不同干扰水平下的相对回收率, 以评估典型干扰物对检测方法的基质抑制效应及其影响规律。

1.3.4 模拟爆炸实验 依托国家级大型爆炸实验平台, 搭建全尺寸居民住宅模型, 分别开展天然气与液化石油气(LPG)的模拟爆炸实验。实验前, 向燃气中预先添加THT和DMS标准品, 使其在模拟空间的理论扩散浓度达到20~25 mg/m^3 (模拟城镇燃气终端实际浓度)^[10]。需特别说明的是, 当EM与DMS共存时, 在GC进样口易发生热化学反应, 导致原始组分的特征信号缺失; 加之EM与DMS在各类载体上的吸附-解吸动力学行为具有高度相似性^[16], 故模拟爆炸实验仅选取性质相对稳定的DMS作为低沸点含硫组分的代表。

在模拟爆炸实验过程中, 将预处理后的空白土壤、聚氨酯海绵及棉纤维布料样品分别布设于燃气泄漏点近端(厨房)与远端(客厅), 两点直线距离约10 m。持续通气30 min后, 通过电火花引爆。为还原真实的燃气爆炸案事件调查场景, 爆炸发生后, 自然冷却并静置约2 h(模拟灭火排险及现场封锁所需时间)。随后进入现场采集相关样品, 所有样品经低温密封保存后运回实验室进行检测, 以验证方法在实战环境中的适用性。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME/GC-MS方法的优化

2.1.1 萃取材料选择 萃取头的涂层材料是影响HS-SPME选择性与灵敏度的核心因素。本文选取PDMS(100 μm)、DVB/PDMS(65 μm)及CAR/PDMS(85 μm)3种涂层开展实验。

由于各组分的仪器响应特性存在差异, 为获得具有可比性的信号强度, 设定差异化加标量: 移取10 $\mu\text{g/mL}$ 的THT标准溶液10.0 μL , 100 $\mu\text{g/mL}$ 的DMS及EM标准溶液各10.0 μL , 滴加至50 mL顶空瓶中密封。在60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡并萃取5 min。如图1所示, CAR/PDMS(85 μm)萃取头对3种加臭剂的富集效率均显著优于其他两种涂层。因此, 本文选取CAR/PDMS(85 μm)萃取头进行后续实验。

2.1.2 萃取温度选择 对于聚氨酯海绵与棉纤维基质, 选取 50、60、70 °C 3 个温度条件进行考察。结果显示, 3 种加臭剂的响应值均在 60 °C 时达到最大值, 因此选择 60 °C 作为海绵与棉纤维的萃取温度。

对于土壤基质, 考察 70、80、90 °C 3 个温度。结果显示, 3 种加臭剂的响应值均在 80 °C 时达到最大值。因此, 选择 80 °C 作为土壤样品的萃取温度。实验结果如图 2 所示。

2.1.3 萃取时间选择 为优化萃取时间, 本文设置 3 个时间梯度进行考察。对于土壤基质, 萃取时间分别设置为 10、15、20 min, 由于加臭剂分子在土壤孔隙间的传质阻力较大, 响应值随时间延长而显著增加, 至 20 min 时, THT 和 DMS 的峰面积趋于稳定。因此, 选择 20 min 作为土壤样品的萃取时间。

对于聚氨酯海绵与棉纤维基质, 萃取时间设置为 5、10、15 min。由于此类基质的比表面积大, 目标组分释放迅速且传质速率快, 在 15 min 时 3 种加臭剂的响应值均已达到最大值。因此, 选择 15 min 作为聚氨酯海绵与棉纤维样品的萃取时间。实验结果如图 3 所示。

