

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 5 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：辽宁省公安厅刑事科学技术研究所。

本部分起草人：丁丰。

刑事技术微量物证的理化检验

第5部分：原子吸收光谱法

1 范围

本部分规定了原子吸收光谱的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域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 4470—1998 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析术语

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 4470、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

原子吸收光谱法 **atomic absorption spectrometry**

基于测量样品蒸气中被测元素的基态原子对特征辐射光的吸收，测定化学元素的方法为原子吸收光谱法。

3.2

空心阴极灯 **hollow cathode lamp**

属于辉光放电灯的一种。其阴极含有一种或多种元素的金属或合金的圆柱形空心体，操作时能使阴极溅射所产生的元素原子蒸气，发射出特别窄的特征谱线。

3.3

火焰原子化器 **flame atomizer**

利用空气-乙炔火焰、氧化亚氮-乙炔火焰或其他火焰燃烧时所产生的高温和火焰的还原气氛将雾化后的分析样品转变成原子蒸气，供原子吸收分析用的装置。

3.4

石墨炉原子化器 **graphite furnace atomizer**

通过低电压、大电流控制石墨管的升温速度、温度、加热时间，达到石墨管中试样分子转变成原子蒸气，供原子吸收分析用的装置。

3.5

分析线波长 **analytical line wavelength**

每种元素的特征吸收谱线都不止一条，选择灵敏度较高，无其他元素干扰的谱线作为分析谱线，这种谱线的波长为分析线波长。

3.6

灯电流 lamp current

用于点亮空心阴极灯的电流为灯电流。

3.7

背景校正 background correction

除了被分析元素原子外,原子光谱分析的原子化器中还存在其他元素、溶剂分子以及固体微粒对分析波长的光谱线产生的吸收、散射、折射等背景信号,对其进行的校正称为背景校正。

3.8

灵敏度 sensitivity

能产生1%吸收信号或对应于0.004 4吸光度的分析元素在溶液中的浓度为该分析方法的灵敏度。

3.9

标准加入法 standard addition method

加入二个已知浓度的校准储备液于未知浓度的样品溶液中,测其吸光度值,作出吸光度与加入浓度的校准曲线。把未知浓度的纯样品溶液测出的吸光度值置于吸光度轴上(纵轴),由此三点得出的校准曲线与浓度数轴(横轴)的相交点即为分析样品的浓度。

3.10

干扰 interference

由于分析物中的一种或数种其他组分与待测元素共存,引起给定浓度的待测元素吸光度或强度的改变。

4 原理

当一个原子吸收了能量时,它的外层电子就被激发,跃迁到高能级,原子也由基态变为激发态。由于价电子在各能级之间的能量差是量化的且随元素的不同而异,因此所吸收的光谱波长是非连续的,并且只吸收其能量所对应波长的光。

用单一波长的锐线光源测定某一元素时,其他元素则不产生干扰或干扰非常小。在原子吸收光谱分析中,如果保持相同的实验参数和稳定工作条件,则光路中原子的浓度与分析样品中该元素的浓度成正比,即吸光度与样品浓度呈线性关系,这是定性和定量分析的基础。

原子吸收光谱法具有很高的分析灵敏度。大部分元素在 $\mu\text{g/g}$ 以下,有些元素可达 ng/g 级。在刑事技术鉴定中主要应用于各种生物、非生物检材中无机元素的定量分析,在微量物证的检验中有较高的实用性。

5 仪器

5.1 组成

原子吸收光谱仪又称原子吸收分光光度计,由光源、原子化器、单色器、检测器和数据系统组成。光源常用空心阴极灯,单色器由外光路、内光路以及光栅组成,检测器由光电倍增管或光敏固体器件组成。原子化器是由火焰、电热石墨炉和氢化物发生器系统组成。原子吸收分析波长一般在 $200\text{ nm}\sim 900\text{ nm}$ 之间。

