



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH003-2015

稻米 镉的测定 X 射线荧光光谱法

Rice —Determination of cadmium
—X ray fluorescence spectrometry method

2015-07-01 发布

2015-10-01 实施

中国分析测试协会发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：钢研纳克检测技术有限公司、湖南省粮油科学研究设计院(湖南省粮油产品质量监测中心)

本标准共同实验和验证单位：钢研纳克检测技术有限公司、湖南省粮油科学研究设计院、辽宁省粮油检验监测所、湖南师范大学，国家粮油质量监督检验中心

本标准主要起草人：杨植岗、刘明博、陈永彦、廖学亮、许艳霞、倪小英、覃世民、梅广、黄力

稻米 镉的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了由 X 射线荧光光谱法测定稻米中镉含量的筛检方法。

本标准适用于稻米及制品（含糙米、精米和米粉）中镉含量的筛检。本标准包含初筛和复筛：初筛用于对稻米镉含量是否超标的初步判断，检出限 0.068mg/kg，定量限 0.230mg/kg；复筛用于疑似超标样品的进一步判定，检出限 0.046mg/kg，定量限 0.150mg/kg。

本标准也可用于稻米中镉含量的定量测定，定量测定范围 0.066 mg/kg ~ 2.0 mg/kg。

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，仅所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 5009.15 食品安全国家标准 食品中镉的测定

GB/T 5490 粮油检验 一般规则

GB 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB/T 5494 粮油检验 粮食、油料的杂质、不完善粒检验

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

3 方法提要

净稻谷经脱壳后碾磨成糙米、制成精米或研磨为米粉，即糙米、精米或米粉，置于样品杯中，经高能 X 射线激发，得到样品中镉元素的 X 射线荧光，根据 X 射线荧光辐射量与样品中镉元素含量的函数关系进行定量。

4 仪器与设备

4.1 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

（如：NX-100F 食品重金属检测仪），仪器配置参数参见附录 A。

注：提供此信息仅为了方便本标准的使用者，而不是指定 NX-100F 食品重金属检测仪，任何可以得到与其方法结果相同的仪器均可使用。

4.2 分样器或分样板。

4.3 实验室用砬谷机。

4.4 实验室用碾米机。

4.5 实验室用谷物粉碎机。

5 取样和制样

5.1 扦样与分样

按 GB/T 5490 和 GB 5491 执行。

5.2 样品制备

将待测稻谷样品（糙米、精米及米粉样品直接按“6 仪器准备”执行，无须样品制备）按 GB/T 5494 的方法除去杂质、破碎粒得到净稻谷，根据检测需要将净稻谷用实验室用砬谷机（4.3）、实验室用碾米机（4.4）或实验室用谷物粉碎机（4.5）制备成相应的糙米、精米或米粉，作为测试样品备用。

5.2.1 糙米样品的制备

将净稻谷用实验室用砬谷机进行脱壳，拣出糙米中的稻谷粒剥壳或再次脱壳得到糙米粒，同时拣出糠中的糙米粒，一并并入糙米，装入样品袋备用。

5.2.2 精米样品的制备

将 5.2.1 得到的糙米粒用实验室用碾米机得到需要精度等级的大米样品，装入样品袋备用。

5.2.3 米粉样品的制备

将 5.2.1 得到的糙米粒或 5.2.2 得到的精米粒用谷物粉碎机粉碎得到相应糙米粉或精米粉，装入样品袋备用。

6 仪器准备与操作步骤

6.1 接通能量色散型 X 射线荧光光谱仪（4.1）的电源，打开仪器检测软件界面，按照仪器说明书预热使检测系统工作正常后方可进行测试。

6.2 用系列含镉稻米标准样品建立校准曲线。

6.3 输入样品信息。

6.4 将样品杯放入测试槽中。

6.5 设置仪器参数。

6.6 仪器按预先设定的程序完成整个测量过程。

6.7 根据需要，可通过测量标准样品监控仪器漂移和验证最初校准的有效性。

7 筛检步骤

7.1 稻米中镉含量的分类范围为：

——不超标样品：含量小于 0.2 mg/kg；

——超标样品：含量介于 0.2 mg/kg 至 0.4 mg/kg 之间（包括 0.2 mg/kg、0.4 mg/kg）；

——严重超标样品：含量大于 0.4 mg/kg。

7.2 筛检规则参见附录 B

7.3 按照测试时间不同，把筛检分为两个阶段：

初筛和复筛。两种模式下仪器其它条件一致，所用校准曲线应分别绘制。如初筛阶段已能判断被测样品处于某一含量区间，则测试结束；否则仪器将继续测量并自动转入复筛模式，直至完成判别。从启动测量程序开始，初筛时间不超过 300s；复筛时间不超过 1200s。即当被测样品完成初筛后，测量继续进行至复筛结束。见图 1。

