

定;加入的标准所产生的分析响应必须与原样品中待测元素所产生的分析响应相同。

#### 7.5.2.4 在线标准加入法

在线标准加入法可利用双通道蠕动泵,分别将试样溶液和标准溶液泵入进样系统,而不含试样的标准溶液系列容易配制,且可用于多个试样分析。蠕动泵是光谱仪的基本配置,故在线标准加入法可节省制备溶液的时间,有较好的实用性。

#### 7.5.2.5 流动注射标准加入法

流动注射(FI)标准加入法要配置流动注射分析仪(FIA),至少要有有一个采样阀。流动注射标准加入法有许多种方式,常用的有单通道流路及双通道 FI 合并带流路。

#### 7.5.2.6 内标法

在 ICP 光谱分析中,因光谱光源稳定性好,基体效应比较低,一般情况下不采用内标法。但对于基体效应较大的样品分析,采用内标法有助于改善分析准确度。

#### 7.5.2.7 浓度比法

浓度比法不是测定样品中某元素的含量,而是测出样品中各组分的百分比。用浓度比法可消除由于称样和稀释过程带来的误差,甚至于不用准确称样,不用准确稀释来进行样品中常量组分和少量组分的定量分析。

#### 7.6 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种类认定,可通过对检材中所含元素的种类(定性)及所含元素的浓度(或分析谱线的强度、黑度)(定量)进行比较,实现不同检材的比对检验。在进行定量操作时,每个检材需进行多次测定,得到所含元素的浓度(或分析谱线强度、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

根据检材的光谱分析结果作出含有哪些元素的准确结论。

#### 8.2 定量

通过对检材被测元素的定量测定,作出被测元素含量的结论。

#### 8.3 比对检验

通过将检材与比对样品进行比对检验,依据所含元素的种类和所含元素浓度(或分析谱线的强度、黑度)的差异,经过统计数据处理,作出种类认定与否的结论。



GB/T 19267.4-2008

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-34851

定价: 16.00 元



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19267.4—2008  
代替 GB/T 19267.4—2003

## 刑事技术微量物证的理化检验 第4部分:原子发射光谱法

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—  
Part 4: Atomic emission spectrometry

2008-08-14 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

- b) 选择“原子线”作分析线对,则要求其激发电位应相近,若选择“离子线”作分析线对,则不仅要分析线及内标线的激发电位相近,还要求电离电位也相近。
- c) 分析线对的波长应尽量靠近,以使分析线对在同一感光板极为靠近的部分感光,这样当曝光时间、感光板乳剂层的性质、冲洗感光板的情况发生变动时,所产生的影响相同,从而确保分析线对在感光板上的相对强度将不受这些因素的变化而改变,即使改变也是很小的。
- d) 分析线对的强度相差不应过大。待测元素的含量通常较小,若内标元素是试样中的基体元素,应选择此基体元素光谱线中的一条弱线;若外加其他元素作内标,则内标元素含量的选择应使内标线的强度与待测元素的分析线的强度相差不多。

#### 7.5.1.3 三标准试样法

在选定的分析条件下,用三个或三个以上不同浓度的被测元素的标样进行测定,根据分析线对强度比的对数(或 $\Delta S$ )对浓度的对数建立校正曲线。在同样的分析条件下,测量未知试样被测元素的分析线对强度比的对数(或 $\Delta S$ ),由校正曲线求得未知试样中被测元素的浓度。

#### 7.5.1.4 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校正曲线的平移位置,以消除光源工作条件的变动引起校正曲线的平移导致的分析误差。

#### 7.5.1.5 标准加入法

在标准样品与未知样品基体匹配有困难时,采用标准加入法进行定量分析,可以得到比三标准试样法更好的分析结果。在未知试样中分别加入不同量的被测元素,测量不同加入量时的分析线对强度比。当被测元素浓度低时,自吸收系数 $b$ 为1,谱线强度比 $R$ 直接正比于浓度 $C$ ,将校正曲线 $R-C$ 延长交于横坐标,交点至坐标原点的距离所对应的含量,即为未知试样中被测元素的含量。

### 7.5.2 ICP光源定量分析

#### 7.5.2.1 通则

在ICP光源的分析测定中,光谱定量分析的基本关系式(罗马金公式)中的自吸收系数多数情况下接近于1,此时谱线强度和浓度呈直线关系,按下列公式计算:

$$I = aC$$

式中:

$I$ ——某分析元素的谱线强度;

$C$ ——该元素的含量;

$a$ ——常量。

#### 7.5.2.2 标准曲线法定量分析

可配制3~5个浓度的标准样品系列,在合适的条件下激发样品,在线性坐标中绘制标准曲线。一般情况下应得到通过坐标原点良好线性的标准曲线。利用待测样品的谱线强度由标准曲线上求出试样含量。目前,光谱仪器均为光电测量及计算机处理数据,可直接由计算机输出测定结果和打印分析报告。