2.2 方法评价

在优化的实验条件下, 本文通过在空白土壤、聚氨酯海绵及棉纤维中加入系列梯度的标准溶液, 建立了基质匹配校正曲线 $y=ax+b$, 其中 x 代表目标物的加标浓度 (ng/g), y 代表对应色谱峰的响应值。其中, THT 的数据参考以往研究^[16]。表 1 结果表明, 3 种目标加臭剂在各自的浓度范围内均呈良好的线性关系, r^2 为 0.991~0.999。根据 3 倍信噪比, 得到检出限 (LOD) 为 0.05~37.59 ng/g, 能够满足痕量加臭剂检测的要求。

为评价方法的准确度, 在 3 种基质中进行了加标回收实验, 分别添加低、中、高 3 个水平的标准溶液, 使目标物在样品中的最终浓度接近线性范围的下限、中点和上限。由表 1 可知, 各组分的加标回收率为 87.3%~115%; 日内相对标准偏差 (RSD, $n=3$) 和日间 RSD ($n=3$) 分别为 4.4%~8.3% 和 4.2%~8.9%, 均小于 10%。表明建立的 HS-SPME/GC-MS 方法重复性良好。

2.3 基质干扰实验

2.3.1 竞争吸附模型的建立与拟合 为定量评估火场复杂基质对痕量加臭剂检测的影响, 考察了不同质量比的干扰物 (甲苯、萘、正十五烷) 对 3 种载体中 THT、DMS 及 EM 响应信号的影响。所有加臭剂组分的相对响应值 (A/A_0) 随干扰物质量比的增加均呈先急剧下降、后趋于平缓的非线性演变规律。基于该变化规律, 本研究采用一阶指数衰减模型 (First-order exponential decay model) 进行数据拟合, 拟合曲线如图 4 所示。

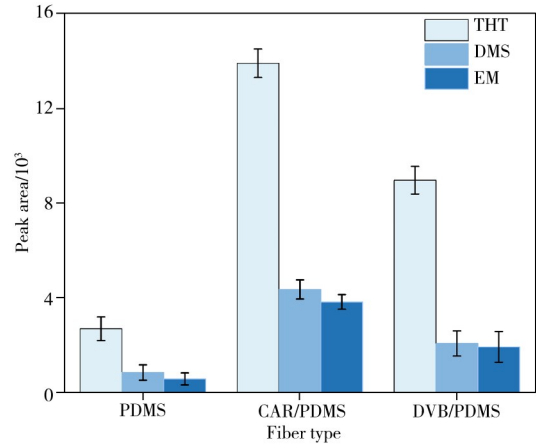


图 1 3 种 SPME 萃取头涂层的萃取效果对比图

Fig. 1 Comparison of extraction efficiencies of three SPME fiber coatings

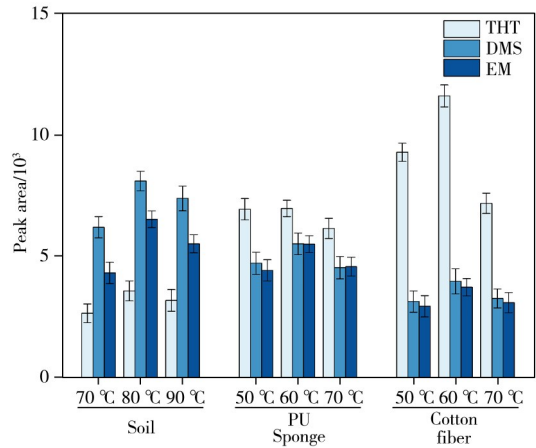


图 2 不同温度下 3 种加臭剂在不同基质中的峰面积响应值

Fig. 2 Peak area responses of three odorants in different matrices at various temperatures

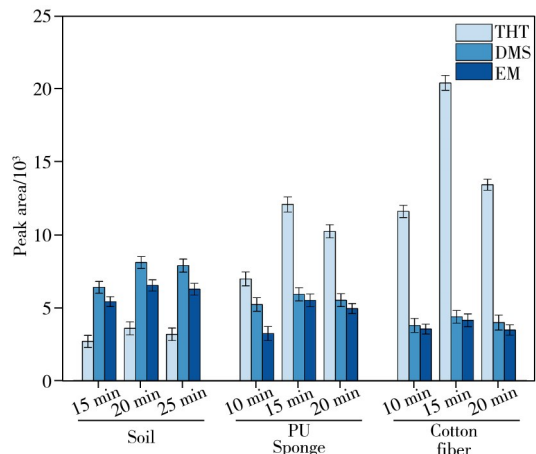


图 3 不同加热时间下 3 种加臭剂在不同基质上的峰面积响应

Fig. 3 Peak area responses of three odorants on different substrates under varying heating times

