



中华人民共和国粮食行业标准

LS/T 6115—2016

粮油检验 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法

Inspection of grain and oils—Rapid determination of cadmium in rice—
X-ray fluorescence spectrometry

2016-01-07 发布

2016-01-07 实施

国家粮食局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家粮食局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会(SAC/TC 270)归口。

本标准负责起草单位:湖南省粮油产品质量监测中心(湖南省粮油科学研究设计院)。

本标准参与起草单位:北京市粮油食品检验所、广西国家粮食质量监测中心、贵州省粮油产品质量监督检验站、钢研纳克检测技术有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司。

本标准主要起草人:倪小英、许艳霞、梅广、黄力、覃世民、尚艳娥、杨植岗、刘明博、廖学亮、陈永彦、柳永英、吴敏、袁毅。

粮油检验 稻谷中镉含量快速测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了使用 X 射线荧光光谱法进行镉含量快速筛查和定量测定的原理、仪器设备、样品制备、样品测定与结果表述。

本标准适用于稻谷及其制品中镉含量的测定,定量测定方法的检出限为 0.046 mg/kg,定量限为 0.15 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。

GBZ 115 X 射线衍射仪和荧光分析仪卫生防护标准

GB 5009.15 食品安全国家标准 食品中镉的测定

GB 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

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

GB/T 27404 实验室质量控制规范 食品理化检测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X 射线荧光光谱法 X-ray fluorescence spectrometry

利用初级 X 射线光子或其他微观离子激发待测物质中的原子,使之产生荧光(次级 X 射线)而进行物质成分和化学态分析的方法。

按激发、色散和探测方法的不同,分为能量色散型 X 射线荧光光谱(EDXRF)和波长色散型 X 射线荧光光谱(WDXRF)。

本标准方法为能量色散型 X 射线荧光光谱法。

3.2

快速筛查 rapid screening

对样品中的镉含量进行快速测定,根据现行稻谷(大米)中镉限量标准做出阳性或阴性、超标或不超标的判定结果。

4 原理

样品经高能 X 射线激发,得到样品中镉(Cd)元素的特征 X 射线荧光,在一定浓度范围内,该 X 射

线荧光信号强度与镉(Cd)含量成正比。采用标准曲线法定量。

由于 X 射线荧光信号强度较弱,需要进行较长时间的积分和平均,因此测定结果的不确定度、准确度同测定时间相关。当测定时间较短(不超过 300 s)时,测定不确定度能满足对试样定性判定的要求,该过程定义为快速筛查;当测量时间延长(不超过 1 200 s),测定不确定度能满足定量分析的要求,该过程定义为定量测定。

5 仪器与设备

5.1 能量色散型 X 射线荧光光谱仪:主要包括分析仪器主机和样品杯两个部分。仪器工作原理及结构示意图参见附录 A;仪器的主要技术要求见附录 B。仪器测试分为两个模式:快速筛查和定量测定。

5.2 实验砵谷机。

5.3 小型粉碎机:可使试样粉碎后全部通过 20 目筛。

6 样品制备

6.1 扦样与分样

按 GB 5491 执行。

6.2 样品前处理

取有代表性的样品 500 g,如果是稻谷样品,则先用实验砵谷机(5.2)脱壳制备成糙米,然后用粉碎机(5.3)粉碎至全部通过 20 目筛,混匀;如果是糙米或大米样品,则直接用粉碎机(5.3)粉碎至全部通过 20 目筛,混匀。

注:样品脱壳、粉碎等前处理,可依据所用仪器的使用说明要求进行。

7 仪器准备

7.1 开机准备

仪器通电后开机预热;打开测试软件,进行自检,确认仪器运行正常,方可进行下一步工作。或按照所用仪器的使用说明书要求进行。

7.2 仪器校准

按仪器使用说明书要求进行仪器校准。

测定样品前,宜采用含量在校准曲线线性范围内的标准样品验证仪器内置校准曲线的有效性。如该标准样品的测定值处于其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。

为保证校准效果,用于建立校准曲线的标准样品的状态,宜同待测样品保持一致。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,宜采用粒度比较接近的米粉标准样品建立的校准曲线。

8 样品测定

8.1 装样

用样品杯盛取足量的样品,取样量及装填方法按仪器使用说明书进行。

8.2 测量

打开仪器主机的进样口盖,将装好样品的样品杯正确放置到样品测试孔中,关好进样口盖。按仪器操作软件提示,开始测量。测试过程中,进样口盖不能打开。

在 300 s 内完成快速筛查,筛查结束仪器自动显示样品测定结果为“不超标”“可疑值”“超标”;对于“可疑值”可继续测试,直至定量测定结束(不超过 1 200 s)。

在 1 200 s 内完成定量测定,定量测定结束仪器自动计算并显示样品中镉(Cd)含量。

9 结果计算和表示

X 射线荧光光谱(XRF)仪根据光谱信号强度,自动计算并显示样品中的镉(Cd)含量。

9.1 快速筛查

快速筛查结束,结果显示如下:

- 当仪器显示值(w) <0.12 mg/kg 时,测定结果的置信度为 95%,误判率 $\leq 5\%$,测定结果显示为:不超标;
- 当仪器显示值处于 0.12 mg/kg $\leq w \leq 0.28$ mg/kg 时,测定结果的置信度为 95%,误判率 $\leq 5\%$,测定结果显示为:疑似超标;
- 当仪器显示值(w) >0.28 mg/kg 时,测定结果的置信度为 95%,误判率 $\leq 5\%$,测定结果显示为:超标。