7.4 在初筛模式下测试样品。

在置信度为 95%条件下，若测试结果显示镉的含量小于 0.118 mg/kg，则判定样品中镉的含量小于 0.2 mg/kg（即不超标）；若测试结果显示镉的含量大于 0.497 mg/kg，则判定样品中镉的含量大于 0.4 mg/kg（即严重超标）；若测试结果显示 $0.118 \text{ mg/kg} \leq \text{测试结果} \leq 0.497 \text{ mg/kg}$ （即疑似超标），则此样品进入复筛模式。

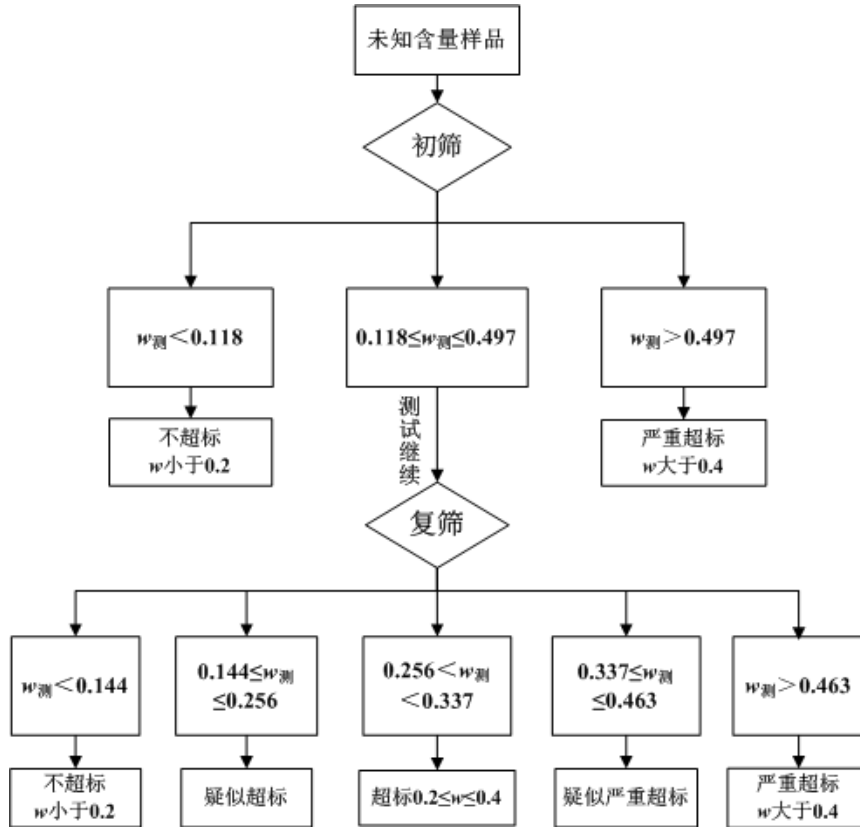
7.5 在复筛模式下测试样品。

在置信度为 95%的条件下，若测试结果显示镉的含量小于 0.144 mg/kg，则判定样品中镉的含量小于 0.2 mg/kg（即不超标）；若测试结果显示镉的含量大于 0.463 mg/kg，则判定样品中镉的含量大于 0.4 mg/kg（即严重超标）；若 $0.256 \text{ mg/kg} < \text{测试结果} < 0.337 \text{ mg/kg}$ ，判定样品中镉的含量在 0.2~0.4 mg/kg 之间（即超标）。若 $0.144 \text{ mg/kg} \leq \text{测试结果} \leq 0.256 \text{ mg/kg}$ ，则判为疑似超标样品；若 $0.337 \leq \text{测试结果} \leq 0.463 \text{ mg/kg}$ ，则判为疑似严重超标样品。

7.6 被判为疑似超标或疑似严重超标的样品，如有必要，可采用 GB 5009.15 的方法进行进一

步确认。

7.7 筛检步骤见图 1。



8 结果表述

根据仪器设计由以下任意一种表述均可。

8.1 筛检结果判定

由仪器直接给出范围判定：

- 含量小于 0.2 mg/kg(不超标)；
- 含量介于 0.2 mg/kg 至 0.4 mg/kg 之间（超标）；
- 含量大于 0.4 mg/kg（严重超标）。