表1 不同基质中分析方法的性能评价与验证

Table 1 Analytical performance and validation of the developed method in different matrices

Odorant	Sample	Regression equation	Linear range ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2	LOD ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	Spiked recovery/%	Inter-day RSD/%	Intra-day RSD/%
THT	Soil	$y=877.44x+220.19$	0.20~10.00	0.997	0.05	96.5~113	4.4	4.9
	PU sponge	$y=34.23x+184.42$	1.53~76.92	0.996	1.07	95.3~107	5.3	4.4
	Cotton fiber	$y=264.49x+178.66$	0.90~22.62	0.999	0.45	94.0~106	5.1	5.0
DMS	Soil	$y=372.01x+395.11$	4.00~40.00	0.997	1.00	91.4~111	4.8	5.9
	PU sponge	$y=6.86x-107.49$	76.92~769.23	0.992	15.00	87.3~107	6.7	7.4
	Cotton fiber	$y=4.37x+349.06$	37.59~751.88	0.991	18.79	95.8~115	8.9	8.3
EM	Soil	$y=272.46x+303.18$	4.00~40.00	0.997	1.00	93.9~106	5.6	5.0
	PU sponge	$y=7.15x+99.71$	76.92~769.23	0.993	15.00	91.4~111	7.2	7.2
	Cotton fiber	$y=3.56x+95.04$	75.19~751.88	0.998	37.59	89.3~108	7.3	8.2