注:不同厂家生产的仪器的显示值可能不完全相同,但误判率应满足上述要求。

9.2 定量测定

定量测定结束后,由仪器自动计算并显示测定结果,单位为毫克每千克(mg/kg)。

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,保留至小数点后第二位。

注:定量测定结果为限量标准临界值时,应按 GB 5009.15 规定的方法测定,以此测定结果为准。

10 精密度

在定量测定模式下进行共同实验,并按照 GB/T 6379.1 规定的方法计算重复性限 r 和再现性限 R 。重复性限 r 和再现性限 R 要求参见附录 C。

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值大于重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)计算参见附录 C。

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值大于再现性限(R)的情况不超过 5%。再现性限(R)计算参见附录 C。

附录 A
(资料性附录)

能量色散型 X 射线荧光光谱仪工作原理及结构示意图

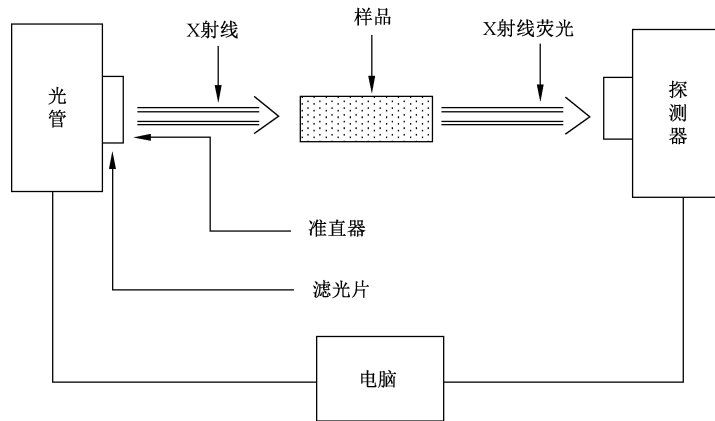


图 A.1 仪器结构示意图

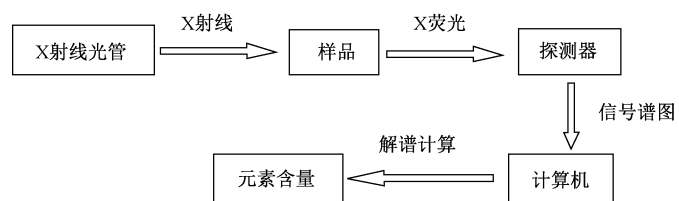


图 A.2 仪器工作原理图

附录 B (规范性附录)

能量色散型 X 射线荧光光谱仪的主要技术要求

本附录参照 GB/T 27404 的要求,规定了能量色散型 X 射线荧光光谱仪的主要技术性能要求,用于对能量色散型 X 射线荧光光谱法测定仪器的技术性能进行验证,以确认其适用于本方法。

B.1 准确度

分别用接近标准最高允许限量(0.2 mg/kg)和本方法线性范围内适当含量水平的 3 个实物标准样品进行测定,计算每个测定结果与实物标准样品的偏差。

在“快速筛查”模式下,3 个浓度水平的偏差均应控制在 $-25\% \sim +25\%$ 。

在“定量测定”模式下,3 个浓度水平的偏差均应控制在 $-20\% \sim +20\%$ 。

B.2 精密度

快速筛查模式:用标准最高允许限量(0.2 mg/kg)左右的实物标准样品,快速筛查 6 次,计算实验室内变异系数,变异系数应 $\leq 25\%$ 。

定量测定模式:用标准最高允许限量(0.2 mg/kg)左右的实物标准样品,定量测定 6 次,计算实验室内变异系数,变异系数应 $\leq 20\%$ 。

B.3 检测限

用空白样品按本方法进行平行测定(一般不少于 20 次),所得谱峰信号平均值的标准偏差所对应浓度值的 3 倍作为检出限,10 倍作为定量限。

在“定量测定”模式下,检出限 ≤ 0.046 mg/kg; 定量限 ≤ 0.15 mg/kg。

B.4 校准曲线

校准曲线线性范围满足 0.046 mg/kg \sim 2.000 mg/kg,快速筛查模式的线性回归方程的相关系数大于等于 0.98,定量测定时,相关系数大于等于 0.99。

B.5 射线防护

优于 GBZ 115。

附 录 C
(资料性附录)

不同实验室间共同实验结果

由 6 个实验室分别对 6 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镉按 GB/T 6379.1 规定的重复性条件测定 6 次。对各实验室报出的原始数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,精密度数据见表 C.1。

表 C.1 本标准的精密度测试数据

试样	Cd 含量/(mg/kg)		精密度/(mg/kg) (快速筛查)		精密度/(mg/kg) (定量测定)	
	认可值	测定值	重复性限 r	再现性限 R	重复性限 r	再现性限 R
1	0.066	0.095 8	0.085 6	0.087 6	0.063 1	0.063 1
2	0.19	0.180 0	0.115	0.115	0.076 4	0.076 4
3	0.224	0.209 5	0.108	0.113	0.071 7	0.074 2
4	0.340	0.325 5	0.125	0.132	0.074 3	0.082 3
5	0.449	0.440 1	0.124	0.138	0.078 3	0.080 7
6	0.811	0.841 6	0.138	0.178	0.092 3	0.124

表 C.2 精密度(快速筛查,以 300 s 数据为例)

元素	水平范围/(mg/kg)	重复性限	再现性限
Cd	0.068~2.000	$r=0.105+0.042\ 5w$	$R=0.095\ 8+0.101\ 4w$
式中, w 是重复测定值的平均值(浓度)。			

表 C.3 精密度(定量分析,以 720 s 数据为例)

元素	水平范围/(mg/kg)	重复性限	再现性限
Cd	0.046~2.000	$r=0.067\ 9+0.027\ 6w$	$R=0.060\ 4+0.069\ 7w$
式中, w 是重复测定值的平均值(浓度)。			