

《稻米 镉的测定 等离子体固样直接分析发
射光谱法》标准编制说明

目录

一、工作简况.....	1
二、目的和意义	1
三、相关检测方法研究及起草过程	2
四、制定（修订）标准的原则和依据	2
五、分析条件的选择与优化	3
5.1 方法研究的目标	3
5.2 方法原理.....	3
5.3 试剂.....	3
5.4 仪器和设备.....	3
5.5 样品.....	4
5.6 样品前处理	4
5.7 样品分析.....	4
5.8 方法特性说明.....	5
5.9 准确性分析.....	5
5.10 重复性和再现性分析	8
六、方法精密度符合性评价	12
七、贯彻标准的措施	13

一、工作简况

元素镉是一种对人体危害极大的有毒重金属元素，它对身体危害最严重的是造成结缔组织损伤、生殖系统功能障碍、肾损伤、致畸和致癌。最新研究成果还表明，重金属元素镉能引发人类乳腺癌。

粮食是保障国计民生和人们生活的基本生存必需品，确保粮食的安全就是保护民众的生命健康安全，关系到社会和谐与稳定。但近几年，重金属元素污染严重危害耕地和粮食产品的负面报道屡见不鲜，受到人们的高度重视。稻米对于镉元素的吸附作用明显强于玉米、大豆等其他的作物品种。基因越好的大米，就越容易吸收土壤里的重金属元素。

国标中对于食品中元素镉测定的检测方法主要有《GB 5009.15-2014》的石墨炉原子吸收光谱测定方法、《GB 5009.268-2016》的食品中多元素测定的电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）和电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）。这几种方法需要对固体样品进行化学消解等复杂的前处理，分析流程长，对操作人员要求高，所以该类方法难以应用于收粮现场的快速检测。为了不让有毒大米进粮仓，亟需一种操作简单、分析速度快、检测灵敏度高的标准方法。等离子体固相直接分析发射光谱技术作为无机微量元素分析应用的先进技术，具有较高的灵敏度、精密度，样品无需化学消解前处理，检测速度快，在土壤、食品等领域的重金属元素分析中具有广阔的应用前景。

二、目的和意义

近年来，伴随我国工业化的快速发展，土壤不断遭到各种污染的伤害，据统计，目前我国有 2000 万公顷耕地受到重金属元素污染，约占耕地总面积的 1/5，重金属元素镉正通过污染土壤侵入稻米，学者抽样调查显示我国多地市场上约 10% 大米镉元素含量超标。我国年产大米超过 2 亿吨，限于现有检测方法和仪器的局限性，有毒大米若不能及时检出，将会进入粮仓，最终流入市场，危害人们的身体健康。镉元素在体内形成镉硫蛋白，通过血液到达全身，并有选择性地蓄积于肾、肝器官中，是一种对人体危害极大的有毒重金属元素。对重金属元素进

行及时检测，能够有效避免人们购买、食用重金属元素超标的食品，防止人们重金属元素中毒。重金属元素中毒是一个漫长的过程，早期不容易发现，但是随着时间的推移，一旦出现严重的症状时往往已经不可逆转，所以重金属元素的检测日益受到人们的重视。在日益严峻的食品安全形势下，增强对稻米中重金属元素镉的检测的相关标准建立和指导是非常必要的。

三、相关检测方法研究及起草过程

国家标准、地方标准中关于食品中重金属元素的检测多采用原子吸收、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法，等离子体固样直接分析发射光谱法与上述方法相比，具有预处理简单，检测周期短、方便快捷的优势，在实际使用过程中被推荐使用。

第一阶段是前期的资料收集整理过程。该标准前期资料收集工作由杨燕婷承担，收集资料的内容包括目前主要的稻米中重金属元素的检测方法，近年来稻米筛查检测情况，以及周边主要实验室对于稻米中重金属元素检验的主要方法等。

第二阶段段忆翔、代渐雄、邹明强、谢刚、王霓主要承担技术方面的内容；确定主要的前处理方法和仪器参数等内容，并经过具体试验论证和比对实验室送检过程。

第三阶段为起草阶段，最终完成了标准的征求意见稿。

四、制定（修订）标准的原则和依据

标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照《GB/T 1.1—2009 标准化工作导则 第1部分 标准的结构和编写规则》、《GB/T 20001.4—2001 标准编写规则 化学分析方法》、《GB/T 6379.2—2004/ISO 5725.2—1994 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》、《JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定》的规定进行编写和表述。