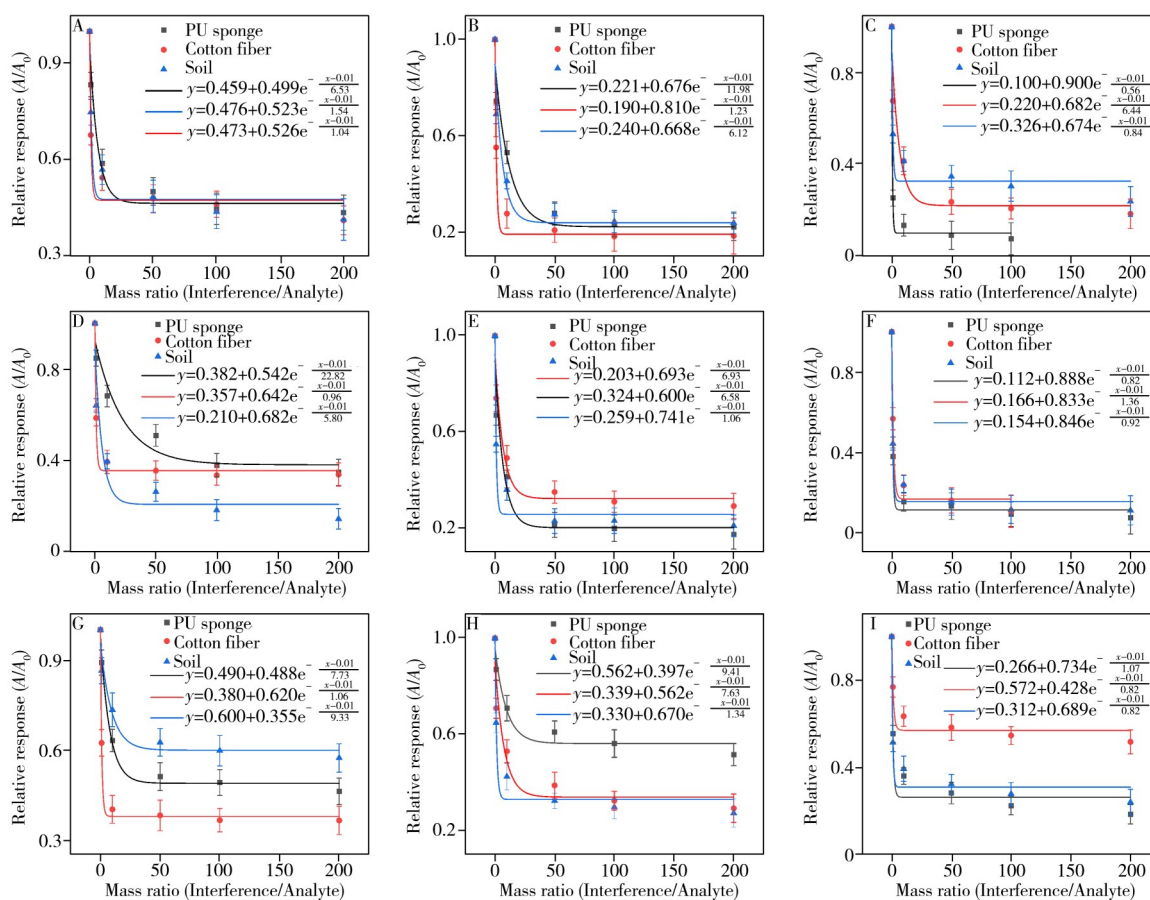


图4 典型干扰物对不同载体中痕量加臭剂响应的影响及指数衰减拟合曲线

Fig. 4 Impact of typical interference on the response of trace odorants in different matrices and the corresponding exponential decay fitting curves

A-C: THT, DMS, and EM under toluene interference; D-F: THT, DMS, and EM under naphthalene interference; G-I: THT, DMS, and EM under *n*-pentadecane interference (A-C: 分别为甲苯干扰下的THT、DMS和EM; D-F: 分别为萘干扰下的THT、DMS和EM; G-I: 分别为正十五烷干扰下的THT、DMS和EM)

模型公式如下:

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x-x_0}{t_1}} \quad (1)$$

式中 y 为加臭剂的相对响应值; y_0 为响应下限; A_1 为抑制强度; x 为干扰物与目标物的质量比; t_1 为衰减常数。

该模型能够描述信号随干扰强度增加而趋于渐进下限的演化规律, 且其参数具有明确的物理内涵。相较于参数冗余的高阶模型, 该模型在维持高拟合度的同时, 能更客观地揭示HS-SPME萃取过程中的竞争吸附机理。衰减拟合参数见表2。结果显示, 各组曲线的拟合相关系数(r^2)均优于0.93, 验证了该模型在描述干扰物竞争吸附行为方面的准确性与适用性。

表 2 典型干扰物下加臭剂抑制过程的一阶指数衰减拟合参数

Table 2 First-order exponential decay fitting parameters for odorant inhibition under typical interferences

Odorant	Interference	Matrix	y_0	A_1	t_1	r^2
THT	Toluene(Panel A)	PU sponge	0.459	0.499	6.53	0.98
		Cotton fiber	0.476	0.523	1.54	0.97
		Soil	0.473	0.526	1.04	0.97
	Naphthalene(Panel D)	PU sponge	0.382	0.542	22.82	0.96
		Cotton fiber	0.357	0.642	0.96	0.95
		Soil	0.210	0.682	5.80	0.94
	<i>n</i> -Pentadecane(Panel G)	PU sponge	0.488	0.499	13.78	0.95
		Cotton fiber	0.380	0.620	1.88	0.97
		Soil	0.598	0.395	10.04	0.94
DMS	Toluene(Panel B)	PU sponge	0.221	0.676	11.98	0.97
		Cotton fiber	0.190	0.810	1.23	0.94
		Soil	0.240	0.668	6.12	0.94
	Naphthalene(Panel E)	PU sponge	0.203	0.693	6.93	0.97
		Cotton fiber	0.324	0.600	6.58	0.94
		Soil	0.259	0.741	1.06	0.95
	<i>n</i> -Pentadecane(Panel H)	PU sponge	0.562	0.397	9.41	0.94
		Cotton fiber	0.339	0.562	7.63	0.95
		Soil	0.360	0.670	1.34	0.95
EM	Toluene(Panel C)	PU sponge	0.100	0.900	0.559	0.94
		Cotton fiber	0.220	0.682	6.44	0.95
		Soil	0.326	0.674	0.84	0.94
	Naphthalene(Panel F)	PU sponge	0.112	0.888	0.82	0.95
		Cotton fiber	0.166	0.833	1.36	0.95
		Soil	0.154	0.846	0.92	0.94
	<i>n</i> -Pentadecane(Panel I)	PU sponge	0.266	0.734	1.07	0.93
		Cotton fiber	0.572	0.428	0.82	0.95
		Soil	0.312	0.689	0.82	0.94

