

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 第 4 部分。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会(CSBTS/TC179)提出并归口。

本部分的起草单位：湖北省公安厅刑事科学研究所。

本部分起草人：陈华、喻晓。

刑事技术微量物证的理化检验

第4部分：原子发射光谱法

1 范围

本部分规定了原子发射光谱法的检材处理及样品制备、检验方法。

本部分适用于刑事技术领域中微量物证的理化检验,其他领域亦可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 13966—1992 分析仪器术语

GB/T 14666—1993 分析化学术语

3 术语和定义

GB/T 13966、GB/T 14666 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

原子发射光谱法 atomic emission spectrometry

利用试样中原子(或离子)所发射的特征线光谱的波长或强度,检测元素的存在和它们的含量的方法。

3.2

线光谱 line spectrum

原子或离子因电子能级之间的跃迁,发射出一定波长的光,产生一系列由细小线条组成的光谱称为线光谱,又叫原子(或离子)光谱。

3.3

带光谱 band spectrum

气态分子被激发后产生由许多光带与暗区相隔的光谱称为带光谱,又叫分子光谱。

3.4

连续光谱 continuous spectrum

在整个光谱区内没有谱线界限的光谱叫连续光谱。

3.5

原子线 atom line

原子中外层电子能级跃迁所产生的谱线。在谱线长前面标以符号“Ⅰ”表示此谱线是原子线。

3.6

离子线 ion line

由原子被激发失去一个或几个电子所辐射的谱线。原子被电离,失去一个电子称为一次电离,失去两个电子称为两次电离……。其相应产生的离子线称为一次电离离子线,两次电离离子线……。在波长前面用符号“Ⅱ”表示一次电离离子线,用符号“Ⅲ”表示两次电离离子线……。

3.7

自吸 self-absorption

发射源内部受激发原子所发射的辐射,部分地被该发射源中存在的同种原子吸收时发生的现象。在元素谱线表上常用小写字母“r”表示容易自吸的谱线。

3.8

分馏 fractionation

在原子发射光谱的石墨电极小孔中蒸发试样时,由于元素的蒸发顺序不同,易挥发的元素先蒸发,难挥发的元素后蒸发的现象。也称选择挥发。

3.9

最后线 persistent line

当试样中某元素的含量逐渐降低时,光谱中该元素的谱线强度随之相继减弱,能观察到的谱线数目也相继减少。而在元素含量进一步降低时,这些最后才消失的一条或几条谱线。

3.10

灵敏度 sensitivity

有绝对灵敏度和相对灵敏度两种表示方法。前者指能检出该元素所需要的最小重量;后者表示检出元素在检材中的最小百分含量。

3.11

光源 light source

用于把待分析元素从检材中蒸发出来,然后把蒸发出来的蒸气原子激发,使其产生特征光谱的装置。发射光谱分析常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花、火焰、低气压放电、等离子体炬和激光光源等。

3.12

电弧 arc

在一定条件下,两电极间靠气态带电粒子(电子或离子)来维持导电的现象叫弧光放电,简称电弧。用直流电源提供燃弧电压的称为直流电弧;以交流电源提供燃弧电压的称为交流电弧。

3.13

电火花光源 spark source

是使高压交流电(8 000 V 以上)通过电极间隙放电,产生电火花的一种光源。

3.14

火焰光源 flame source

利用可燃气体燃烧时产生的大量热能使得待分析元素蒸发和激发的热激发光源。

3.15

低气压光源 low atmospheric pressure source

在封闭的放电管内靠电子碰撞及第二次碰撞进行激发的光源。

3.16

空心阴极光源 hollow cathode source

利用空心阴极放电管低压辉光放电,在辉光区进行激发的光源。

3.17

等离子体光源 plasma source

在惰性气体中,利用大电流的直流电弧放电或利用高频感应激发放电产生单位体积内电子数与离子数相等、宏观上表现为电中性的电离气体(等离子体),由此形成激发光源。常见的等离子体光源有直流等离子体喷焰(plasma jet)和电感耦合等离子炬(plasma torch 或 ICPT)等。

3.18

激光光源 laser source

利用激光作为被分析元素激发的光源。

3.19

预烧曲线 pre-burning curve

分析线对的强度比随曝光时间而变化的曲线,用此曲线选定预燃时间和曝光时间。

3.20

蒸发曲线 evaporating curve

每种元素的谱线强度随曝光时间而有相应变化的曲线。用此选择待分析元素的激发条件和内标,确定曝光时间。

3.21

线对 line pair

在发射光谱分析中,分析线和内标线的合称。

4 原理

每种元素因其原子结构不同被激发后都可得到其特定的光谱,利用这种特性可对检材进行定性分析,以确定检材中的元素组成或是否存在某种元素。实验证明,元素的谱线强度是该元素含量的函数,光谱定量分析的基本关系式:

$$I = aC^b$$

式中:

I ——某分析元素的谱线强度;

