

中华人民共和国粮食行业标准

粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

2023 年 3 月

《粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定 全自动直接进样 原子吸收光谱法》编制说明

1. 工作简况

1.1 任务来源和起草单位

1.1.1 标准下达计划（包括标准下达计划文件、标准名称、第一起草单位等）

根据国家粮食和物资储备局办公室《关于下达 2019 年第一批粮食行业标准制修订计划的通知》（国粮办发〔2019〕192 号）要求，由国家粮食和物资储备局科学研究院牵头负责《粮油检验 谷物中铅镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法》起草工作。

1.1.2 标准计划项目调整

标准立项时，名称为《粮油检验 谷物中铅镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法》，在标准研究过程中，经讨论，为进一步规范，将标准名称编辑性修改为《粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法》。

1.1.3 标准制修订的背景、必要性和重要意义

近年来，随着采矿、冶炼、现代工业活动，大量富含重金属的污染物混入周围土壤河流中，随着种植、灌溉蓄积在植物体，造成谷物重金属超标现象，并通过食物链进入人体后蓄积在人体内，人体内重金属过量会导致各种疾病的发生，对人体机能造成不可逆转性伤害，威胁人的身体健康。而铅、镉污染是目前谷物中最严重的重金属污染问题之一，因此在《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2017）中，对谷物中铅、镉的限量做出了明确的规定，人们对直接关系到自己餐桌安全的谷物中铅镉的污染情况也越来越关注，连续几年，谷物中铅镉都成为国家各级检验检测部门的例行监测指标，谷物样品的监测任务大幅度增加，准确、灵敏、简便、快速的测定谷物中铅、镉含量成为迫切需求。

目前，常见的谷物中铅、镉的检测方法主要有石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱分析法等，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测试速度

快，测定通量高，可实现多元素的同时测定，但该技术对人员的技术水平要求高，仪器采购成本高，维护成本高，各方面检测成本难以控制；而石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）是目前国内外普遍使用的检测手段，具有灵敏度高，检出限低，准确可靠等特点，同时近几年，随着技术的进步，石墨炉原子吸收光谱法可实现铅、镉两元素的同时测定，利于大量样品监测工作的高效开展。

而使用石墨炉原子吸收光谱法进行粮食样品中铅、镉元素的检测，需要进行样品前处理，目前，有关标准规定的样品前处理方式主要有湿法消化法、干法灰化法和微波消解法等经典的前处理技术，虽然能准确提取样品中的重金属，但费时费力，步骤繁琐，消耗强腐蚀性酸和氧化试剂较多，需要较高的温度，增加了待测样品损失和被污染的风险与操作人员的安全隐患，已经难以适应当前大批量高通量绿色环保快速检测的需求，针对此问题，稀酸温和提取技术的前处理技术被开发出来，并能很好的应用于石墨炉原子吸收光谱技术，该前处理方法步骤简单、操作便利、不使用强酸强碱试剂，这为粮食样品重金属检测前处理的自动化提供了可行性。

本标准在大量研究和调研基础上，基于目前技术发展情况，通过对石墨炉原子吸收光谱法光源和光路的改变及基于稀酸提取的铅镉同时测定前处理和仪器方法的优化建立，实现谷物中铅镉元素同时快速低成本自动化测定并将其标准化。能极大缩短分析时间，去除人工的过程参与，避免样品在消解和处理过程中的玷污及损失，极大的提高了谷物中铅、镉的检测效率及分析准确度，尤其适合大批量样品的检测，为谷物中重金属检测提供一个快速精准的方法。

1.2 协作单位

本标准协作单位包括：江南大学、北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所、中储粮江苏质检中心有限公司、北京普析通用仪器有限责任公司、谱尼测试集团北京检验认证科学研究院有限公司。

1.3 标准研制主要工作过程

为了更好的完成标准任务，起草组在广泛征求了相关行业和部门的意见的基础上，查询了大量国内外资料，具体如下：

2018 年 10 月，成立了标准起草组，确定标准制修订方案和工作计划；

2018 年 11 月—2020 年 12 月，通过查阅资料、借鉴国内外相关文献报道以及相关标准、与各行业专家以及仪器厂商的沟通讨论，结合当前技术进展，在

充分实验的基础上，撰写了《粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法（草案）》，并召开了起草组讨论会，标准起草单位对所拟标准草案和编制说明做编写介绍，并对其说明进行了详细审校和充分讨论；设计实验室联合验证方案，准备验证样品，向各验证单位发送标准草案稿、标准验证说明、验证报告格式等文件，组织了 8 家实验室进行了方法验证；根据实验室内和实验室联合验证结果，形成《粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定 全自动直接进样原子吸收光谱法（征求意见稿）》和编制说明（征求意见稿），完成标准征求意见稿；