五、分析条件的选择与优化

5.1 方法研究的目标

本法适用于稻米中重金属元素镉的测定。

5.2 方法原理

净稻谷经脱壳后碾磨成米粉（ ≥ 60 目），简单混样、压片后置于样品盘中，固体样品经高温等离子体火焰直接作用并烧蚀后，获得固体样品中镉元素的发射光谱，根据发射光谱强度与样品中镉元素含量的校正曲线进行定量，如图1所示。

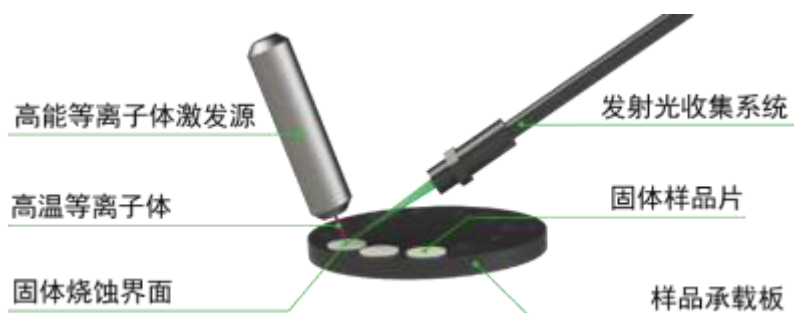


图1 等离子体固样直接分析发射光谱法工作原理

5.3 试剂

5.3.1 氧化铝（纯度 $>99.9\%$ ）；

5.3.2 大米国标样品 GBW(E)100359 镉含量为 0.03 mg/kg；

5.3.3 大米国标样品 GBW(E)100361 镉含量为 0.11 mg/kg；

5.3.4 大米国标样品 GBW(E)100348 镉含量为 0.24 mg/kg；

5.3.5 大米国标样品 GBW(E)100353 镉含量为 0.48 mg/kg；

5.3.6 大米国标样品 GBW(E)100355 镉含量为 0.99 mg/kg；

5.3.7 大米国标样品 GBW(E)100354 镉含量为 1.28 mg/kg。

5.4 仪器和设备

5.4.1 等离子体固样直接分析发射光谱仪。

5.4.2 分样器或分样板。

5.4.3 实验室用砻谷机。

5.4.4 实验室用碾米机。

5.4.5 实验室用粉碎机。

5.4.6 实验室用混匀仪。

5.4.7 实验室用压片机。

5.5 样品

将待测稻谷样品按 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砻谷机(5.4.3)、实验室用碾米机(5.4.4)、实验室用谷物粉碎机(5.4.5)制备成相应的糙米粉和精米粉过筛 (≥ 60 目) 烘干 (104°C , 2 小时) 后作为测试样品备用。

5.6 样品前处理

取样：取步骤 5.5 中得到的糙米粉或精米粉 0.15-0.50g($\pm 3\%$) 与相同质量 ($\pm 3\%$) 的氧化铝 (纯度 $>99.9\%$) 粉于圆底离心管中；

混匀：将离心管置于实验室用混匀仪 (5.4.6) 中混匀 60-120 秒，使粉末充分混匀；

压片：将混匀后的粉末取出用实验室用压片机 (5.4.7) 压片，压力 10 MPa, 5 秒后取出大米样品片备用。

5.7 样品分析

将标准稻米样品片和待测含镉稻米样品片有序放入样品盘中，如图 2a 所示。将样品盘放入样品仓中，输入相应的样品信息后开始测试。测试过程中高温等离子体按预先设定的程序逐个烧蚀稻米样品片，完成整个测量过程。测试完成后样品盘退出，经高温等离子体烧蚀后的稻米样品片如图 2b 所示。

