



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH014-2021

粮食 镉的快速测定

固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法

Rapid Determination of Cadmium in Grain

Direct Solid Sampling Electrothermal Vaporization Atomic Absorption

Spectrometry

2021-3-10 发布

2021-3-31 实施

中国分析测试协会发布

前言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本文件起草单位：长沙开元弘盛科技有限公司、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中粮米业（岳阳）有限公司、农业农村部环境保护科研监测所、广东省农业科学院农产品公共监测中心，农业农村部稻米及制品质量监督检验测试中心、农业农村部蔬菜品质监督检验测试中心(北京)。

本文件主要起草人：毛雪飞、冯礼、文胜、徐景锋、黄芙蓉、王旭、牟仁祥、徐东辉、穆莉、邢培哲、李雪。

本文件为首次发布。

粮食 镉快速测定 固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法

1 适用范围

本文件规定了测定粮食中镉含量的固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法。

本文件适用于稻米、小麦、玉米、大豆等粮食样品中镉含量的测定。

当进样量为0.1 g时，方法定量限为0.003 mg/kg，测定范围为0.003~2.0 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5009.3 食品国家安全标准 食品中水分的测定

GB 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电热蒸发器 electrothermal vaporizer

可实现固（液）体样品中待测元素完全蒸发的电加热装置。

3.2

样品舟 sample boat

用于装载固（液）体样品的舟形结构载体。

3.3

热解 pyrolysis

在一定温度和气氛下，样品及待测元素的热分解过程。

4 方法原理

粮食样品导入电热蒸发器后，空气流下加热样品除去水分和有机质，氮氢混合气中热解样品释出的镉送入氢火焰中原子化，镉原子对228.8 nm特征谱线产生吸收，在一定浓度范围内，吸收强度与镉的浓度成正比，外标法定量。

5 试剂与材料

除非另有说明，所用试剂均为优级纯。实验室用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

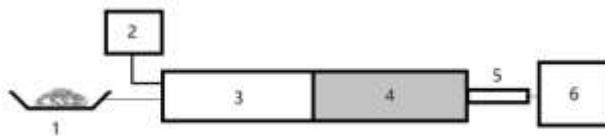
5.1 镉标准储备液： $\rho(\text{Cd})=100.0 \text{ mg/L}$ 。

5.2 镉标准使用溶液： $\rho(\text{Cd})=1.0 \text{ mg/L}$ ，取 1.00 mL 镉标准储备液（5.1）用水定容至 100 mL，常温下可保存 1 个月。

6 仪器设备

6.1 测镉仪：

配备样品舟（石英舟或镍舟）、燃烧管、热解管、原子吸收光度计。测镉仪主要结构见图1。



1-样品舟及样品；2-燃烧和热解气体；3-燃烧炉；4-热解炉；5-火焰原子化器；6-原子吸收光度计。

图1 测镉仪主要结构示意图

6.2 镉空心阴极灯。

6.3 分析天平：感量为0.0001 g。

6.3 样品粉碎机。

注：火焰原子化器5与热解炉4之间用500℃以上高温管路连接，热解炉4内石英管装填有高岭土、氧化镁、氧化铝等颗粒态填料，可显著提高方法的精密度。

7 取样与制样

7.1 扦样与分样

按照GB 5491进行。

7.2 试样的制备

将粮食样品粉碎，全部过40目筛，混匀待测。

7.3 样品水分的测定

依照GB 5009.3测定待测样品中水分含量。

8 测定

8.1 标准曲线的制定

分别取空白溶液以及5、10、50、100、200 μL 标准使用溶液（5.2）进样，此时镉含量分别为0、5、10、50、100、200 ng，以镉的绝对质量（ng）作为横坐标，以得到的积分吸光度值（峰面积）为纵坐标绘制标准曲线，进行定量分析。

8.2 样品测定

8.2.1 仪器和方法参数

测镉仪主要参数条件参见表 1；分析方法参考程序见表 2。

表1 测镉仪主要参数条件

| | |
|---------|------------------------|
| 分析波长 | 228.8 nm |
| 灯电流 | 5.0 mA |
| PMT 负高压 | -400 V |
| 原子化器 | 氢火焰 |
| 空气流量 | 300 mL/min ~500 mL/min |
| 氢气流量 | 250 mL/min ~350mL/min |
| 燃烧炉温度 | 650℃~800℃ |
| 热解炉温度 | 650℃~850℃ |

表2 分析方法参考程序

| 序号 | 程序类型 | 时间 (s) | 起始温度 (℃) | 升温速度 (℃/s) | 目标温度 (℃) | 数据 采集 | 气体 种类 |
|----|-------|-----------|-------------|---------------|-------------|----------|----------------------------------|
| 1 | 干燥 | 5 | 450 | 0 | 450 | 否 | 空气 |
| 2 | 燃烧 | 80 | 450 | 6 | 800 | 否 | 空气 |
| 3 | 热解/检测 | 50 | 800 | 0 | 800 | 是 | N ₂ +H ₂ * |
| 4 | 气体切换 | 10 | 800 | 0 | 450 | 否 | 空气 |