2021 年 1 月—2022 年 7 月，向北京市粮油食品检验所、北京农业质量标准与检测技术研究中心、广西壮族自治区粮油质量检验中心、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中储粮江苏质检有限公司等 10 家单位定向征求意见，共收到 125 条意见反馈，整理汇总专家意见，进一步完善标准文本（征求意见稿）和编制说明（征求意见稿）；

2022 年 7 月—2022 年 8 月，向原粮及制品分技术委员会秘书处征求了意见，共收到 5 条意见反馈，均已进行了完善；

2022 年 8 月—2022 年 9 月，提交通过国家粮食和物资储备局政府网站向社会公开征求意见的有关材料。

1.4 标准主要起草人及其所做的工作等

主要起草人为周明慧、王松雪、伍燕湘、张洁琼、孙秀兰、陆安祥、袁华山、陈曦、崔维兵、田巍等，周明慧负责标准方法和思路的提出、标准制定整体方案的制定、组织实施、标准文本的校对改进等工作，王松雪负责标准制定工作的指导及验证单位的沟通征集等工作，伍燕湘负责具体实施标准研究有关工作，如实验设计和实施、方法的验证、标准文本的编写等；张洁琼负责标准方法的优化和验证，孙秀兰、陆安祥、袁华山、陈曦、崔维兵、田巍等其他起草人主要负责标准涉及标准方法的验证等。

2. 标准编制原则和确定标准主要内容

2.1 标准编制原则

本标准是按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》

的规定进行本标准的编制。

本标准在制定过程中遵循“科学性、适用性、规范性”的原则，在方法建立过程中，通过对标准物质以及实际样品进行测试，对检测方法的各个步骤、各项指标进行不断的完善和规范，使该方法标准具有广泛的适用性；同时，检测结果与国标法规定的相关方法、国家有证标准物质的检测结果进行比对，使方法的准确性和精密度有更进一步的保证。

强制性国家标准《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2017）中对粮食中铅和镉含量有明确的规定，本标准所述方法完全符合此限量水平谷物中铅、镉元素的检出要求。

2.2 标准主要内容

2.2.1 适用范围

本文件规定了全自动直接进样原子吸收光谱法同时测定谷物中铅和镉的原理、试剂、仪器和设备、试样的制备、试验步骤、分析结果的表述等。

本文件适用于大米、糙米、小麦、玉米等谷物中铅和镉含量的测定。

2.2.2 原理

试样研磨至一定粒径后，试样中的镉和铅经自动提取装置提取进入提取液中，提取液经自动进样器注入采用配有高性能铅镉复合阴极灯或连续光源灯的原子吸收光谱仪测定，样品中元素浓度与吸光度值成正比，通过基体匹配外标法计算样品中铅和镉元素含量。

2.2.3 标准的技术优化及结果分析

本标准采用配有自动进样器和高性能铅镉复合阴极灯的原子吸收光谱仪进行方法的优化和建立，通过技术参数优化和确定，形成全自动直接进样原子吸收光谱法同时测定谷物中铅和镉的技术条件。

2.2.3.1 仪器参数的优化建立

2.2.3.1.1 升温程序优化

在石墨炉原子吸收光谱法测定元素过程中，灰化温度和原子化温度是影响测定结果的两个关键因素，本方法选用的石墨炉原子吸收光谱仪工作条件：谱线Pb 217.0、Cd 228.8、；狭缝：Cd 0.4 nm、Pb 3.0 nm；灯电流：Pb 2.0 mA、Cd 4.0

mA；灯类型：高性能复合空心阴极灯；负高压：Pb 324.25V、Cd 329.00V；积分时间：3.0 s，背景校正为铜元素临近波长扣背景模式。

(1) 灰化温度及原子化温度优化

分别对玉米、糙米和小麦样品的浸提液分别进行灰化温度的优化。温度设置为 280℃，300℃，320℃，340℃，结果如图 1-1~2 所示，各个基体中 Pb 元素对于灰化温度的敏感性低于 Cd，各个基体中 Pb、Cd 元素均体现出灰化温度高于 280℃可以消除部分背景的作用；除此之外，Cd 还体现出灵敏度先升高后降低的特点，不同基体样品均体现出 320℃灵敏度最高特点，综合考虑灵敏度和背景因素，最终确定最佳灰化温度为 320℃。