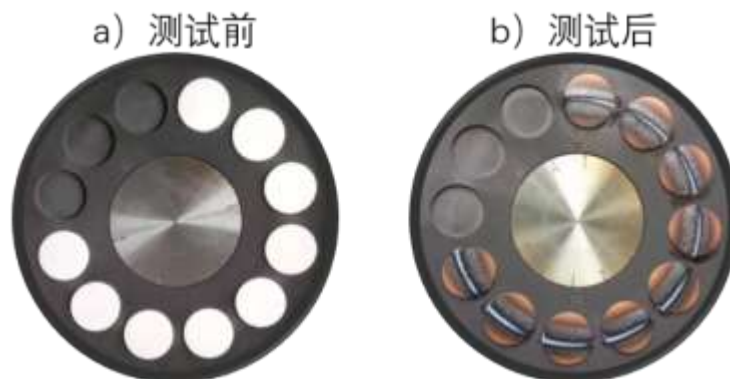


图 2 大米固体样品 a)测试前, b)测试后。

5.8 方法特性说明

将大米国标样品 5.3.2-5.3.7 分别按照 5.6 样品处理方式压片，用于建立大米镉元素的标准曲线，见表 1。

表 1 标准样品的元素浓度

元素	标准样品质量浓度 (mg/kg)
镉	0.03、0.11、0.24、0.48、0.99、1.28

以样品浓度为 X 轴，响应丰度值为 Y 轴，做出大米镉的校正曲线，回归方程见表 2。实验结果表明，在实验浓度或含量范围内呈线性响应。

表 2 镉元素校正曲线方程

元素	校正曲线方程	相关系数 R^2	线性范围 mg/kg
镉	$y=6948X-233$	>0.99	0.03-1.28

5.9 准确性分析

为了分析等离子体固样直接分析发射光谱法对于测定稻米样品中镉的准确性，随机选择 5 个不同产地大米制得的粉末样品和 2 个国标样品送到四川省中安检测有限公司、英格尔检测技术服务（上海）有限公司、潍坊海润华辰检测技术有限公司、山东新佳祥检测技术有限公司、青岛科创质量检测有限公司、上海德易检测技术有限公司 6 家具有 CMA 检测资质的第三方实验室用国标方法进行检测，7 个样品编号分别为 PJ-B002、PJ-B007、PJ-B008、PJ-B0010、PJ-B0011、PJ-B0012（GBW(E)100361）、PJ-B0013（GBW(E)100352）。同时，将这 7 个样品送到 6 家检测实验室单位用等离子体固体分析发射光谱法进行检测，测试结果总结于表 3 中。此外，试用单位—绵阳市产品质量监督检验所使用 PJ10 和国标方法 GB 5009.15-2014 分别对 4 个实际样品（研究所内部样品编号分别为 2019040，2019189，2019052，2019060）进行测试，同时使用 PJ10 对两个标准品 PJ-B0012 和 PJ-B0013 进行了测试，测试结果总结于表 4 中。

表 3 实际样品与准确性检验数据（单位：mg/kg）

序号	1	2	3	4	5	6	7	检测方法
编号	PJ-B002	PJ-B007	PJ-B008	PJ-B010	PJ-B011	PJ-B012 GBW(E) 100361	PJ-B013 GBW(E) 100361	
四川省中安检测有限公司	0.085	0.12	0.069	0.10	0.31	0.083	0.265	GB 5009.15-2014
英格尔检测技术服务（上海）有限公司	0.076	0.10	0.058	0.087	0.32	0.078	0.23	GB 5009.15-2014
潍坊海润华辰检测技术有限公司	0.077	0.098	0.043	0.057	0.23	0.10	0.30	GB 5009.15-2014
山东新佳祥检测技术有限公司	0.0858	0.117	0.0713	0.105	0.353	0.111	0.319	GB 5009.268-2016
青岛科创质量检测有限公司	0.0730	0.119	0.0648	0.0876	0.299	0.0828	0.265	GB 5009.268-2016
上海德易检测技术有限公司	<0.002	0.028	<0.002	<0.002	0.27	0.015	0.20	GB 5009.268-2016
四川省中安检测有限公司	0.101	0.119	0.063	0.125	0.364	0.132	0.337	PJ10
四川合力新创环境监测有限公司	0.090	0.114	0.073	0.091	0.316	0.118	0.324	PJ10
中国检验检疫科学研究院	0.094	0.133	0.048	0.105	0.332	0.110	0.301	PJ10
北京市理化分析测试中心	0.084	0.104	0.037	0.107	0.278	0.076	0.288	PJ10
西北大学	0.111	0.121	0.052	0.107	0.312	0.079	0.295	PJ10
绵阳市产品质量监督检验所	NA	NA	NA	NA	NA	0.086	0.333	PJ10

