

T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH011-2018

谷物 镉的测定 稀酸提取-火焰原子荧光光谱法

Cereals—Determination of cadmium—Diluted acid
extraction coupled with flame atomic fluorescence
spectrometry

2018-07-27 发布

2018-09-01 实施

中国分析测试协会发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 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：国家粮食局科学研究院，北京金索坤技术开发有限公司。

本标准共同实验和验证单位：中国科学院生态环境研究中心，国家粮油标准研究验证测试中心，北京科技大学化学分析中心，北京农业质量标准与检测技术研究中心，河南衡谱分析检测技术有限公司，核工业二三〇研究所，湖南省农业科学院稻米及制品检测中心。

本标准主要起草人：周明慧，高树林，王松雪，张洁琼，杨永坛，陆安详，岳启建，龚浩如，马静，王佳利，李志华，伍燕湘，陈曦。

谷物 镉的测定 稀酸提取-火焰原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了稀酸提取-火焰原子荧光光谱测定谷物中镉的方法。

本标准适用于糙米、大米、小麦、玉米中镉的测定。

以称样量0.5g，定容至20 mL计算，方法检出限为0.136 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限为0.408 $\mu\text{g/kg}$ 。

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。凡是注明日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

JJF 1507 标准物质的选择与应用

3 原理

火焰原子荧光光谱法，是将待测溶液以气动雾化方式直接引入传输室，在传输室中与燃气混匀形成气溶胶，输送至阵列火焰汇聚式原子化器，使待测元素原子化。原子化后的原子在高强度特征锐线光源（双阴极空心阴极灯）激发下，使待测原子实现能级跃迁，在去活化的过程中释放原子荧光，待测原子荧光信号的强度与其浓度成正比，以此为待测元素的定量依据。

4 试剂和溶液

除另有说明外，所有试剂纯度均为分析纯，水应符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

4.1 试剂

4.1.1 硝酸（ HNO_3 ）优级纯，CAS 号 7697-37-2。

4.1.2 氧化钙（ CaO ），CAS 号 1305-78-8。

4.1.3 氧化镁（ MgO ），CAS 号 1309-48-4。

4.1.4 硝酸铝（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ），CAS 号 13473-90-0。

4.1.5 丙烷气体（ C_3H_8 ）：纯度>98%。

4.2 溶液配制

4.2.1 硝酸溶液（1+99）：取 1.0 mL 硝酸（4.1.1）用水定容至 100 mL。

4.2.2 背景调试液：称取 84 mg 氧化钙（4.1.2）、101 mg 氧化镁（4.1.3）、834 mg 硝酸铝（4.1.4），溶解于 2000 mL 1%硝酸溶液（4.2.1）中，得到 30.0 $\mu\text{g/mL}$ Ca-30.5 $\mu\text{g/mL}$ Mg-30.0 $\mu\text{g/mL}$ Al 的背景调试液。

4.3 标准品

金属镉（Cd）标准品，纯度为 99.99%（质量分数），或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.4 标准溶液的配制

4.4.1 镉标准储备液（1000 mg/L）：用金属镉标准品（4.3），按 GB/T 602 方法配制；或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.4.2 镉标准中间液（100 $\mu\text{g/L}$ ）：移取 10.0 mL 镉标准储备液（4.4.1）置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，按同样方法将稀释液再稀释三次，稀释成 100 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准中间液。

4.4.3 镉标准系列溶液：准确移取镉标准中间液（4.4.2）0 mL，1.00 mL，3.00 mL，5.00 mL，7.00 mL，10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，即得到质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ ，1.00 $\mu\text{g/L}$ ，3.00 $\mu\text{g/L}$ ，5.00 $\mu\text{g/L}$ ，7.00 $\mu\text{g/L}$ ，10.00 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准系列溶液，镉标准系列溶液现用现配。

5 仪器和设备

5.1 玻璃器皿：均需以体积分数 50%的硝酸浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用一级水冲洗三遍后，晾干备用。

5.2 粉碎机。

5.3 火焰原子荧光光谱仪。

5.4 离心机：可放置 25 mL 或 50 mL 离心管，转速 ≥ 4000 r/min。

5.5 天平：感量为 0.1 mg 和 1 mg。

5.6 样品筛：孔径 0.38 mm。

6 试样制备

按 GB 5491 执行扦样与分样后，将样品粉碎，直至全部通过样品筛（5.6），混匀。

7 试验步骤

7.1 前处理

准确称取 0.2 g~0.5g（精确至 0.0001 g）经过粉碎、混匀的试样于 25 mL 或 50 mL 离心管中，加入 20.0 mL 1%硝酸溶液（4.2.1），盖盖后充分混匀，4000 r/min 离心 5 min 后测试上清液。以 1%硝酸溶液（4.2.1）作为样品空白。