图 1-1 不同灰化温度对于镉的灵敏度影响，(a)吸光度；(b)背景吸收

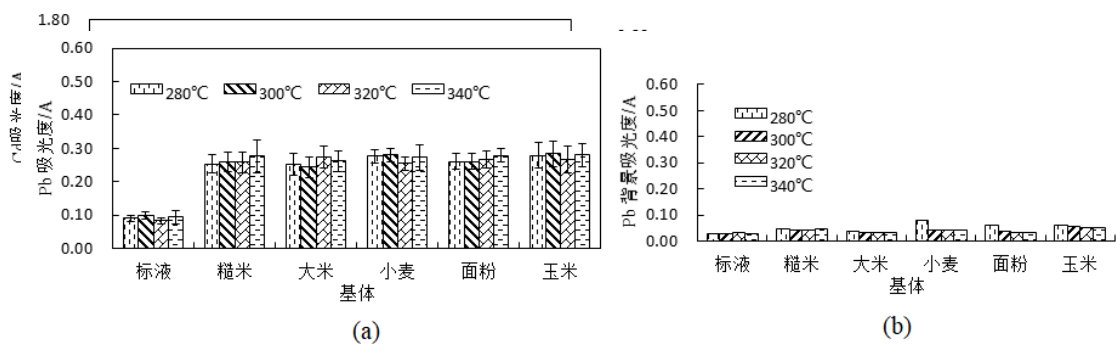


图 1-2 不同灰化温度对于铅的灵敏度影响，(a)吸光度；(b)背景吸收

(2) 原子化温度优化

固定灰化温度为320℃，进样量为15 uL，进行原子化温度的优化。温度设置为1600℃，1700℃，1800℃。对于Pb和Cd元素均表现出，原子化温度为1700℃和1800℃的灵敏度相近，考虑到较高的温度会对石墨管造成损耗，故最终选取1700℃为最佳原子化温度。

经优化，最终确认石墨炉原子吸收测定谷物中铅镉含量的石墨炉升温条件如表1所示：

表 1 石墨炉升温程序

步数	功能	温度℃	加热时间 s	保持时间 s	氩气
1	干燥	75	5	2	Run
2	干燥	90	5	2	Run
3	干燥	110	10	2	Run
4	干燥	120	5	2	Run
5	灰化	320	5	5	Run

6	原子化	1700	2	1	Stop
7	除残	1750	1	1	Run

2.2.3.1.2 进样量对背景吸收的影响

固定灰化温度为320℃，原子化温度为1700℃，分别以进样量为10 μL、15 μL、20 μL进行标准曲线绘制，并跟踪工作曲线的背景，随着进样量的增加，背景吸收呈现逐渐升高的趋势，考虑到10 μL进样量过少，对进样器精准度要求较高，兼样品信号要求，所以确定进样量为15 μL。

2.2.3.1.3 酸度对石墨炉灵敏度的影响

按照优化好的仪器条件，通过将标准溶液和玉米、糙米、小麦三种基质的样品稀释到相同浓度的使得最终成为酸度梯度为1%、3%、4%、5%、10%的测试样品，实验结果如图2，发现对于三种基质样品，在5%酸度内灵敏度没有显著差异，但是对于标准溶液，不论是铅还是镉，则有不同程度和趋势的影响，但是灵敏度变化在可接受范围，而10%的酸度由于酸度较高会大大降低石墨管寿命。