C ——该元素的含量;

a ——常量;

b ——常量。

5 仪器

5.1 仪器名称

原子发射光谱仪(以下内容不包括等离子发射光谱仪)。

5.2 仪器组成

5.2.1 光源

常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花光源及激光光源。

5.2.2 分光系统

它由光学玻璃制成的透镜和分光元件组成。分光元件为棱镜和光栅两种。

5.2.3 接收系统

通常为照相干板、光电倍增管或 CCD 阵列检测器。

5.2.4 附件

光谱仪可带有观察和测量感光板拍摄光谱线的映谱仪(或称光谱投影仪)和测量谱线强度的测微光度计。

5.3 光路调整

5.3.1 光路调整保证从光源发出的光均匀、尽可能多地投射到入射狭缝上。

5.3.2 光路调整保证入射光经分光元件分光后,将元素光谱线准确、清晰地投射到仪器的记录焦面上。

5.4 仪器校准

5.4.1 用水准器校准仪器的水平位置。

- 5.4.2 根据仪器的要求确定电极离狭缝面的距离和电极高度的尺寸,安置好电极架。
- 5.4.3 利用像的放大、缩小调整光源和透镜(单透镜或三透镜)的正确位置,使光源对称成像在中心盖板十字圆圈上。
- 5.4.4 调整光源进入狭缝后的光,使反光镜处于成像清晰、对称的位置。
- 5.4.5 调整好球面镜和光栅的角度,使内外光路吻合。
- 5.4.6 调整调焦筒和狭缝倾角,按出厂给定的参考板要求的条件,使摄得的谱板与参考谱板相同。

6 检材处理及样品制备

6.1 消化法

6.1.1 适用范围

人体组织、动植物检材、食品、药物及各种含有有机物的环境样品的处理。

6.1.2 恒温常压消化

取检材 2 g~5 g,置于三角烧瓶中,加入浓硝酸 5 mL~10 mL,置于 100℃ 水浴中加热 1 h,加入浓硫酸 2 mL~4 mL,振荡,继续按上述条件消化至检材呈清液。

6.1.3 低温加压消化

取检材 2 g,剪碎,置于高压釜内,加入 10 mL 浓硝酸,放入 80℃ 恒温箱中消化 8 h,取消化清液供检;或加入 5 mL 浓硝酸,在微波炉中加热消化 5 min~15 min,取决于微波炉的加热功率,取消化清液供检。

6.2 灰化法

6.2.1 适用范围

各种生物体检材、各类食品、纺织品、化妆品、油漆、塑料等的处理。

6.2.2 操作

取检材 2 g~5 g,置于 50 mL 瓷坩锅中,根据轻金属的挥发温度,从高到低选择添加碳酸钙、氧化钙或氢氧化钙等保护剂,在 1 000 W 电炉上碳化至无烟,置于马弗炉中,在 300℃~600℃ 条件下灰化 4 h~8 h,按 1:1 加入石墨粉在玛瑙研钵中研磨至 200 目供检。

6.3 样品制备

6.3.1 金属或合金检材,可直接作为电极,有时也需处理为粉末或溶液进行分析。

6.3.2 非导体的固体检材,可通过粉碎打磨或研碎为粉末引入电极间隙,也可以用适当的酸溶解后加在电极上。

6.3.3 食物及生物体检材等可采用消化或灰化的方法进行处理。

6.4 试剂

检材处理和样品制备所用的试剂,如酸、保护剂等均使用高纯试剂,含量在 99.99% 以上。

7 试验方法

7.1 试验条件选择

7.1.1 电极

7.1.1.1 常用电极

石墨是光谱分析的常用电极,有时也用金属电极作支持电极,如常用的纯铜电极。石墨电极头的温度远高于金属电极,较有利于物质的蒸发,可得到更高的检测灵敏度。使用金属电极可避免石墨电极摄谱时产生的氦带光谱干扰。

7.1.1.2 石墨电极预处理

石墨电极在使用前应以 10 A~15 A 的电流燃烧 15 s,以除去电极中的硅、镁、铁、铝、铜等杂质元素。

7.1.2 感光板

7.1.2.1 乳剂特性曲线

光谱定量分析时,应先通过实验作出感光板的乳剂特性曲线,以黑度为纵坐标、以曝光量的对数为横坐标绘制的曲线,以使分析谱线的黑度值落在乳剂特性曲线的正常曝光部分。

7.1.2.2 感光板的波长范围选择

感光板的感光范围选择取决于被分析元素其主要分析谱线所覆盖的波长。如果主要分析谱线着重在紫外和可见光部分,则选用紫外型感光板,如 250 nm~500 nm、300 nm~600 nm;如要兼顾较长波长部分,可选用感红性能的感光板,如 300 nm~700 nm,甚至可用红外型,如达到 750 nm、800 nm、840 nm 等感光板。

7.1.2.3 定性或定量分析的感光板

定性分析应选用感光度、反衬度低、宽容度大的感光板;用作定量分析时,选择乳剂特性曲线的直线部分长、灰雾度很小、反衬度高的感光板。既用于定性又用于定量分析时,可选择上述性能适中的感光板。

