

司法 鉴 定 技 术 规 范

SF/Z JD0107017—2015

生物检材中 32 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

2015-11-20 发布

2015-11-20 实施

中华人民共和国司法部司法鉴定管理局 发布

目 次

前言.....	I
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器.....	2
6 测定步骤.....	2
7 结果计算和表述.....	3
8 平行试验.....	4
9 分析结果评价.....	4
附录 A.....	5
附录 B.....	7

前 言

本技术规范的附录A和附录B均为资料性附录。

本技术规范按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本技术规范由司法部司法鉴定科学技术研究所、江苏大学司法鉴定所、陕西西研微量物证司法鉴定所提出。

本技术规范由司法部司法鉴定管理局归口。

本技术规范由司法部司法鉴定科学技术研究所、江苏大学司法鉴定所、陕西西研微量物证司法鉴定所负责起草。

本技术规范主要起草人：马栋、沈敏、谢吉民、柯玲、卓先义、向平、石敏侠、荆俊杰。

生物检材中 32 种元素的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本技术规范规定了生物检材（血液、尿液、头发）中 32 种元素（参见附录 A）的电感耦合等离子体质谱定量分析方法。

本技术规范适用于生物检材（血液、尿液、头发）中 32 种元素（参见附录 A）的电感耦合等离子体质谱定量分析。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术规范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技术规范。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术规范。

GB/T 4842-2006 氩

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682-2008，ISO 3696：1987，MOD）

GA/T 122-1995 毒物分析名词术语原理

3 原理

加热密闭容器内的血液和头发样品，使血液和头发样品中的有机质在强酸和强氧化剂的作用下被破坏。尿液样品可采用直接稀释方法降低基质效应的影响。经处理后的上述样品使用指定的元素（参见附录 A）作为内标，采用在线内标加入法将内标溶液和消解溶液同时通过蠕动泵导入电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）系统，样品经雾化、解离、原子化、离子化等过程后，对待测元素按照质荷比进行检测。

4 试剂和材料

4.1 实验用水

GB/T 6682-2008 规定的一级水。

4.2 30%过氧化氢溶液

优级纯。

4.3 65%浓硝酸溶液

优级纯。

4.4 5%硝酸溶液

由 65%浓硝酸加去离子水配制而成。

4.5 ICP-MS 调谐溶液

^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{205}Tl 混合标准溶液（浓度为 $1\mu\text{g/L}$ ），溶剂为 2%硝酸，在冰箱中冷藏保存，保存有效期为 12 个月。

4.6 内标混合储备液

含 ^6Li 、 ^{72}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{115}In 、 ^{159}Tb 元素的混合储备液（浓度为 10mg/L ），溶剂为 5%硝酸。在冰箱中冷藏保存，保存有效期为 12 个月。

4.7 内标混合工作液

吸取适量的内标储备液用 5%硝酸溶液配制成浓度为 $20\mu\text{g/L}$ 内标工作液。冰箱中冷藏保存，保存有效期为 3 个月。

4.8 标准储备液

含待测元素的标准溶液（浓度为 10mg/L ），溶剂为 5%硝酸。冰箱中冷藏保存，保存有效期为 12 个月。

4.9 标准工作溶液

吸取适量标准储备液，加 5%硝酸溶液逐级稀释得各浓度的工作溶液，检测时现场配制。

4.10 氩气

纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.11 样品管

聚丙烯材质。

4.12 容量瓶

10mL（聚丙烯材质）。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体质谱仪

质量扫描范围 6-260amu。

5.2 干式恒温器

可控温度范围 20-120℃，温度稳定性 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.3 精密移液器

500 μL 、1mL。

5.4 分析天平

感量 0.1mg。

6 测定步骤

6.1 样品前处理

6.1.1 头发前处理

将头发样品放入样品管中，依次采用丙酮、水、水、丙酮对头发样品振荡清洗，晾干后使用不锈钢剪刀将头发剪成约1mm每段。称取20mg头发两份于样品管中，分别加入65%的浓硝酸800 μ L和30%的过氧化氢200 μ L，密闭静置10分钟后，将样品管置于干式恒温器升温至90 $^{\circ}$ C加热消解3小时。待消解完成后，使消解溶液降至室温（可采用冰水浴迅速降温），在通风橱内旋开瓶盖，转移消解溶液于容量瓶中，用少许水连续冲洗样品管三次，合并倒入10mL容量瓶，继续加入水定容至刻度。