5.2 校正

5.2.1 狭缝的调整

将狭缝调整到能将分析谱线与相邻的其他谱线分开。尽可能采用仪器厂家所推荐的较宽光谱带宽。

5.2.2 波长校正

设定火焰发射模式,点亮空心阴极灯,将波长示数设定在理论波长数值,逐渐加大光电倍增管负高

压和提高仪器增益下,转动波长调整器使仪器读数为最大;或者在一定波长范围内,起自动波长扫描功能,取得仪器的实际波长,记录波长偏差。

5.2.3 灯位置校正

设定火焰发射模式,逐渐加大光电倍增管高压和仪器增益,微调空心阴极灯位置及方向,使仪器读数为最大。

5.2.4 燃烧头位置调整

利用专用标尺或白色卡纸放在燃烧头上方,调整燃烧头位置使光路中心正好位于燃烧头的缝上方。点燃火焰,调好零点,吸入一个标准溶液,慢慢降低燃烧头高度,使仪器读数最大,再慢慢调整燃烧头前后距离,使仪器读数最大。

6 检材处理及样品制备

6.1 制样原则

分析样品必须是液态的,固体材料必须首先经过消化,使其分解成酸性溶液。常用的消化方法有酸溶解法、灰化法、碱熔融法和高压消化法等。

6.2 制样方法

6.2.1 酸溶解法

在样品中加入无机酸(尽量避免使用硫酸或磷酸)并缓慢加温,使样品充分氧化,必要时可加入 HClO_4 、 HF 、 H_2O_2 等,使样品氧化完全。固体全溶解时,液体变为无色或淡黄色透明状。用1%硝酸或盐酸的溶液稀释并准确定容于容量瓶中,待测。酸溶解法适用于易消化的有机和无机检材,如纸张、射击残留物、玻璃、骨头、金属等。

6.2.2 灰化法

将分析样品放入瓷坩埚或金属坩埚内,首先在低温下碳化,但避免着火。然后,在马弗炉中加高温 500°C ,使其灰化。用1:1(V/V)盐酸溶液溶解、稀释并准确定容于容量瓶中,待测。若检测铅则用1:1(V/V)硝酸溶液。灰化法适用于难消化的有机检材中元素的检测,如油漆、植物等。

6.2.3 碱熔融法

将分析样品与碱金属的氢氧化物在石墨坩埚内混合,于马弗炉 $1\ 000^\circ\text{C}$ 高温熔融,然后用1%盐酸或硝酸溶液溶解、稀释并准确定容于容量瓶中,待测。碱熔融法适用于不易消化的土壤、岩石、矿渣、无机涂料、建筑材料等检材中不易挥发元素的检测。

6.2.4 高压消化法

将分析样品放入特制的聚四氟乙烯高压密闭溶样器中,加入浓 HNO_3 ,对较难消化的样品还要加入 HClO_4 、 H_2O_2 等。电烘箱中 160°C 8 h或在功率为 $600\ \text{W}\sim 1\ 000\ \text{W}$ 的微波炉中消化 $20\ \text{min}\sim 40\ \text{min}$,然后用酸性溶液溶解、稀释并准确定容于容量瓶中,待测。高压消化法适用于较难消化的有机或无机检材中各种元素的检测,如毛发、血清、谷物、皮肤上的电流斑等,特别是对易挥发元素的检测有较高的回收率。

6.3 试剂

检材处理和样品制备所用的试剂,如酸用高纯试剂,碱用优级纯试剂,水为去离子水。

7 试验方法

7.1 试验条件选择

7.1.1 选择分析线波长

各种元素在 $190\ \text{nm}\sim 900\ \text{nm}$ 的分析范围内有数条吸收线,但能作为分析线且有较高灵敏度的只有一两条,选择分析线时应首先选灵敏度、稳定性好的作为分析线。如果样品浓度超过了工作曲线的线性范围或有其他元素的谱线重叠干扰,则可选择次灵敏线作为分析线。