8.2 数值表示

试样中镉含量以毫克每千克（mg/kg）表示，由仪器直接显示和读取。

采用本标准进行样品中镉含量的定量测定时，每个样品应独立测量 2 次，两次测量结果之差不大于重复性 r ，报两次测量值的平均值。

9 检出限、定量限和精密度

9.1 筛检方法的检出限和定量限

初筛模式为：

——检出限 0.068 mg/kg；

——定量限 0.230 mg/kg。

复筛模式为：

——检出限 0.046 mg/kg；

——定量限 0.150 mg/kg。

9.2 筛检方法的精密度

由 5 个实验室分别对 5 个水平的含镉大米样品进行测定，每个实验室对每个水平的样品按 GB/T 6379.1 规定的重复性条件，在初筛和复筛模式下分别测定 6 次。所用试样列于附录 C 中表 C.1。

对各个实验室报出的原始数据(测定值，参见附录 C.1)按 GB/T 6379.2 进行统计分析，精密度见表 1 和表 2。

表 1 精密度（初筛，以 300s 数据为例）

元素	水平范围 $w/(\text{mg/kg})$	重复性限 r	再现性限 R
Cd	0.066 ~ 2.000	$1gr = 0.13511gw^a - 0.8471$	$R = 0.1044w^a + 0.09477$
^a w 是重复测定值的平均值(含量)。			

表 2 精密度（复筛/定量法，以 720s 数据为例）

元素	水平范围 $w/(\text{mg/kg})$	重复性限 r	再现性限 R
Cd	0.066 ~ 2.000	$r = 0.018331w^a + 0.07331$	$R = 0.05457w^a + 0.06787$
^a w 是重复测定值的平均值(含量)。			

9.2.1 重复性

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r)。

9.2.2 再现性

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R)。

10 样品形态的影响

本标准适用于糙米、精米和米粉。尽管同一样品不同形态的测试结果略有差异，但经检验没有显著性差异，见附录 D。

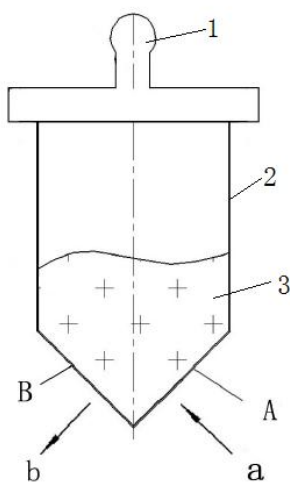
附录 A

能量色散型 X 射线荧光光谱仪的基本要求 (资料性附录)

A.1 配置

- A.1.1 X 射线管：风冷侧窗 X 射线管，激发电压 $\geq 65\text{kV}$
- A.1.2 高压电源：高精度数字控制高压电源，输出高压 $\geq 65\text{kV}$
- A.1.3 探测器：分辨率优于 130eV (5.889keV , $\text{Mn:K}\alpha$)
- A.1.4 样品杯：样品杯可采用楔形结构，见图 A.1。

包括杯体和杯盖。杯体上有形成预定夹角的第一表面 A 和第二表面 B，其中，X 射线从第一表面 A 入射，被 X 射线激发的样品产生的荧光从第二表面 B 出射；样品杯盖用于覆盖杯体的顶



A.1 楔形样品杯

说明：

- 1- 样品杯盖；
- 2- 样品杯体；
- 3- 样品；
- A, B- 分别为楔形的两个表面；
- a, b- 分别为入射和出射 X 荧光。

A.2 射线防护

优于国标 GBZ115-2002 《X 射线衍射仪和荧光分析仪卫生防护标准》

A.3 仪器使用注意事项

测量样品前，用中间含量的标准样品检验仪器内置校准曲线的有效性。如上述样品镉元素分析结果处于该标准样品标准值的扩展不确定度范围内，则执行后续程序。否则需重新建立校准曲线。

采用本标准进行镉含量的定量测定时，为保证更好的校准效果，用于建立校准曲线的标准样品的状态，同待测样品宜保持一致。即测糙米、精米样品时分别采用糙米、精米标准样品建立的校准曲线；测米粉样品时，采用粒度比较接近的米粉标准样品建立的校准曲线。

附录 B

筛检规则

(资料性附录)

B.1 规则说明

检测方法的临界差（95%置信度）符合：

$$CrD_{95} \left(\left| \bar{X} - \mu_0 \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{(n-1)}{n}}, (n = 1, 2, \dots)$$