6.1.2 血液前处理

使用精密移液器吸取两份250 μ L血液样本于样品管中，分别加入65%的浓硝酸800 μ L和30%的过氧化氢200 μ L，密闭静置10分钟后，将样品管置于干式恒温器升温至90 $^{\circ}$ C加热消解3小时。待消解完成后，使消解溶液降至室温（可采用冰水浴迅速降温），在通风橱内旋开瓶盖，转移消解溶液于容量瓶中，用少许水连续冲洗样品管三次，合并倒入10mL容量瓶，继续加入水定容至刻度。

6.1.3 尿液前处理

使用精密移液器吸取两份 250 μ L 尿液样本于 10mL 容量瓶中，加入 5%的硝酸定容至刻度。

6.2 样品测定

6.2.1 质谱条件

每次测定前使用调谐液对ICP-MS仪器参数优化，要求双电荷干扰小于1.5%，氧化物干扰小于3.0%，质谱参考条件可见附录B。

6.2.2 制订标准曲线

采用在线内标加入法将内标溶液和标准工作溶液（1:20，v:v），通过蠕动泵一并导入电感耦合等离子体质谱系统进行检测。标准工作溶液检测完成后，以各待测元素响应值和内标元素响应值之比（Y）为纵坐标，标准工作溶液相应浓度值（C， μ g/L）为横坐标绘制标准曲线。

6.2.3 样品测定

按6.2.2项下对6.1所得样品进行检测，采用内标-标准曲线法或内标-单点法，以待测元素和内标元素响应值之比计算各待测元素的浓度。用内标-标准曲线法时，检材中待测元素的浓度应在线性范围内，用内标-单点法时检材中待测元素的浓度应在标准溶液浓度的 \pm 30%内。

7 结果计算和表述

7.1 内标-标准曲线法

对6.2.3项下所得待测元素和内标元素响应值之比按式（1）代入计算血液、尿液、头发样品中待测元素的质量浓度C。

$$C = \frac{Y - a}{b} \times m \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- C—血液、尿液样品中待测元素的质量浓度(μ g/L)或头发样品中待测元素的质量分数(μ g/Kg)；
- Y—血液、尿液或头发样品中待测元素与内标物的响应值之比；
- a—线性方程的截距；
- b—线性方程的斜率；
- m—血液、尿液或头发样品稀释倍数。

7.2 内标-单点校正法

对6.2.3项下所得待测元素和内标元素响应值之比按式(2)代入计算血液、尿液、头发样品中待测元素的浓度*C*。

$$C = \frac{A \times A_i' \times c}{A_i \times A'} \times m \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C—血液、尿液样品中待测元素的质量浓度(μg/L)或头发样品中待测元素的质量分数(μg/Kg);

A—血液、尿液或头发样品中待测物的响应值;

A'—标准溶液中待测物的响应值;

A_i'—标准溶液中内标物的响应值;

A_i—血液、尿液或头发样品中内标物的响应值;

c—标准溶液中待测元素浓度 (μg/L);

m—血液、尿液或头发样品稀释倍数。

8 平行试验

记录2份平行操作的检材样品含量,按公式(3)计算相对相差:

$$RD = \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

RD—相对相差(%)

X₁、*X₂*—两份血液、尿液、头发样品中待测元素平行定量测定的含量数值;