*设定流量的氢气和空气在管路中点燃，氧气被氢气消耗，在线除去燃烧生成的水后获得N₂+H₂。

8.2.2 测定

称取0.1 g样品（精确至0.001 g）于样品舟中，按照8.2.1推荐的方法程序和仪器条件测试样品。如测得的样品中镉超出标准曲线范围，在保证样品均匀性的条件下可在0.02 g~0.3 g范围内调整取样量。

注：当称样量小于0.1 g时精确至0.0001 g。

9 实验数据处理

9.1 结果计算

试样中镉的含量 ω ，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（1）计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m \times m_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

ω ——样品中总镉的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

m_1 ——由标准曲线计算所得的样品中总镉的含量，单位为纳克（ng）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

m_{dm} ——样品的干物质含量，%；

9.2 结果表示

当镉的测定结果小于1.00 mg/kg时，保留到小数点后三位；当测定结果大于等于1.00 mg/kg时，保留三位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

以超过如下重复性要求的情况不超过5%为前提。在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，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不应超过算术平均值的：

- 在样品中镉含量大于1.00 mg/kg时， 10%；
- 样品中镉含量大于0.100 mg/kg且小于或等于1.00 mg/kg时， 15%；
- 样品中镉含量小于或等于0.100 mg/kg时， 20%。

10.2 再现性

以超过如下再现性要求的情况不超过5%为前提。在不同实验室，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不应超过算术平均值的：

- 样品中镉含量大于1.00 mg/kg时， 15%；
- 样品中镉含量大于0.100 mg/kg且小于或等于1.00 mg/kg时， 20%；
- 样品中镉含量小于或等于0.100 mg/kg时， 25%。

10.3 实验室间测定的重复性和再现性

实验室间协同测定结果的精密度数据见附录A中表A.1，可作为本文件实验室间测试的重复性和再现性的参考。

11 质量控制

11.1 可选择合适的已知镉含量的粮食类标准物质验证仪器准确度、稳定性。

11.2 每次实验前需对所用的样品舟进行空白测定，且空样品舟的测得值应低于方法定量限，推荐使用仪器自带的高温净化程序。

附 录 A
(资料性)

实验室间协同测定结果的精密度数据

本标准的重复性限值和再现性限值由 6 家实验室协同测定，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粮食样品进行测试，并对实验数据进行统计分析。实验室间协同测定结果的精密度数据见表 A.1。应用本方法进行大米粉中重金属镉含量的分析，方法精密度符合性评价数据见表 A.2。

表 A.1 实验室间协同测定结果的精密度数据

| 步骤/条件 | 大米 | | | | | | 小麦 | 玉米 | 大豆 |
|---------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 水平 1 | 水平 2 | 水平 3 | 水平 4 | 水平 5 | 水平 6 | 水平 1 | 水平 1 | 水平 1 |
| 实验室数目 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 参加统计实验室数目 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 离群实验室数目 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 平均值, w (mg/kg) | 0.051 | 0.104 | 0.211 | 0.408 | 0.816 | 0.284 | 0.149 | 0.012 | 0.010 |
| 重复性标准偏差, S_r (mg/kg) | 0.0024 | 0.0055 | 0.0070 | 0.017 | 0.030 | 0.014 | 0.0067 | 0.0012 | 0.0010 |
| 重复性限, r (mg/kg) | 0.0068 | 0.016 | 0.020 | 0.048 | 0.083 | 0.038 | 0.019 | 0.0034 | 0.0029 |
| 再现性标准偏差, S_R (mg/kg) | 0.0027 | 0.0056 | 0.0086 | 0.019 | 0.036 | 0.015 | 0.0080 | 0.0012 | 0.0012 |
| 再现性限, R (mg/kg) | 0.0075 | 0.016 | 0.025 | 0.052 | 0.099 | 0.040 | 0.023 | 0.0034 | 0.0032 |
| HorRat 值 | 0.213 | 0.239 | 0.202 | 0.249 | 0.261 | 0.259 | 0.251 | 0.320 | 0.370 |

注：HorRat (Horwitz ratio) 值体现的是实验室间方法精密度的情况，计算结果 <0.5 ，表明实验室间方法精密度良好。

表 A.2 方法精密度符合性评价数据

| 样品名称/ 编号 | 测试结果 (mg/kg) | | 平均值 \bar{Y} (mg/kg) | 指定值 μ_0 (mg/kg) | U _{标样} (mg/kg) | 精密度 (mg/kg) | | | 准确度 (mg/kg) | |
|-------------|-----------------|-------|--------------------------|------------------------|----------------------------|---------------|-------|-------|---------------------|-------|
| | Y_1 | Y_2 | | | | $ Y_1 - Y_2 $ | r | R | $ \bar{Y} - \mu_0 $ | CD' |
| 大米粉 1 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.003 | 0 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.004 |
| 大米粉 2 | 0.056 | 0.055 | 0.055 | 0.059 | 0.008 | 0.001 | 0.012 | 0.015 | 0.004 | 0.015 |
| 大米粉 3 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.02 | 0 | 0.05 | 0.06 | 0 | 0.06 |
| 大米粉 4 | 0.83 | 0.84 | 0.84 | 0.87 | 0.04 | 0.01 | 0.13 | 0.17 | 0.03 | 0.14 |
| 大米粉 5 | 1.31 | 1.31 | 1.31 | 1.28 | 0.03 | 0 | 0.13 | 0.19 | 0.03 | 0.14 |