表 4 实际样品与准确性检验数据（单位：mg/kg）

序号	1	2	3	4	5	6	检测方法
样品编号	2019040	2019189	2019052	2019060	PJ-B012 GBW(E)1 00361	PJ-B013 GBW(E)1 00361	
绵阳市产品质量监督检验所	0.0056	0.069	0.13	0.35	NA	NA	GB 5009.15-2014
绵阳市产品质量监督检验所	未检出	0.067	0.116	0.351	0.086	0.333	PJ10

同时，对比了 6 家试用单位使用 PJ10 对两个国标样品（编号分别为 GBW(E)100361 和 GBW(E)100352，对应 Cd 浓度值分别为 0.11 mg/kg 和 0.32 mg/kg）与 6 家第三方检测单位检测结果的准确性，其检测结果与认可值的偏差总结于表 5 中。表中认可值是标准品标注的浓度，测试值是 PJ10 和国标方法测试得到的结果，偏差是测试值减去认可值得到的数值。并将各种方法的偏差作图详见图 3。

表 5 两个国标样品检测偏差对比

单位名称	单位: mg/kg			检测方法	
	编号	PJ-B012 GBW(E)100361	PJ-B013 GBW(E)100352		
钢研纳克标准品	认可值	0.11	0.32	等离子体固相直接分析发射光谱法 PJ10	
	测试值	0.132	0.337		
四川省中安检测有限公司	偏差	+0.022	+0.017		
	测试值	0.118	0.324		
四川合力新创环境监测有限公司	偏差	+0.008	+0.004		
	测试值	0.110	0.301		
中国检验检疫科学研究院	偏差	0.000	-0.019		
	测试值	0.076	0.288		
北京市理化分析测试中心	偏差	-0.034	-0.032		
	测试值	0.079	0.295		
西北大学	偏差	-0.031	-0.025		
	测试值	0.086	0.333		
绵阳市产品质量监督检验所	偏差	-0.024	+0.013		
	测试值	0.083	0.265		GB 5009.15-2014
四川省中安检测有限公司	偏差	-0.027	-0.055		
	英格尔检测技术服务（上海）有限公司	测试值	0.078		
偏差		-0.032	-0.090		
潍坊海润华辰检测技术有限公司	测试值	0.10	0.30		
	偏差	-0.01	-0.02		
山东新佳祥检测技术有限公司	测试值	0.111	0.319		GB 5009.268-2016
	偏差	+0.001	-0.001		
青岛科创质量检测有限公司	测试值	0.0828	0.265		
	偏差	-0.027	-0.055		
上海德易检测技术有限公司	测试值	0.015	0.20		
	偏差	-0.095	-0.12		