7.2 仪器参考条件

参考条件见附录 A。

7.3 标准工作曲线

将镉标准系列溶液（4.4.3）按浓度由低到高的顺序进行测定，以标准系列溶液中镉的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度值为纵坐标，制作标准工作曲线，要求线性相关系数 $r^2 \geq 0.99$ 。

7.4 试样溶液的测定

使用镉质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准系列溶液（4.4.3），和背景调试液（4.2.2），进行背景测试，建立背景扣除条件。测定样品溶液扣除背景后的原子荧光值，与标准工作曲线比较进行定量计算。如果超出标准工作曲线范围，可用 1%硝酸溶液稀释后再测量。

8 试验数据处理

检测结果按公式（1）进行计算：

$$\omega_{(Cd)} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times V \times f}{m \times 10^3} \dots\dots\dots (1)$$

式中： ω ——样品中镉的质量比，mg/kg；
 ρ_1 ——样品上机溶液中镉的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ_2 ——空白溶液中镉的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 V ——样品溶液定容体积，mL；
 f ——样品稀释倍数；
 m ——样品质量，g。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，并保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 实验室间测试

附录 B 中表 B.1 统计了本方法精密度的实验室间合作测定结果，适用于本分析浓度范围和基质之内的样品。

9.2 重复性限

在同一实验室，由同一操作者使用相同的设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 B.1 所示的重复性限值（ r ）的情况不超过 5%。

9.3 再现性限

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 B.1 所示的再现性限 (R) 的情况不超过 5%。

10 结果质量控制

在进行样品测试时，应使用质量控制物质（优先使用有证标准物质）对测量结果的正确度和精密度进行检查和控制，具体程序参照JJF 1507-2015中7.4、7.5、8.1所述。

附 录 A
(资料性附录)
火焰原子荧光光谱法参考条件

A. 1 火焰原子荧光光谱法参考条件参见表A. 1。

表A. 1 火焰原子荧光光谱法参考条件

仪器参数	数值	仪器参数	数值
光电倍增管电压	-300 V~-430 V	原子化器高度	10 mm~14 mm
灯电流	60 mA~80 mA	空气 1 流量	5.9 L/min~6.1 L/min
积分时间	4 s~5 s	丙烷气流量	180 mL/min~200 mL/min
检测方式	扣背景方式	空气 2 流量	1100 mL/min~1300 mL/min
工作方式	浓度直读		

附录 B
(资料性附录)
精密度数据

A. 2 概述

本标准的重复性限值和再现性限值由 4-9 家实验室合作，按照 ISO 5752-1，ISO 5752-2 和 ISO 5752-6 标准，分别对不同水平浓度镉自然污染谷物样品进行测试，并对实验数据进行统计分析，结果的精密度数据见表 B1。

A. 3 精密度数据

表 B. 1 实验室间合作测定结果

参数	糙米						大米			小麦		玉米
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 1	水平 2	水平 3	水平 1	水平 2	水平 1
实验室数目	9	9	9	4	4	4	9	9	9	4	4	4
参加统计实验室数目	9	9	9	4	4	4	9	9	9	4	4	4
离群实验室数目	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值, m (mg/kg)	0.172	0.255	0.431	0.579	0.710	1.132	0.115	0.217	0.429	0.21	0.305	0.043
重复性标准偏差, S_r (mg/kg)	0.0023	0.0033	0.0034	0.0050	0.0112	0.0186	0.0015	0.0037	0.006	0.0064	0.002	0.0012
重复性限, r (mg/kg)	0.0064	0.0092	0.0095	0.0140	0.0313	0.0520	0.0042	0.0104	0.0168	0.0179	0.0056	0.0034
再现性标准偏差, S_R (mg/kg)	0.0038	0.0045	0.0111	0.0137	0.0212	0.0383	0.0028	0.0056	0.0087	0.0064	0.0054	0.0014
再现性限, R (mg/kg)	0.0106	0.0126	0.0311	0.0382	0.0593	0.1073	0.0078	0.0157	0.0244	0.0179	0.0151	0.0039
HorRat 值	0.11	0.09	0.14	0.1368	0.1785	0.2172	0.11	0.13	0.11	0.15	0.09	0.13