



CAIA

# 中国分析测试协会标准

CAIA/SH001-2015

---

## 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

---

中国分析测试协会标准化委员会发布

## 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 实验室用砻谷机。

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砻谷机（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砻谷机进行脱壳，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。

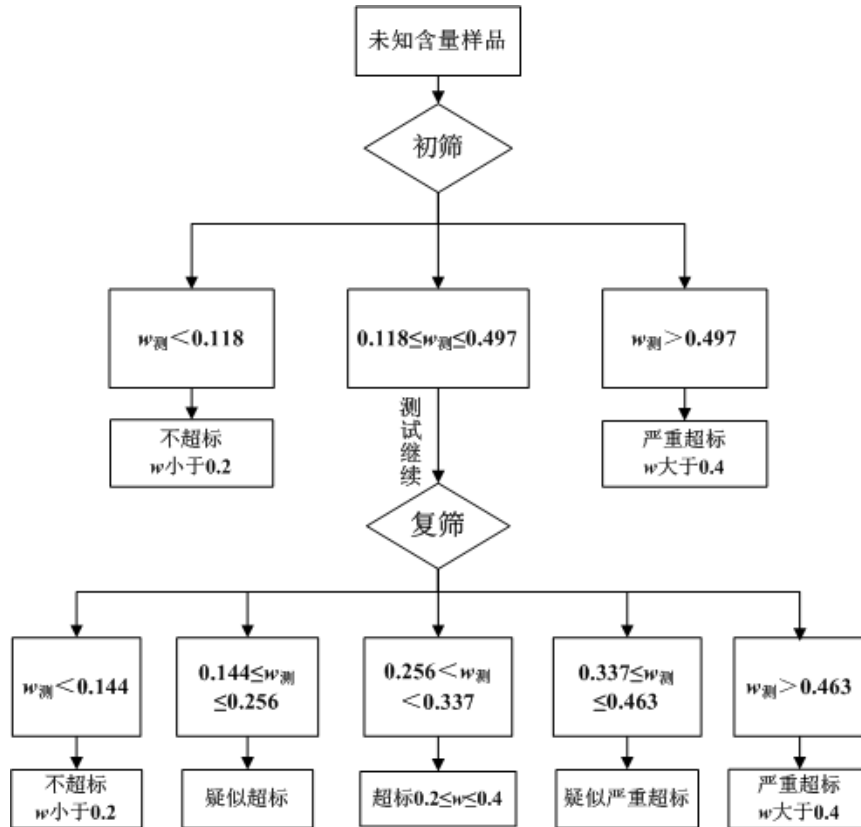


图 1. 筛检步骤图

## 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	$\lg r = 0.1351 \lg w^a - 0.8471$	$R = 0.1044 w^a + 0.09477$
$a_w$ 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	$r = 0.018331 w^a + 0.07331$	$R = 0.05457 w^a + 0.06787$
$a_w$ 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

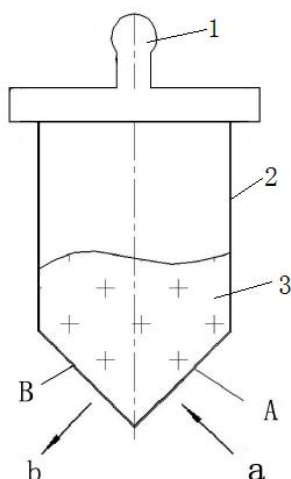
A.1.1 X 射线管：风冷侧窗 X 射线管，激发电压 $\geq 65\text{kV}$

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  $130\text{eV}$  ( $5.889\text{keV}$ ,  $\text{Mn:K}\alpha$ )

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 :

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

其中  $\bar{X}$  为两次测量平均值,  $\mu_0$  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,  $\mu_0$  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

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

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 $w/(mg/kg)$	测定值 $w/(mg/kg)$	重复性限 $r/(mg/kg)$	再现性限 $R/(mg/kg)$
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 $w/(mg/kg)$	测定值 $w/(mg/kg)$	重复性限 $r/(mg/kg)$	再现性限 $R/(mg/kg)$
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 $w/(mg/kg)$			
	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 $s/(mg/kg)$	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 $w/(mg/kg)$			
	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 $s/(mg/kg)$	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。