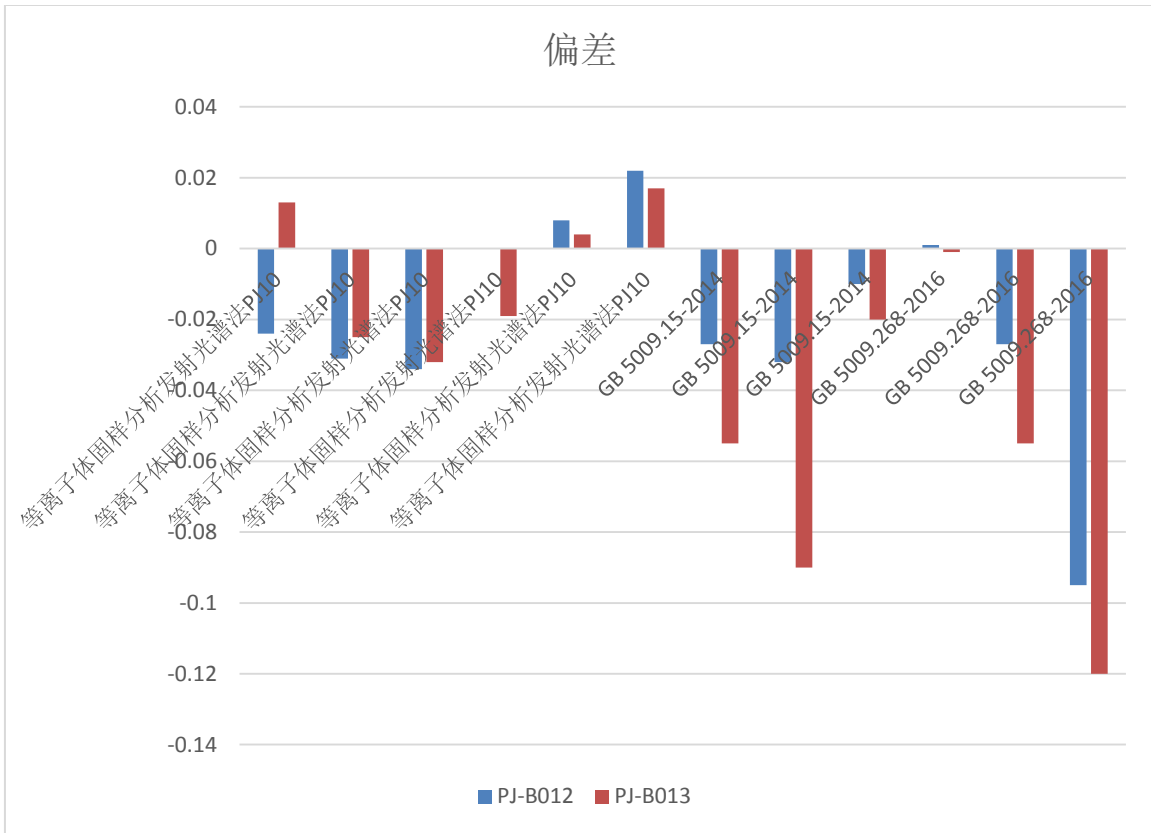


图 3 等离子体固体分析发射光谱仪与国标方法检测结果与认可值之间的偏差

5.10 重复性和再现性分析

为了分析等离子体固样直接分析发射光谱法对于测定稻米样品中镉元素的重复性和再现性，我司提供等离子体固样直接分析发射光谱仪器（PJ10），送到五家单位进行重复性试验。由不同操作人员在不同的实验室对不同的仪器进行操作，各单位检测原始数据详见附件。

重复性限 r 和再现性限 R 依据公式 2 和公式 3 计算得出，其中 S_L^2 为实验室间方差估计值； S_w^2 为实验室内方差估计值； S_r^2 为 S_w^2 的算术平均值； S_R^2 为再现性方差估计值。结果总结于表 6 中，图 4 为重复性限 r 和再现性限 R 与浓度的关系，重复性限 r 和再现性限 R 与浓度的关系总结于表 7 中。

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 \quad (1)$$

$$r = 2.8 * S_r \quad (2)$$

$$R = 2.8 * S_R \quad (3)$$

表 6 五个不同实验室检测结果数据总结 (单位: mg/kg)

序号	编号	认可值 v (mg/kg)	测定值 w (mg/kg)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	GBW(E)100359	0.03	0.035	0.034	0.036
2	GBW(E)100361	0.11	0.117	0.042	0.044
3	GBW(E)100360	0.22	0.202	0.052	0.057
4	GBW(E)100349	0.41	0.397	0.089	0.094
5	GBW(E)100358	0.62	0.597	0.091	0.115
6	GBW(E)100355	0.99	0.992	0.141	0.154