\bar{X} —两份血液、尿液、头发样品中待测元素平行定量测定含量的平均值。

9 分析结果评价

两份检材的相对相差若不超过20%,定量数据可靠,结果按两份检材的平均值计算,否则需要重新进行测定。

附 录 A
(资料性附录)
血液和尿液中元素检测方法学评价

元素(符号)	英文名称	质量数	内标	检出限(ng/mL)		定量限 (ng/mL)	线性范围 (ng/mL)	线性回归方程	线性相关系数
				血液	尿液				
锂(Li)	Lithium	7	⁶ Li	0.001	0.003	0.01	0.01~10	y=1.2810x+0.0624	0.9996
铍(Be)	Beryllium	9	⁶ Li	0.0004	0.002	0.01	0.01~50	y=0.2847x+0.0027	1.0000
硼(B)	Boron	11	⁶ Li	0.026	0.12	0.04	0.5~500	y=0.3361x+0.1932	0.9999
镁(Mg)	Magnesium	24	⁷² Ge	1	0.059	5	5~10000	y=0.8738x+0.5530	1.000
铝(Al)	Aluminium	27	⁷² Ge	0.2	0.19	1	1~200	y=0.8814x+0.9404	1.000
钙(Ca)	Calcium	43	⁷² Ge	21.8	4.64	50	50~20000	y=0.0013x+0.0137	0.9996
钛(Ti)	Titanium	47	⁷² Ge	0.01	0.017	0.05	0.05~100	y=0.0667x+0.0149	0.9999
钒(V)	Vanadium	51	⁷² Ge	0.001	0.0007	0.01	0.01~100	y=1.5210x+0.0074	0.9996
铬(Cr)	Chromium	53	⁷² Ge	0.02	0.008	0.05	0.05~100	y=0.1603x+0.0130	0.9998
锰(Mn)	Manganese	55	⁷² Ge	0.01	0.016	0.05	0.05~50	y=0.8967x+0.0489	0.9999
铁(Fe)	Iron	57	⁷² Ge	0.4	0.49	1	1~50000	y=0.0294x+0.3269	0.9997
钴(Co)	Cobalt	59	⁷² Ge	0.002	0.0004	0.005	0.005~10	y=0.9883x+0.0017	0.9998
镍(Ni)	Nickel	60	⁷² Ge	0.008	0.003	0.01	0.01~50	y=0.3175x+0.0071	0.9999
铜(Cu)	Copper	63	⁷² Ge	0.1	0.011	0.5	0.5~100	y=0.4872x+0.0704	1.0000
锌(Zn)	Zinc	66	⁷² Ge	0.28	0.15	1	1~2000	y=0.8933x+3.2440	0.9994
镓(Ga)	Gallium	69	⁷² Ge	0.001	0.0005	0.005	0.005~10	y=0.5632x+0.0012	1.0000
砷(As)	Arsenic	75	⁷² Ge	0.0016	0.011	0.01	0.01~100	y=0.1204x+0.0012	1.0000
硒(Se)	Selenium	82	⁸⁹ Y	0.016	0.085	0.1	0.1~500	y=0.0599x+0.0068	1.000
铷(Rb)	Rubidium	85	⁸⁹ Y	0.0008	0.0009	0.005	0.005~200	y=0.9765x-0.0023	0.9999
锶(Sr)	Strontium	88	⁸⁹ Y	0.017	0.004	0.05	0.05~50	y=1.3560x+0.0302	0.9997
锆(Zr)	Zirconium	90	⁸⁹ Y	0.002	0.001	0.01	0.01~10	y=0.8560x+0.0044	0.9999
钼(Mo)	Molybdenum	95	⁸⁹ Y	0.0004	0.0008	0.001	0.001~50	y=0.2700x+0.0006	1.0000
银(Ag)	Silver	107	¹¹⁵ In	0.0014	0.002	0.005	0.005~10	y=0.5852x+0.0009	0.9998
镉(Cd)	Cadmium	111	¹¹⁵ In	0.0006	0.0005	0.005	0.005~10	y=0.1496x+0.0002	1.0000
锡(Sn)	Tin	118	¹¹⁵ In	0.01	0.02	0.05	0.05~100	y=0.3212x+0.0668	1.0000
锑(Sb)	Antimony	121	¹¹⁵ In	0.005	0.001	0.01	0.01~10	y=0.4668x+0.0028	0.9998
铯(Cs)	Cesium	133	¹⁵⁹ Tb	0.0002	0.0001	0.001	0.001~5	y=1.5630x+0.0005	0.9999
钡(Ba)	Barium	137	¹⁵⁹ Tb	0.005	0.006	0.01	0.01~50	y=0.1689x+0.0052	1.0000

铊(Tl)	Thallium	205	¹⁵⁹ Tb	0.0004	0.0002	0.001	0.001~10	y=1.3350x+0.0024	0.9996
铅(Pb)	Lead	208	¹⁵⁹ Tb	0.011	0.008	0.05	0.05~100	y=0.6020x+0.0038	0.9998
钍(Th)	Thorium	232	¹⁵⁹ Tb	0.0002	0.001	0.001	0.001~10	y=1.7600x+0.0011	1.0000
铀(U)	Uranium	238	¹⁵⁹ Tb	0.0004	0.0003	0.001	0.001~100	y=0.6334x+0.0001	0.9999

