

# 司 法 鉴 定 技 术 规 范

SF/Z JD0203004——2018

---

## 书写墨迹中 9 种挥发性溶剂的检测 气相色谱-质谱法

Identification of nine volatile solvents in writing ink entries by GC/MS

2018-11-08 发布

2019-01-01 实施

---

中华人民共和国司法部公共法律服务管理局 发布

# 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试剂、材料和仪器 .....	1
6 检测步骤 .....	2
7 结果评价 .....	3
8 方法检出限 .....	3
9 注意事项 .....	3
附录 A（资料性附录） 9 种挥发性溶剂及内标对照品的气相色谱-质谱分析参数 .....	4
表 1 离子丰度比的最大允许相对误差 .....	3

## 前 言

本技术规范按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本技术规范由司法鉴定科学研究院提出。

本技术规范由司法部公共法律服务管理局归口。

本技术规范起草单位：司法鉴定科学研究院。

本技术规范主要起草人：孙其然、张清华、罗仪文、王雅晨、杨旭、施少培、卞新伟、奚建华。

本技术规范附录A为资料性附录。

本技术规范为首次发布。

# 书写墨迹中 9 种挥发性溶剂的检测 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本技术规范规定了应用气相色谱-质谱法检测书写墨迹中9种挥发性溶剂的试剂、材料、仪器、检测步骤、结果评价和方法检出限。9种挥发性溶剂为：1,2-丙二醇、二甘醇乙醚、乙二醇、二甘醇、丙三醇、三甘醇、硫二甘醇、苯甲醇和苯氧乙醇。

本技术规范适用于以水性墨水笔、中性墨水笔、油墨圆珠笔书写形成的墨迹中上述这9种挥发性溶剂的定性分析。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 19267.7	刑事技术微量物证的理化检验 第7部分：气相色谱-质谱法
SF/Z JD0201008-2010	文件材料鉴定规范
GA/T 242	微量物证的理化检验术语

## 3 术语和定义

GB/T 19267.7、SF/Z JD0201008-2010和GA/T 242中界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 原理

书写墨迹中的挥发性溶剂经甲醇提取后，可用气相色谱-质谱联用仪检测。经与对照品比较，以保留时间、特征碎片离子及离子丰度比进行定性分析。

## 5 试剂、材料和仪器

### 5.1 试剂

5.1.1 甲醇（色谱纯）。

5.1.2 对照品储备溶液的制备：分别称取 1,2-丙二醇、二甘醇乙醚、乙二醇、二甘醇、丙三醇、三甘醇、硫二甘醇、苯甲醇、苯氧乙醇及内标 1,3-丁二醇对照品适量（均为色谱纯），用甲醇配制成 5  $\mu\text{g/mL}$  的对照品储备溶液（含内标），置于 4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存，有效期 3 个月。

5.1.3 内标工作液的制备：称取 1,3-丁二醇对照品适量，用甲醇配制成 5  $\mu\text{g/mL}$  的内标工作液，置于 4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存，有效期 3 个月。

### 5.2 材料

5.2.1 0.5 mm 直径打孔器。

5.2.2 1.5 mL 有盖离心管。

### 5.3 仪器

5.3.1 气相色谱-质谱联用仪，配有电子轰击离子源（EI）。

5.3.2 精密移液器。

5.3.3 旋涡混合器。

5.3.4 振荡混匀仪。

5.3.5 分析天平：感量 0.1 mg。

## 6 检测步骤

### 6.1 样品处理

6.1.1 墨迹样品：用打孔器在待测墨迹上提取 10 个 0.5 mm 直径的样品，置于 1.5 mL 有盖离心管中，加入 20  $\mu$ L 内标工作液，在 25  $^{\circ}$ C 下振荡提取 20 分钟，移取上清液至样品瓶中待分析。平行制样 2 份。

6.1.2 空白纸张样品：用打孔器在远离待测墨迹的空白纸张处提取 10 个 0.5 mm 直径的样品，置于 1.5 mL 有盖离心管中，加入 20  $\mu$ L 内标工作液，在 25  $^{\circ}$ C 下振荡提取 20 分钟，移取上清液至样品瓶中待分析。制样 1 份。