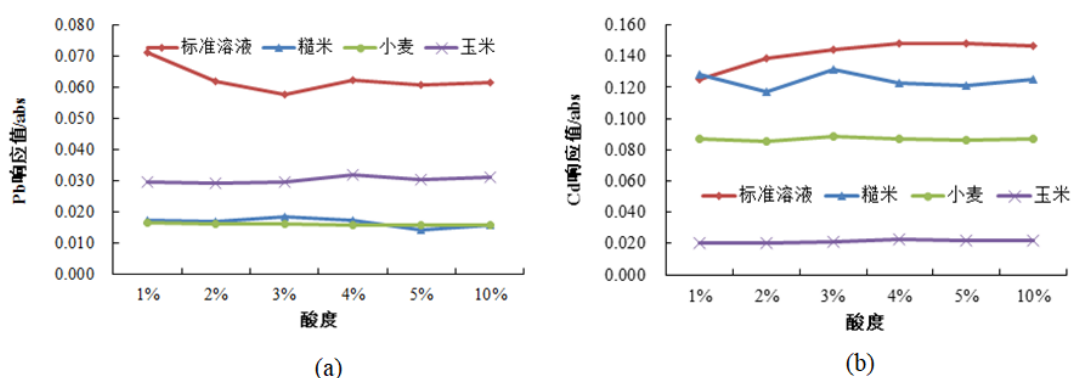
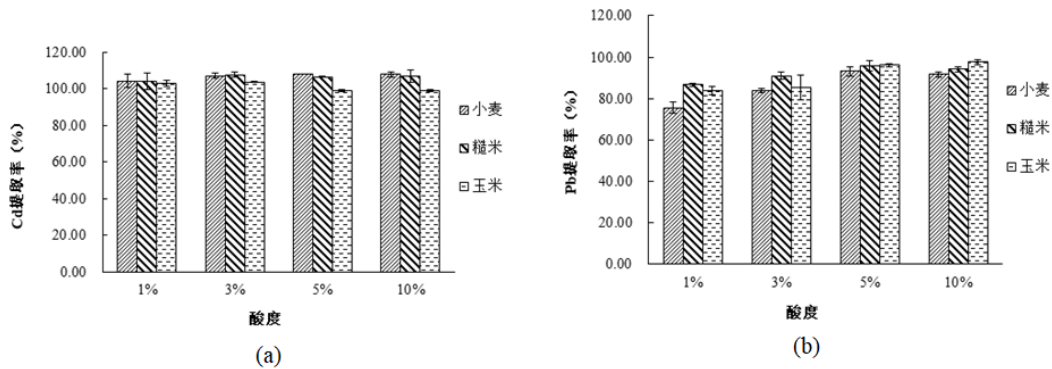


图 2 酸度检测灵敏度的影响，(a) 镉，(b) 铅

2.2.3.2 方法条件优化

2.2.3.2.1 浸提酸度优化

影响浸提效果的最主要的因素即为浸提液的硝酸浓度，固定振荡浸提时间为15 min，研究考察了1%~10%浓度范围内硝酸对于糙米粉、玉米粉、小麦粉三种质控样品的浸提效果。实验结果（图3）显示，对于三种基体样品中的镉元素体现出1%的硝酸 15 min即可全部浸提；而对于三种基体样品中的铅元素，浸提效



率随酸度升高而提高，5%硝酸浓度的浸提效果理想。考虑到此浓度的硝酸在石墨管的承受范围、便于全自动化操作、且对于灵敏度无明显影响，最终采取5%浓度的硝酸进行浸提，以确保能够将样品中的镉和铅两种元素完全浸提。

图3 酸度对浸提效率的影响，(a) 镉，(b) 铅

2.2.3.2.2 振荡时间优化

在5%硝酸浓度下本方法对粒径为40目的糙米、小麦样品及60目的玉米样品的浸提时间进行了考察。实验结果显示镉元素在不同基质里不需长时间振荡浸提，而对于三种基体中的铅元素，尤其是玉米中的铅，则需要至少浸提振荡5 min以上浸提率才能达到90%以上，考虑到检测方法需要进行铅和镉同时测定以及批量检测的通用性，确定浸提时间为10 min，方式为振荡器批量振荡。

2.2.3.2.3 提取液体积

在5%硝酸作为提取液条件下，对粒径为40目的糙米粉、小麦粉样品、玉米粉样品，固定样品称样量为0.2 g，对浸提液体积（3 mL、5 mL、8 mL、10 mL）对检测结果的影响进行考察。通过实验结果可知，在3 mL~10 mL范围内，随着提取液的减少，背景吸收峰会增大，且背景峰面积与进样体积呈现很好的幂函数关系；同时当提取液少于5 mL时会影响Pb和Cd的提取效率（表2），因此提取液体积过小不利于仪器准确测定样品中的Pb和Cd含量，尤其是对玉米基体有明显的影响，故确定提取液体积为5 mL。