2.3.2 干扰抑制机理与基质效应探讨 基于一阶指数衰减拟合模型及其动力学参数(表2), 随干扰物质量比的增加, 各载体中加臭剂的相对响应值均呈初期急剧衰减、后趋于稳定的非线性变化规律。在低质量比区间(0~50), 基质抑制效应显著, 这主要归因于CAR/PDMS涂层有效吸附位点的有限性, 以及背景干扰组分在竞争分配过程中的热力学优势^[23-24]。在竞争迁移过程中, 高比例的背景干扰物分子凭借数量优势及空间位阻效应, 优先占据碳分子筛涂层的微孔活性位点, 导致加臭剂的分子吸附效率显著降低^[25]。当干扰物质量比超过100时, 响应曲线进入平台期, 表明萃取头的活性位点已被干扰组分竞争性占据, 体系达到动态吸附平衡, 信号抑制效应趋于稳定。

对比不同干扰物发现, 抑制强度顺序依次为: 萘>甲苯>正十五烷。从图4A~F可以看出, 萘在不同基质中的响应下限 y_0 普遍低于甲苯, 在多数基质中的信号几乎完全消失。这主要归因于萘兼具双苯环结构的强亲和力与适中的挥发性, 同时易在载体表面形成物理覆盖层, 产生释放阻隔效应, 从而表现出最强的综合抑制效应^[24, 26]。甲苯和正十五烷的抑制作用受组分在平衡状态下的顶空气相浓度与分子动力学行为共同影响^[26-27]。在60~80 °C的平衡条件下, 气相中甲苯的饱和蒸气压远高于正十五烷, 在占据吸附位点时更具优势^[25]。此外, 正十五烷虽与涂层的亲和力强, 但其较低的挥发性及较大的分子链长限制了空间位点置换效率, 导致其抑制效应相对较弱。

不同载体的抗干扰能力排序为: 棉纤维>海绵>土壤, 棉纤维的响应下限维持在较高水平, 其中THT组均大于0.35。分析认为, 棉纤维的表面化学性质相对单一且物理结构开放, 目标分子主要受弱范德华力束缚, 更容易脱附^[28]。土壤的抑制效应最为显著, 这主要归因于其复杂成分产生的强束缚作用和干扰组分的屏蔽效应, 二者协同作用导致目标组分的检出灵敏度大幅下降^[29-30]。

对比不同目标组分发现, THT的抗基质掩盖能力显著优于DMS与EM。由表2可知, THT的 y_0 值处于0.35~0.50区间, 而DMS和EM的 y_0 普遍低于0.20, 且在干扰物质量比超过200时易发生漏检。分析认为, 上述差异主要源于THT与CAR填料的亲和力更强, 在复杂背景中具备更强的位点竞争力, 从而确保了其在复杂基质干扰下仍具备极高的检测灵敏度。因此, THT作为燃气爆炸特征标志物具有更高的检测可靠性。