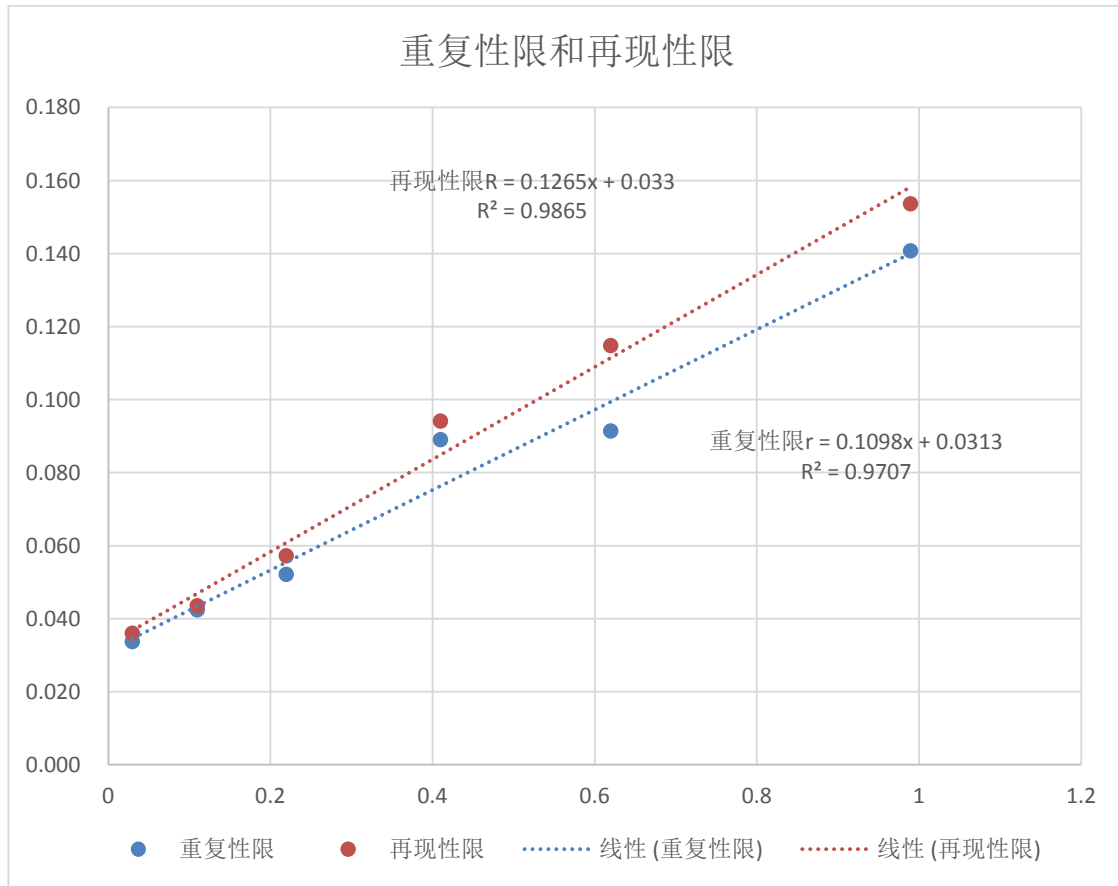


图 4 重复性限和再现性限与浓度的关系

表 7 重复性限和再现性限与浓度的关系

Cd (mg/kg)	重复性限 r	再现性限 R
浓度范围 (0.03-0.99)	$r = 0.1098w + 0.0313$	$R = 0.1265w + 0.0330$
w 为测试平均值		

附五个不同实验室使用 PJ10 获得的重复性试验原始数据，如表 8 至表 12 所示，测试标准品编号分别为 GBW(E)100359，GBW(E)100361，GBW(E)100360，GBW(E)100349，GBW(E)100358，GBW(E)100355；对应 Cd 浓度分别为 0.03，0.11，0.22，0.41，0.62，0.99 mg/kg。

表 8 西北大学重复性试验原始数据 (mg/kg)

认可浓度 测试次数	0.03	0.11	0.22	0.41	0.62	0.99
1	0.027	0.096	0.210	0.394	0.583	1.036
2	0.039	0.119	0.185	0.364	0.637	0.901
3	0.034	0.119	0.207	0.420	0.550	0.966
4	0.062	0.117	0.184	0.376	0.577	0.890
5	0.054	0.108	0.175	0.359	0.502	0.947
6	0.042	0.116	0.205	0.469	0.556	1.017
平均值	0.043	0.113	0.194	0.397	0.568	0.960
RSD	27.5%	7.34%	6.93%	9.59%	7.15%	5.65%

表 9 中国检验检疫科学研究院重复性试验原始数据 (mg/kg)

认可浓度 测试次数	0.03	0.11	0.22	0.41	0.62	0.99
1	0.027	0.096	0.192	0.412	0.614	1.005
2	0.035	0.140	0.215	0.398	0.545	0.955
3	0.015	0.105	0.171	0.352	0.575	1.039
4	0.061	0.127	0.225	0.455	0.521	1.067
5	0.014	0.086	0.174	0.347	0.586	0.947
6	0.031	0.122	0.215	0.406	0.598	1.024
平均值	0.031	0.113	0.199	0.395	0.573	1.006
RSD	51.4%	16.6%	10.6%	9.34%	5.50%	4.30%