表 2 不同固液比 Pb 的检测结果 (mg/kg)

元素	基体	浸提体积				标准值	不确定度
		3 mL	5 mL	8 mL	10 mL		
Pb	小麦	0.20	0.19	0.20	0.20	0.220	0.018
	玉米	0.39	0.40	0.41	0.40	0.417	0.030
	糙米	0.21	0.21	0.21	0.19	0.220	0.020
Cd	小麦	0.12	0.14	0.14	0.16	0.155	0.013
	玉米	0.039	0.044	0.045	0.044	0.045	0.004
	糙米	0.19	0.25	0.26	0.26	0.261	0.020

2.2.3.2.4 固液分离方式优化

为了获取准确的检测结果,进一步考察固液分离方式对于检测结果的影响,分别对浸提后的三种基体(大米粉、玉米粉、小麦粉)质控样品进行6000 rpm, 1 min、6000 rpm, 2 min、8000 rpm, 1 min、自然沉降5min、自然沉降10min处理,在不同沉降条件下,静置沉降样品的背景值明显高于离心样品,尤其是小麦和玉米,结合表3中三种基体样品的检测结果,静置5 min时检测结果偏低,考虑到实现全自动提取的可操作性,选择静置10 min作为固液分离条件。

表 3 不同沉降方式 Pb 和 Cd 的检测结果 (mg/kg)

元素	基体	静置 5min	静置 10min	6000rpm 1min	6000rpm 2min	8000rpm 1min	标准值	不确定度
铅	大米	0.19	0.23	0.21	0.22	0.23	0.226	0.019
	小麦	0.19	0.21	0.21	0.20	0.19	0.220	0.018
	玉米	0.41	0.41	0.40	0.41	0.40	0.417	0.030
镉	大米	0.43	0.46	0.46	0.46	0.47	0.482	0.028
	小麦	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15	0.155	0.013
	玉米	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.045	0.004

2.2.3.2.5 粒径优化

分别将玉米、糙米、小麦三种谷物处理为20目、40目、60目、80目、100目五个粒径,并对粉碎的样品进行筛分,最终选取五组样品检测:A组粒径 $X<20$ 目,B组粒径 $X<40$ 目,C组粒径 $X<60$ 目,D组粒径 $X<80$ 目,E组粒径 $X<100$ 目,进行粒径对于浸提效果的影响实验研究,实验以与全消解结果对比计算得到的相对浸提率作为指标,按照目前国标方法对于检测精密度10%的要求,实验结果显示,对于不同基体的样品,粒径均需控制全部通过40目筛,方可实现样品中的铅和镉的完全浸提。

2.2.3.2.6 浸提温度对浸提率影响的考察

分别对含量在限量附近的玉米、糙米、小麦三种谷物进行4℃、10℃、20℃及40℃四个不同环境温度下进行提取,结果显示玉米和小麦基体对于浸提温度的要求较高,环境温度高于20℃才可完全浸提,因此,本方法要求浸提的环境温度不能低于20℃。

2.2.3.2.7 基体干扰的去除

(1) 基体效应现象

称量5 g糙米空白基体样品,加入5%硝酸溶液,浸润后振荡10 min 静置10 min 取上清液,即5% (w/v)的糙米基体提取液。分别用此溶液和5%的硝酸溶液稀释配制标准曲线各一套,标准曲线各点浓度信息见表4。结果显示:基体匹配液对标准溶液中Pb和Cd信号有一定的抑制作用,尤其是对于标准溶液中Cd的信号抑制效应非常明显,因此十分有必要建立与基体匹配的标准曲线。

表4 标准曲线浓度信息表 (μg/L)

项目名称	1	2	3	4	5
Pb	2.0	4.0	8.0	16.0	24.0
Cd	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0

(2) 建立基体匹配标准曲线

为了消除基体效应,保证测量结果的准确可靠,研究了基体匹配标准曲线对于检测结果的影响。

首先考察了加入基体改进剂对于结果准确性的影响,通过查阅资料最终选择了100 mg/L Pd(NO₃)₂作为基体改进剂、相同的基体匹配的标准曲线作为校正前提,实验研究了加5 μL的100 mg/L Pd(NO₃)₂和对照组不加基体改进剂对实验结果的影响,结果显示100 mg/L Pd(NO₃)₂是保证样品结果准确的必要条件。