上述基质效应量化结果确立了方法的有效工作边界, 在干扰物质量比 ≤ 50 时, 3种加臭剂的相对回收率均保持在85%~110%; 在干扰物质量比达到200时, 虽呈现显著抑制效应, 但THT仍可维持35%~60%的响应下限, DMS与EM分别保留20%~56%与10%~57%的响应下限。结合各载体的解吸附动力学特征^[16], 土壤、海绵类载体能满足在燃气爆炸现场条件下的定性检出要求。

2.4 模拟燃气爆炸实验检测结果

为验证本方法在实际燃气爆炸场景中的适用性, 对模拟爆炸实验现场提取的检材进行了定性检测。实验结果见表3。

表3 模拟爆炸实验检测结果
Table 3 Examination results of simulated explosion experiments

Gas source	Sample matrix	Sampling point	THT	DMS
Natural gas	Soil	Proximal site	+	+
		Distal site	+	-
	PU sponge	Proximal site	+	+
		Distal site	+	-
	Cotton fiber	Proximal site	-	-
		Distal site	-	-
LPG	Soil	Proximal site	+	-
		Distal site	-	-
	PU sponge	Proximal site	+	-
		Distal site	+	-
	Cotton fiber	Proximal site	-	-
		Distal site	-	-

“+” indicates detected; “-” indicates not detected. The detection and identification were performed using SIM mode; “+” results met the criteria of signal-to-noise(S/N) ratio >10

模拟爆炸实验结果显示, 在天然气与液化石油气两种气源场景下, THT于土壤与聚氨酯海绵检材中均稳定检出。海绵的高孔隙率三维网络结构及土壤表面的物理吸附位点, 可为痕量加臭剂分子提供有效的物理包裹与保护, 使其在经历爆炸瞬时高温冲击及采样前2 h的自然逸散后, 仍能保持在检出限以上的浓度水平。相比之下, 棉纤维在模拟爆炸实验中均为阴性结果。这表明, 尽管基质干扰实验显示棉纤维具有最佳的抗干扰能力, 但其开放式的物理结构对加臭剂分子的束缚能力极低, 导致其极易发生扩散。综合对比, 聚氨酯海绵在吸附保留能力上显著优于土壤与棉纤维^[16], 且在极端干扰下仍能保持约40%的相对响应, 是燃气爆炸现场最理想的载体。这一发现提示勘验人员在燃气爆炸现场应优先提取存留性能更强的多孔或高比表面积载体。

根据上述实验结果, 燃气爆炸现场实际勘验过程中建议采取大体积采样策略, 并重点搜寻爆炸中心区域受瞬时高温冲击较轻、物理结构相对完整的原始载体, 以最大限度提升检出率。此外, SIM模式下的检测结果表明, 模拟爆炸实验产生的复杂次生产物并未对THT与DMS产生假阳性干扰, 进一步验证了CAR/PDMS萃取结合GC-MS技术在实际燃气爆炸现场物证检验领域具有较强的抗干扰能力与可靠性。SIM模式下的色谱图如图5所示。