7.1.2.4 感光板的物理尺寸

按照光谱仪的照相暗盒尺寸选用感光板的物理尺寸。常用的有 9 cm×12 cm、9 cm×24 cm、6.5 cm×18 cm、18 cm×24 cm 等。

7.1.3 暗房操作条件

7.1.3.1 安全灯

使用紫外板,暗室操作应采用暗红色安全灯;使用红外、红特硬型的感光板,暗室操作应采用暗绿色安全灯;采用全色谱板时,只能在黑暗的条件下操作。

7.1.3.2 装板

取用感光板时,手上不能有油污及脏物,应用手指握其边缘,按分析要求装到所需波段位置上,乳剂面朝向暗盒挡板。

7.1.3.3 感光板的冲洗条件

处理时应考虑谱板的不同型号及生产厂家的推荐配方。

显影:温度 18℃~20℃,时间 4 min 左右,应经常摇动。

停显影:温度 20℃左右,时间十几秒。

定影:温度 20℃左右,时间 5 min~10 min,应经常摇动,定至谱板透明为止。

水洗:常温下用流动的水洗 10 min~15 min,取出晾干。

7.1.4 光源

通常采用直流电弧光源。金属、合金的分析多选用交流电弧及火花光源。金属、合金中低含量元素一般采用交流电弧;含量较高时,一般选用电火花光源。

7.1.5 仪器条件设定

7.1.5.1 狭缝宽度

定性分析时采用的狭缝宽度应小,一般 3 μm~7 μm。定量分析时,一般狭缝可宽于定性分析的 1 倍~2 倍。

7.1.5.2 记录波长

一般选择在 200 nm~400 nm 的范围。

7.1.5.3 曝光

定性分析时,一般采取直流电弧,阳极激发。先用 5 A 电流曝光 60 s 摄谱一次,再将电流升高 10 A 曝光 120 s~150 s 摄谱,直至烧完为止。应根据分析对象的不同,参照预烧曲线和蒸发曲线选定曝光时间。

7.2 定性分析

7.2.1 谱线图比较法

定性分析中的常用方法。将纯铁与混合标准粉末(即 68 种元素的氧化物混合磨匀制得)并列摄谱,摄得的谱片放大 20 倍制成谱图,即“谱线图”,以铁的谱线为波长标尺,在谱线图中可找到各元素的灵敏线。分析时,将检材与纯铁并列摄谱,摄得的谱片置于映谱仪上放大 20 倍,与“谱线图”进行比较,根据被测元素的 2 根~3 根灵敏线是否出现确定检材中是否存在该元素。

7.2.2 波长测定法

当用谱线图比较法不能确定检材中含有何种元素时,一般采用比长仪,以直线内插法测定谱线波长,然后由波长表查出该元素的名称。

7.3 半定量分析

7.3.1 谱线强度比较法

在相同条件下,将检材与配好的系列标准品同时摄谱。在谱板上查出检材中被测元素的灵敏线,与系列标准品的谱线黑度进行比较,从而确定该元素的大致含量。

7.3.2 谱线消失法

元素谱线随该元素含量减少而减少。当检材中某元素含量很少时,只有一条或两条最灵敏线出现;当含量很高时,一些次灵敏线会逐渐出现。谱线消失法就是利用出现的灵敏线或次灵敏线来确定被测元素的大致含量。

7.4 定量分析

7.4.1 内标法

在被分析元素中选一根谱线作为分析线,在基体元素(或外加的内标元素)谱线中选一根谱线作为内标线,通过测量分析线对的相对强度对被测元素进行定量分析。

7.4.2 三标准试样法

用三个或三个以上不同含量的一个已知标样测定,根据所获得的分析线对的强度差与该元素对应含量的对数作出工作曲线,进行定量分析。

7.4.3 控制试样分析法

使用固定曲线法进行分析时,常采用一个浓度的工作点来确定工作曲线的平移位置,以消除光源工作条件的变动引起工作曲线的平移导致的分析误差。

7.5 比对检验

金属、油漆、建筑材料、土壤、不明颗粒、粉末等微量物证检材的同类认定,可通过对检材中所含元素的多少(元素比)和所含元素分析谱线的强度或黑度比进行比较,实现不同检材之同异进行区分。在操作时,每个检材需进行多次测定,得到所含元素分析谱线强度或黑度的平均值,采用统计学方法如帕克法来处理数据。

8 结果表述

8.1 定性

将检材分析摄得的光谱在映谱仪上与标准谱图进行比较,根据检材的光谱分析结果作出含有那些元素的准确结论。

8.2 定量

通过对检测元素的定量测定,作出检测元素含量的结论。

8.3 比对检验

通过将检材与比对样品进行比较检验,根据检材中所含元素的多少(元素比)和所含元素分析谱线的强度或黑度的差异,通过统计数据处理,作出检材与何种比对样品相同或不同的结论。