表 10 四川合力新创环境监测有限公司重复性试验原始数据 (mg/kg)

认可浓度 测试次数	0.03	0.11	0.22	0.41	0.62	0.99
1	0.027	0.098	0.203	0.401	0.616	1.007
2	0.027	0.097	0.177	0.399	0.607	0.998
3	0.014	0.119	0.161	0.374	0.557	1.040
4	0.033	0.143	0.235	0.433	0.524	1.005
5	0.046	0.146	0.192	0.392	0.657	1.014
6	0.037	0.116	0.203	0.427	0.597	1.024
平均值	0.031	0.120	0.195	0.404	0.593	1.015
RSD	32.2%	16.1%	11.9%	4.99%	7.19%	1.37%

表 11 北京市理化分析测试中心重复性试验原始数据 (mg/kg)

认可浓度 测试次数	0.03	0.11	0.22	0.41	0.62	0.99
1	0.049	0.129	0.245	0.402	0.598	0.960
2	0.041	0.119	0.221	0.401	0.641	1.042
3	0.027	0.104	0.215	0.417	0.625	1.029
4	0.025	0.118	0.186	0.321	0.591	0.812
5	0.032	0.144	0.176	0.347	0.656	0.998
6	0.043	0.110	0.193	0.374	0.618	0.988
平均值	0.036	0.121	0.206	0.377	0.622	0.972
RSD	24.2%	10.8%	11.4%	8.96%	3.64%	7.84%

表 12 四川省中安检测有限公司重复性试验原始数据 (mg/kg)

认可浓度 测试次数	0.03	0.11	0.22	0.41	0.62	0.99
1	0.046	0.130	0.221	0.445	0.652	1.010
2	0.032	0.106	0.226	0.431	0.634	1.017
3	0.048	0.118	0.213	0.411	0.626	0.990
4	0.010	0.093	0.217	0.425	0.647	1.070
5	0.034	0.136	0.224	0.369	0.635	1.042
6	0.048	0.125	0.202	0.375	0.585	0.923
平均值	0.036	0.118	0.217	0.409	0.630	1.009
RSD	36.9%	12.4%	3.70%	6.91%	3.46%	4.55%

六、方法精密度符合性评价

项目组织实施机构北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司向委托机构成都西奇仪器有限公司共发出 5 个不同的大米粉样品，要求委托机构测试大米粉中重金属镉的含量。委托机构的测定结果及统计处理结果见表 13。

表13 大米粉中重金属镉含量分析结果汇总

样品名称 /编号	测试 项目	测试结果 (mg/kg)		平均值 \bar{Y} (mg/kg)	指定值 μ_0 (mg/kg)	$U_{\text{标样}}$ (mg/ kg)	精密度(mg/ kg)			正确度(mg/ kg)		判定 结果
		Y_1	Y_2				$ Y_1 - Y_2 $	r	R	$ \bar{Y} - \mu_0 $	CD'	
大米粉 1	Cd	0.054	0.051	0.053	0.059	0.008	0.003	0.0378	0.0405	0.006	0.039	符合
大米粉 2	Cd	0.12	0.11	0.11	0.11	0.01	0.01	0.043	0.047	0	0.05	符合
大米粉 3	Cd	0.34	0.36	0.35	0.32	0.02	0.02	0.066	0.073	0.03	0.07	符合
大米粉 4	Cd	0.52	0.50	0.51	0.48	0.02	0.02	0.084	0.094	0.03	0.09	符合
大米粉 5	Cd	0.94	0.90	0.92	0.87	0.04	0.04	0.127	0.143	0.05	0.14	符合

从表 13 中可以看出，委托机构测试的五个样品的检测结果均符合方法重复性限和再现性限的规定。

七、贯彻标准的措施

建议该项标准作为稻米中重金属镉的检测过程中的一项重要工作内容，鉴于等离子体固样直接分析发射光谱法具有检测时间短、检测结果准等优势，需要对整个等离子体固样直接分析发射光谱法的检验过程予以规范，以明确采用该方法检验稻米中重金属镉的整个检验规程。建议在稻米中重金属镉的检测过程中采用该方法。