7.1.2 调节灯电流

根据分析元素、仪器型号及空心阴极灯的情况,在允许最大的工作电流内将灯电流调节至较好的灵敏度和线性范围且读数又稳定的最佳状态,一般为3 mA~40 mA之间,常用值10 mA~15 mA。用单光束分析时,空心阴极灯应提前预热,待光强度稳定后再进行分析。

7.1.3 选择工作参数

狭缝的宽度、光电倍增管电压、燃烧器位置、火焰类型、气体流量、进样量及进样速度、石墨炉温度、时间等工作参数及条件对分析灵敏度、检出限及线性范围等指标均有不同程度的影响。须经过实验,选择最佳工作条件。

7.2 绘制工作曲线

7.2.1 标准储备液的配制

用感量为万分之一(或以上)的分析天平准确称量待分析元素的金属、氧化物或盐类(高纯),用HCl、HNO₃或王水溶解。溶解后转移到100 mL容量瓶中。以1 mol/L浓度的HCl或HNO₃稀释至刻度,制成浓度为1 g/L的标准储备液。

7.2.2 标准溶液的配制

用移液管按梯度递增的量转移上述标准储备液于标准容量瓶中,并用1%的酸性溶液定量稀释成具有梯度浓度的标准溶液。

7.2.3 绘制工作曲线

将所配制的具有梯度浓度的标准溶液在选定的工作条件下测试其吸光度,并绘制出吸光度对浓度的相关曲线。

7.3 样品测试

在选定的工作条件下,保持各分析参数不变,分别测试标准溶液和待测样品的吸光度,记录吸光度的值。进行无火焰分析时由于信号变化较快,用记录器记录峰高数据或峰面积数据。

7.4 数据处理

7.4.1 标准对照法

将待测样品吸光度与标准样品吸光度相对照,求出样品浓度。计算公式为:

$$C = \frac{A}{A'} C'$$

式中:

C——样品浓度;

A——样品吸光度;

A'——标准样品吸光度;

C'——标准样品浓度。

标准对照法简便、快速,适用于无干扰或干扰小、对结果误差要求较低的样品。

7.4.2 回归直线法

求出具有梯度浓度的标准溶液的吸光度与浓度的回归直线,得出回归方程式的斜率*a*和截距*b*,用下式求出分析样品的浓度:

$$A = aC + b$$

式中:

A——样品吸光度;

C——样品浓度。

回归直线法适用于线性相关性好、线性范围大的分析样品,结果误差比标准对照法要小。

7.4.3 标准曲线法

测出具有梯度浓度的标准溶液的吸光度,在坐标纸上绘出吸光度与浓度的标准曲线,在曲线上查出

分析样品的浓度。标准曲线法适用于大浓度或线性范围相对较小的样品。

7.4.4 标准加入法

在待测样品中分别加入 2 个或 2 个以上梯度浓度的标准样品并稀释到容量瓶的刻度,分别测出空白溶液、纯样品溶液及加入校准储备液的样品溶液的吸光度值,将所得吸光度对浓度的直线延长至与浓度轴相交,其交点对应的浓度为样品的浓度。标准加入法适用于基体复杂,干扰较大的样品。但它不能消除背景吸收,当有背景吸收时要进行背景校正。

7.5 分析数据的精密度与结果误差

分析数据的精密度是测试的重要条件,为保证分析数据的重复与可靠,一定要选择好分析条件,减少随机误差。数据的精密度以相对标准偏差来表示。对于一般的微量样品(含量在 $\mu\text{g/g}$ ~ ng/g 级)相对标准偏差应在 10% 以下。

分析结果的误差由分析中各步骤误差所决定,为控制误差,要严格按照分析操作规程来进行,使用精密分析天平,标准容量瓶,定量移液管进行操作,分析结果保留四位有效数字。

8 结果表述

通过原子吸收光谱分析最终提供检材中目标元素的含量值及它们的测定精密度。