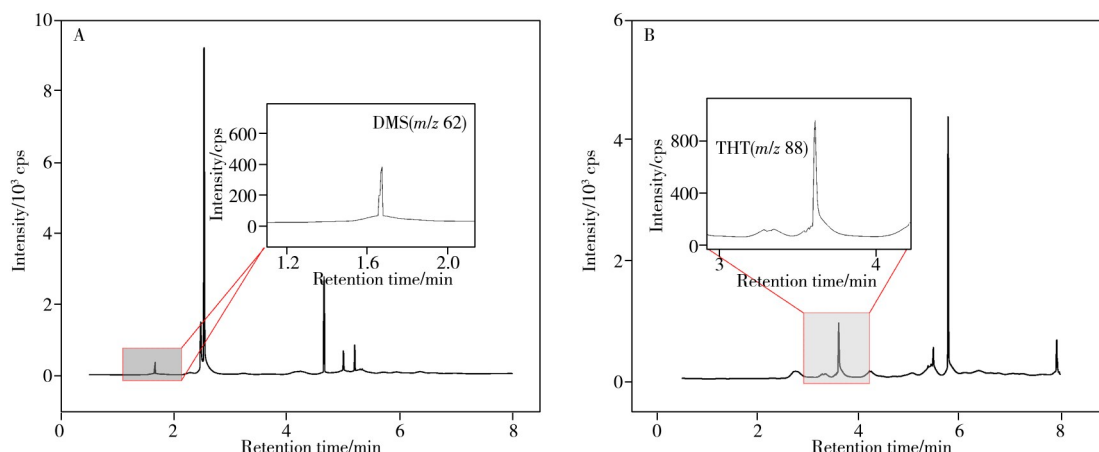


图5 燃气爆炸实验现场检材中加臭剂组分的SIM模式色谱图

Fig. 5 SIM chromatograms of odorant components in samples collected from gas explosion experiment scene

A: DMS; B: THT

3 结 论

本文建立了燃气爆炸现场常见载体中痕量加臭剂的HS-SPME/GC-MS分析方法。THT、DMS及EM 3种加臭剂在3类常见载体中的线性关系良好($r^2 \geq 0.99$),检出限均达到 ng/g 级,能满足燃气爆炸现场痕量加臭剂的检测需求。系列梯度干扰实验证明,背景组分主要通过竞争吸附机制抑制目标物的富集。在此基础上,本文利用一阶指数衰减模型($r^2 \geq 0.93$)量化了基质抗性边界,系统揭示了3类载体在复杂环境中的抗干扰能力与抑制规律。研究表明,该方法在复杂基质背景下的有效工作边界(即干扰物与加臭剂的质量比)为50,在此边界内,3种加臭剂的相对回收率保持在85%~110%之间,可实现准确定量。当质量比达到200的极端干扰条件,可视为定性检出的临界边界,此时信号受竞争吸附影响显著抑制,但THT仍能维持35%~60%的响应下限,确保了在极端复杂火场物证中检出加臭剂的可靠性。为验证该方法在真实场景下的有效性,本文开展了全尺寸模拟爆炸实验,进一步证实了土壤与海绵类基质对加臭剂组分具有极佳的留存性能。

参考文献:

- [1] Hu Q R, Zhang Q, Yuan M Q, Qian X M, Li M Z, Wu H, Shen X Y, Liang Y M. *Eng. Fail. Anal.*, **2022**, 139: 106448.
- [2] Jiang H Y, Chi M H, Hou D Y, Ding H C, Xie Z Y, Zeng X G. *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2023**, 83: 105045.
- [3] Cai P, Li M, Liu Z, Li P, Zhao Y, Zhou Y. *ACS Omega*, **2022**, 7(29): 25278–25290.
- [4] GB 50028–2006. Code for Design of City Gas Engineering. National Standards of the People's Republic of China(城镇燃气设计规范. 中华人民共和国国家标准).
- [5] Luo T L, Hou Y H, Guo Q. *City Gas*(罗天砾, 侯耀华, 郭青. 城市燃气), **2024**, (10): 1–7.
- [6] Liu L, Zhao Y W, Han Y. *Shandong Chem. Ind.*(刘伦, 赵杨文, 韩毅. 山东化工), **2023**, 52(24): 113–115.
- [7] Xiao G Q, Lai X, Ge L, He Y, Teng Y. *Rev. Sci. Instrum.*, **2025**, 96: 035104.
- [8] Galassi R, Contini C, Pucci M, Polidori R, Manca G. *Appl. Spectrosc.*, **2021**, 75(2): 168–177.
- [9] Fung S, Contreras R P, Fung A G, Gibson P, LeVasseur M K, McCartney M M, Koch D T, Chakraborty P, Chew B S, Rajapakse M Y, Chevy D A, Hicks T L, Davis C E. *J. Chromatogr. A*, **2023**, 1705: 464151.
- [10] Wang C, Liu H, Chen L, Jiang Z D, Ma L, Ge L. *Technol. Superv. Pet. Ind.*(王超, 刘宏, 陈琳, 蒋振东, 马乐, 葛亮. 石油工业技术监督), **2022**, 38(4): 37–40.
- [11] T/CI 897–2025. Technical Specification for the Identification of Odorants in Urban Fuel Gas Leakage and Explosion Scenes. Group Standards of the People's Republic of China(城镇燃气泄漏爆燃现场加臭剂鉴定技术规程. 中华人民共和国团体标准).
- [12] Chen H. *Petrochem. Technol.*(陈华. 石化技术), **2024**, 31(12): 123–126.
- [13] Cavalcante R M, de Andrade M V F, Marins R V, Oliveira L D M. *Microchem. J.*, **2010**, 96(2): 337–343.
- [14] Han Y, Xu J, Sun Z J, Du Y, Zhou W, Wei Z. *Fire Sci. Technol.*(韩芸, 许洁, 孙志娟, 杜宇, 周文, 韦臻. 消防科学与技术), **2025**, 44(12): 1759–1766.
- [15] Liu Y, Jin J, Wang Y, Li Z X, Li C L, Gao Y H, Qin Y. *Microchem. J.*, **2025**, 208: 116486.
- [16] Han D, Zhang G N, Sun Z W, Liu Y. *Forens. Chem.*, **2025**, 46: 100703.
- [17] Mgiba S S, Mhuka V, Hintsho-Mbita N C, Mketi N. *Sep. Purif. Rev.*, **2022**, 51(1): 117–129.
- [18] Yu H J, Li C C, Yan J, Ma Y Q, Zhou X Y, Yu W Q, Kan H Y, Meng Q, Xie R S, Dong P. *RSC Adv.*, **2023**, 13(6): 3505–3519.
- [19] Zhao L, Wang X H, Wu Y W, Xu Z B, Bao L Y, Xiao P, Sun C Y, Chen G J. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 524: 169069.
- [20] Bai W L, Yu H, Liu L L, Pakdel E, Tang B, Su H L, Hurren C, Liu L, Wang J F, Wang X G. *RSC Sustain.*, **2023**, 1(2): 357–367.
- [21] Tsai K C, Cheng L H, Yeh C F, Tseng T Y, Tseng T P, Huang L J, Yeh S H, Hsu H T, Lin C H, Lai C H, Brimblecombe P, Chen M J. *Fuel*, **2025**, 381: 133210.
- [22] Tang L, Hu C C, Ma Y N, Cao R D, Bai C C, Qi J Z. *Chin. J. Energ. Mater.*(唐乐, 胡辰辰, 马艺宁, 曹润铎, 白萃萃, 戚晋中. 含能材料), **2025**, 33(10): 1228–1254.
- [23] Yan Y, Shen K W, Fan W, Kang X J, Lu Q. *Langmuir*, **2024**, 40(6): 2957–2968.
- [24] Górecki T, Yu X, Pawliszyn J. *Analyst*, **1999**, 124(5): 643–649.
- [25] Baytar O, Şahin Ö, Horoz S, Kutluay S. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, 27(21): 26191–26210.
- [26] Higashikawa F S, Cayuela M L, Roig A, Silva C A, Sánchez-Monedero M A. *Chemosphere*, **2013**, 93(10): 2311–2318.
- [27] Li Z B, Ren T, Li X C, Cheng Y P, He X Q, Lin J, Qiao M, Yang X H. *Energy*, **2023**, 277: 127621.
- [28] Huang W J, Liang S T, Zhang H J, Ding X M, Wang J P. *AATCC J. Res.*, **2023**, 10(2): 89–100.
- [29] Llompart M, Li K, Fingas M. *Talanta*, **1999**, 48(2): 451–459.
- [30] Poulsen T G, Moldrup P, Yamaguchi T, Massmann J W, Hansen J A. *J. Environ. Eng.*, **1998**, 124(2): 146–155.