#### 7.5.2.3 标准加入法

##### 7.5.2.3.1 适用范围

标准加入法可以抑制基体的影响,对难于制备有代表性样品时,这种方法比较适用。另外,对低含量的样品,标准加入法可改变测定准确度。

##### 7.5.2.3.2 操作过程

先进行一次样品半定量测定,了解样品中待测元素的大致含量,然后加入已知量待测元素后,对溶液进行第二次测定。可通过作图或根据信号的增加计算出原样品中待测元素的含量。

##### 7.5.2.3.3 满足条件

待测元素浓度从零至最大加入标准量范围,必须与信号呈线性关系;溶液中干扰物质浓度必须恒

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
刑 事 技 术 微 量 物 证 的 理 化 检 验  
第 4 部 分 : 原 子 发 射 光 谱 法  
GB/T 19267.4—2008

\*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行  
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号  
邮 政 编 码 : 100045

网 址 www.spc.net.cn

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷  
各 地 新 华 书 店 经 销

\*

开 本 880×1230 1/16 印 张 1 字 数 26 千 字  
2008 年 12 月 第 一 版 2008 年 12 月 第 一 次 印 刷

\*

书 号 : 155066·1-34851 定 价 16.00 元

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换  
版 权 专 有 侵 权 必 究  
举 报 电 话 : (010)68533533

## 7.4.2 ICP 光源的半定量分析

### 7.4.2.1 部分校准法

用一个含有 3 个元素的标准溶液校准仪器的波长及强度,然后仪器程序可半定量测定多达 29 个元素的试样。标准溶液含 Ba、Cu、Zn 三个元素。浓度及分析线分别为:Ba 233.53 nm、Ba 455.40 nm,浓度 5 mg/L;Cu 324.75 nm,浓度 10 mg/L;Zn 213.86 nm,浓度 10 mg/L。分析线的选择使其涵盖 200 nm~450 nm 的常用波段范围。由于试样基体可能对分析线产生光谱干扰,仪器程序首先要显示出全部分析线的扫描光谱图,观察分析线是否有畸形或不对称的情况,换掉有明显干扰的分析线,然后进行样品分析。这一方法的偏差约±25%。

### 7.4.2.2 持久曲线法

由于 ICP 光谱仪无可移动部件等原因,几乎不需要经常进行波长校正而能长期工作。与定量方法相比,持久曲线法误差在-2.84%~+31.7%之间,可以满足某些样品的快速半定量分析的要求。

## 7.5 定量分析

### 7.5.1 经典光源的定量分析

#### 7.5.1.1 通则

由于发射光谱分析受实验条件波动的影响,使谱线强度测量误差较大,为了补偿这种因波动而引起的误差,通常采用内标法进行定量分析。内标法是利用分析线和内标线强度比的对数与元素含量对数的关系来进行光谱定量分析的方法,其根据为下式:

$$\lg R = \lg I_1/I_2 = b \lg C + \lg a$$

式中:

$R$ ——分析线对的相对强度或强度比;

$I_1$ ——某元素分析线的谱线强度;

$I_2$ ——内标线的谱线强度;

$C$ ——该元素的含量;

$a$ ——常量;

$b$ ——常量。

采用摄谱法进行定量分析时,通常用感光板记录的谱线黑度  $S$  来表征谱线强度  $I$ ,于是得下式:

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a$$

式中:

$\Delta S$ ——分析线对黑度差,  $\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg I_1/I_2 = \gamma \lg R$ ;

$\gamma$ ——感光板的衬度。

#### 7.5.1.2 内标元素和内标线的选择

##### 7.5.1.2.1 内标元素的选择

内标元素的选择应满足下列条件:

- 内标元素的含量须固定,试样内应不含或仅含极少量所加内标元素,内标元素的化合物中不应含有欲测定元素。若试样主要成分——基体元素的含量较恒定,有时亦可选用此基体元素作为内标元素。
- 内标元素和欲测定元素的蒸发性质应相近,激发条件改变时,线对的相对强度仍可保持不变,或者说两条线的绝对强度随激发条件的改变作均称变化。
- 内标元素和欲测定元素的原子量应相近,从而确保激发等过程中,发生相近的解离、电离、扩散、挥发及自吸收等。

##### 7.5.1.2.2 内标线的选择

内标线的选择应满足下列条件:

- 分析线对附近无其他干扰谱线,也应不是自吸收严重的谱线。

## 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/X 射线能谱法;
- 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 的第 4 部分。

本部分代替 GB/T 19267.4—2003《刑事技术微量物证的理化检验 第 4 部分:原子发射光谱法》。

本部分与 GB/T 19267.4—2003 相比主要变化有:

- 增加了术语和定义(本部分的 3.8~3.13、3.23、3.27~3.30);
- 增加了电感耦合等离子体焰炬(ICP)发射光谱分析的内容(本部分的 5.2.1.2、6.1.2、6.2.2、6.2.3);
- 修改了原理部分(本部分和 GB/T 19267.4—2003 的第 4 章);
- 删除了关于仪器的部分内容(GB/T 19267.4—2003 的 5.4);
- 修改了样品制备及进样技术的内容(本部分和 GB/T 19267.4—2003 的第 6 章);
- 修改了试验方法的内容(本部分和 GB/T 19267.4—2003 的第 7 章);
- 修改了结果表述(本部分的 8.1、8.3,GB/T 19267.4—2003 的 8.1、8.3)。

本部分由中华人民共和国公安部提出。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会理化检验标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 4)归口。

本部分起草单位:山西省公安厅。

本部分主要起草人:陈承现。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 19267.4—2003。