### 6.2 检测

#### 6.2.1 气相色谱-质谱联用仪参考条件

气相色谱-质谱联用仪的参考条件如下：

- a) 色谱柱：使用 HP INNOWax 毛细管色谱柱（30 m $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m）或同类型的极性柱；
- b) 柱温：初始温度 80  $^{\circ}$ C，保持 1 分钟，以 15  $^{\circ}$ C/min 升至 150  $^{\circ}$ C，保持 1 分钟，再以 6  $^{\circ}$ C/min 升至 250  $^{\circ}$ C，保持 3 分钟；溶剂延迟 3 分钟；
- c) 进样口温度：220  $^{\circ}$ C；
- d) 传输线温度：240  $^{\circ}$ C；
- e) 载气：氦气，纯度 $\geq$ 99.999%，流速 1.0 mL/min；
- f) 分流比：3:1；
- g) 进样量：1.0  $\mu$ L；
- h) 检测方式：全扫描，扫描范围：29-350 amu。

#### 6.2.2 定性分析

6.2.2.1 将按照 6.1 项下处理的墨迹样品、空白纸张样品以及按照 5.1.2 项制备的对照品储备溶液，依次用气相色谱-质谱联用仪分析。9 种挥发性溶剂及内标 1,3-丁二醇对照品的气相色谱-质谱分析参数见附录 A 表 A.1。

6.2.2.2 在相同的试验条件下，墨迹样品中出现的色谱峰保留时间与对照品的色谱峰保留时间相比较，相对误差在 $\pm$ 2%内，且特征碎片离子均出现，所选择的离子丰度比与对照品的离子丰度比的相对误差不超过表 1 规定的范围，则可认为墨迹样品中检出对应的挥发性溶剂。

表1 离子丰度比的最大允许相对误差

离子丰度比 (%)	≥50	20~50	10~20	≤10
允许的相对误差 (%)	±20	±25	±30	±50

## 7 结果评价

### 7.1 阴性结果评价

7.1.1 若墨迹样品中检出内标 1,3-丁二醇，而未检出挥发性溶剂目标物，则阴性结果可靠。检测结果可表述为：检材/样本墨迹中未检出某某溶剂。

7.1.2 若墨迹样品中未检出内标 1,3-丁二醇，则阴性结果不可靠。

### 7.2 阳性结果评价

7.2.1 若墨迹样品中检出挥发性溶剂目标物和内标 1,3-丁二醇，且空白纸张样品无干扰，则阳性结果可靠。检测结果可表述为：检材/样本墨迹中检出某某溶剂。

7.2.2 若墨迹样品与空白纸张样品中均检出挥发性溶剂目标物，则阳性结果不可靠，需进一步分析干扰来源。

## 8 方法检出限

本技术规范中9种挥发性溶剂的检出限见附录A中表A.1。

## 9 注意事项

用打孔器取样时应及时清洁取样口，避免交叉污染；在文件上提取墨迹样品时，应避开纸张正反面其他墨迹的干扰。

附 录 A  
(资料性附录)

9 种挥发性溶剂及内标对照品的气相色谱-质谱分析参数

表A.1 9 种挥发性溶剂及内标对照品的气相色谱-质谱分析参数

化合物		CAS 号	保留时间 (min)	特征碎片离子 (m/z)	最低检出限 ( $\mu\text{g/mL}$ )
中文名	英文名				
1,2-丙二醇	1,2-propanediol	57-55-6	6.24	45、61	0.1
二甘醇乙醚	Diethylene glycol monoethyl ether	111-90-0	6.55	45、31	0.05
乙二醇	Ethylene glycol	107-21-1	6.59	31、43	0.1
二甘醇	Diethylene glycol	111-46-6	10.86	45、75	0.1
丙三醇	Glycerol	56-81-5	15.67	61、43	1.0
三甘醇	Triethylene glycol	112-27-6	15.79	45、89	0.1
硫二甘醇	2,2'-Thiodiethanol	111-48-8	17.01	61、45	0.1
苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	9.65	79、108	0.02
苯氧乙醇	2-Phenoxyethanol	122-99-6	13.32	94、138	0.01
1,3-丁二醇(内标)	1,3-Butanediol (IS)	107-88-0	7.55	43、57	/