其中 \bar{X} 为两次测量平均值， μ_0 为参照值， R 为方法的再现性限， r 为方法的重复性限。

对于筛检而言，同一样品仅查一次，即 $n=1$ ， \bar{X} 即为测量值， μ_0 即为限值（本标准规定 0.2 mg/kg 为超标限、0.4mg/kg 为严重超标限）。因此，判断测量值同限值的临界差则简化为

$$CrD_{95} \left(\left| X - \mu_0 \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} R$$

其中 X 为筛检方法的测量值。当 $X < \mu_0 - CrD_{95}$ 为不超标， $X > \mu_0 + CrD_{95}$ 为超标。介于两者之间则为可疑区间。

B.2 数值确定

按照这一原则，本标准对不同实验室、不同仪器和不同人员在初筛、复筛模式下对系列样品的测量结果进行统计，计算出方法的重复性限 r 和再现性限 R 分别同含量间的相关性，分别得到初筛、复筛模式下 0.2mg/kg、0.4 mg/kg 两个含量的 CrD_{95} 数值，见表 B.1。按上述是否超标原则作出判断。

表 B.1 CrD_{95} 数值表，根据 R 计算

含量 w/ (mg/kg)	CrD_{95}	
	初筛 (300s)	复筛 (720s) (例)
0.2	0.082 mg/kg	0.056 mg/kg
0.4	0.097 mg/kg	0.063 mg/kg

附录 C

精密度实验数据表

（资料性附录）

表 C.1 初筛精密度实验数据表

试样 编号	认可值 $w/(\text{mg/kg})$	测定值 $w/(\text{mg/kg})$	重复性限 $r/(\text{mg/kg})$	再现性限 $R/(\text{mg/kg})$
1	0.066	0.098	0.104	0.105
2	0.190	0.179	0.113	0.113
3	0.340	0.311	0.121	0.127
4	0.449	0.427	0.127	0.139
5	0.811	0.827	0.139	0.181

表 C.2 复筛精密度实验数据表

试样 编号	认可值 $w/(\text{mg/kg})$	测定值 $w/(\text{mg/kg})$	重复性限 $r/(\text{mg/kg})$	再现性限 $R/(\text{mg/kg})$
1	0.066	0.099	0.075	0.073
2	0.190	0.180	0.077	0.078
3	0.340	0.326	0.079	0.086
4	0.449	0.440	0.081	0.092
5	0.811	0.842	0.089	0.114

附录 D

筛检糙米、精米和米粉测定结果比对

(资料性附录)

由于所用标准样品多为米粉，方法的校准曲线由系列粉状样品获得。为检验直接采用该校准曲线测定糙米、精米带来的差异，分别测定糙米样品、精米样品制成米粉前后的镉含量，数据如下。

表 D.1 筛检糙米和米粉测定结果比对

测量次数	测定值 $w/(\text{mg/kg})$			
	初筛(300s)		复筛(720s)	
	糙米	米粉	糙米	米粉
1	0.182	0.184	0.185	0.204
2	0.189	0.194	0.193	0.185
3	0.196	0.201	0.202	0.19
4	0.202	0.181	0.208	0.199
5	0.18	0.189	0.183	0.207
6	0.186	0.199	0.193	0.187
平均值	0.189	0.191	0.194	0.195
标准差 $s/(\text{mg/kg})$	0.0084	0.0081	0.0096	0.0093
t	0.454		0.244	
$t_{0.05,10}$	2.228		2.228	
结论	$t < t_{0.05,10}$, 无显著差异			

表 D.2 筛检精米和米粉测定结果比对

测量次数	测定值			
	$w/(\text{mg/kg})$			
	初筛 (300s)		复筛 (720s)	
	精米	米粉	精米	米粉
1	0.417	0.416	0.404	0.395
2	0.405	0.472	0.347	0.404
3	0.379	0.366	0.369	0.386
4	0.374	0.391	0.358	0.364
5	0.396	0.513	0.394	0.442
6	0.353	0.344	0.374	0.350
平均值	0.387	0.417	0.374	0.390
标准差 $s/(\text{mg/kg})$	0.0233	0.0648	0.0215	0.0323
t	1.060		1.003	
$t_{0.05,10}$	2.228		2.228	
结论	$t < t_{0.05,10}$, 无显著差异			

经一致性检验 (t 检验法), 糙米或精米样品直接测定结果同制成米粉后的测定结果之间无显著性差异, 本标准可直接用于糙米和精米中镉含量的筛检。