头发中元素检测方法学评价

元素(符号)	英文名称	质量数	内标	检出限 (μg/g)	定量限 (μg/g)	线性范围 (μg/g)	线性回归方程	线性相关系数
锂(Li)	Lithium	7	⁶ Li	0.0005	0.005	0.01-5	y=0.4064x+0.0685	0.9997
铍(Be)	Beryllium	9	⁶ Li	0.0002	0.005	0.01-50	y=1.1440x+0.0010	0.9997
硼(B)	Boron	11	⁶ Li	0.013	0.02	0.5-50	y=0.0784x+0.0345	0.9998
镁(Mg)	Magnesium	24	⁷² Ge	0.5	2.5	5-20000	y=0.8682x+1.0450	0.9999
铝(Al)	Aluminium	27	⁷² Ge	0.1	0.5	1-200	y=1.0450x+3.0880	0.9994
钙(Ca)	Calcium	43	⁷² Ge	10.9	25.0	50-20000	y=0.0022x+0.0615	1.0000
钛(Ti)	Titanium	47	⁷² Ge	0.005	0.025	0.05-50	y=0.1134x+0.0120	1.0000
钒(V)	Vanadium	51	⁷² Ge	0.0005	0.005	0.01-200	y=1.3400x-0.0532	1.0000
铬(Cr)	Chromium	53	⁷² Ge	0.056	0.25	0.5-200	y=0.1459x+0.0234	1.0000
锰(Mn)	Manganese	55	⁷² Ge	0.005	0.025	0.05-200	y=1.7080x+0.1593	1.0000
铁(Fe)	Iron	57	⁷² Ge	0.2	2.5	5-2000	y=0.0363x+0.4318	0.9999
钴(Co)	Cobalt	59	⁷² Ge	0.0023	0.005	0.01-200	y=1.3890x+0.0038	0.9999
镍(Ni)	Nickel	60	⁷² Ge	0.0044	0.025	0.05-200	y=0.1892x+0.0105	0.9996
铜(Cu)	Copper	63	⁷² Ge	0.05	0.25	0.5-200	y=0.4267x+0.1914	0.9998
锌(Zn)	Zinc	66	⁷² Ge	0.14	0.5	1-2000	y=0.1029x+0.2586	0.9997
镓(Ga)	Gallium	69	⁷² Ge	0.0012	0.0025	0.005-200	y=0.7504x+0.0027	0.9996
砷(As)	Arsenic	75	⁷² Ge	0.0008	0.005	0.01-200	y=0.6687x+0.0149	1.0000
硒(Se)	Selenium	82	⁸⁹ Y	0.0078	0.05	0.1-2000	y=0.0072x+0.0016	0.9999
铷(Rb)	Rubidium	85	⁸⁹ Y	0.0004	0.0025	0.005-200	y=0.9049x+0.0034	0.9998
锶(Sr)	Strontium	88	⁸⁹ Y	0.0087	0.025	0.05-200	y=1.2920x+0.0518	0.9997
锆(Zr)	Zirconium	90	⁸⁹ Y	0.001	0.005	0.01-50	y=0.9475x+0.0041	0.9999
钼(Mo)	Molybdenum	95	⁸⁹ Y	0.0002	0.0005	0.001-200	y=0.2424x-0.0005	0.9999
银(Ag)	Silver	107	¹¹⁵ In	0.0007	0.005	0.001-200	y=0.6171x+0.0006	0.9997
镉(Cd)	Cadmium	111	¹¹⁵ In	0.0003	0.0025	0.005-200	y=0.1281x-0.000002	0.9995
锡(Sn)	Tin	118	¹¹⁵ In	0.005	0.025	0.05-50	y=0.3149x+0.0437	1.0000
锑(Sb)	Antimony	121	¹¹⁵ In	0.005	0.025	0.05-50	y=0.4439x+0.0031	1.0000
铯(Cs)	Cesium	133	¹⁵⁹ Tb	0.0001	0.025	0.001-50	y=1.463x+0.0009	1.0000
钡(Ba)	Barium	137	¹⁵⁹ Tb	0.0026	0.025	0.05-200	y=0.1854x+0.0010	0.9998
铊(Tl)	Thallium	205	¹⁵⁹ Tb	0.0002	0.0005	0.001-200	y=0.8877x+0.0006	0.9999
铅(Pb)	Lead	208	¹⁵⁹ Tb	0.0057	0.025	0.05-200	y=0.6558x+0.1507	0.9997
钍(Th)	Thorium	232	¹⁵⁹ Tb	0.0001	0.0005	0.001-200	y=1.3760x+0.0008	0.9999
铀(U)	Uranium	238	¹⁵⁹ Tb	0.0002	0.0005	0.001-200	y=1.5280x+0.0005	0.9999

附 录 B
(资料性附录)
血液、尿液和头发检测参考条件

载气流速	0.86 L/min
辅助气流速	0.22 L/min
等离子气流速	15 L/min
射频功率	1500 W
采样深度	8 mm
蠕动泵流速	0.1 rps
采样模式	Peaking hopping
积分时间	0.1 s
重复测定次数	3 次