分别以玉米空白基体提取液、糙米空白基体提取液、大米空白基体提取液、小麦空白基体提取液、面粉空白基体提取液作为基体匹配液优化标准曲线,以100 mg/L Pd(NO₃)₂作为基体改进剂。经过5次独立平行试验,分别绘制标准曲线检测糙米粉、玉米粉、小麦粉三种基质质控样品中铅和镉的含量。5次独立重复实验中不同基体匹配液的铅和镉的标准曲线,不同时间信号具有相对的波动性,但没有基于基体差异的规律性波动;另外,以不同天五次独立重复实验的平均值信号拟合曲线的情况分析,大米、糙米、玉米、小麦、面粉这五种基体的差异对于信号的影响差异很小。由不同基体匹配的标准曲线得到的质控样品的检测结果(表

5) 可知, 必须使用基体改进剂及基体匹配的标准曲线进行基体效应消除, 对于糙米、大米、小麦、玉米样品的基体效应则体现出一定的通配性, 可以选择其中任意一种空白基体进行基体匹配可有效消除基体效应的影响。

表 5-1 质控样品中 Pb 不同基体匹配液的标准曲线拟合的结果 (n=5, mg/kg)

匹配基体	小麦	面粉	玉米	糙米	大米	标准值	不确定度
糙米	0.22±0.01	0.23±0.01	0.22±0.01	0.22±0.02	0.23±0.02	0.220	0.020
小麦	0.23±0.01	0.24±0.01	0.23±0.01	0.23±0.02	0.23±0.02	0.220	0.018
玉米	0.40±0.02	0.41±0.02	0.39±0.01	0.39±0.01	0.40±0.02	0.417	0.030

表 5-2 质控样品中 Cd 在不同基体匹配液的标准曲线拟合的结果 (n=5, mg/kg)

匹配基体	小麦	面粉	玉米	糙米	大米	标准值	不确定度
糙米	0.26±0.02	0.27±0.02	0.26±0.01	0.26±0.01	0.25±0.01	0.261	0.020
小麦	0.16±0.01	0.17±0.01	0.16±0.01	0.16±0.01	0.16±0.01	0.155	0.013
玉米	0.040±0.07	0.041±0.002	0.042±0.002	0.043±0.06	0.042±0.004	0.045	0.004

2.2.3.3 精密度测试

分别以标准溶液 (Pb 8 µg/L, Cd 4 µg/L) 和玉米、糙米、小麦三种基质提取液各进行 7 次独立平行实验对方法的精密度进行研究, 1 ppb 标准溶液及三种基体样品提取液的检测结果均没有显著性差异, 且各次结果的变异系数均小于 5%, 方法具有良好的精密度。

2.2.3.4 准确性测试

(1) 标准物质测定结果

选择玉米、糙米、大米、小麦三种基质的标准物质分别进行 5 次独立重复测试开展方法的准确性确认研究, 四种基体标准物质提取液的检测结果均在标准物质赋值范围内, 可见方法准确可靠。

(2) 经典方法比对结果

选择玉米、糙米、小麦、大米四种基体标准物质, 分别采用微波消解法和浸提法测试样品中铅和镉含量进行比较考察, 结果显示, 四种基体样品的检测结果与经典方法的绝对差值均在 10% 内说明方法准确可靠。

2.2.3.5 检出限和定量限测试

按照检测方法条件，以空白大米、空白全麦、空白玉米提取溶液做21个试剂空白，根据检出限和定量限的计算方法进行检出限和定量限测试，照0.2 g加入5 mL的提取体系计算，各基体的检出限和定量限见表6，通过平均值计算得到本方法镉的检出限和定量限分别为0.005 mg/kg和0.018 mg/kg，铅的检出限和定量限分别为0.011 mg/kg和0.037 mg/kg。

表 6 检出限、定量限结果统计(mg/kg)

元素	基体	LOD	LOQ	方法检出限	方法定量限
镉	大米	0.004	0.014	0.005	0.018
	小麦	0.006	0.019		
	玉米	0.006	0.020		
铅	大米	0.011	0.038	0.011	0.037
	小麦	0.011	0.036		
	玉米	0.011	0.036		

3. 主要试验（或验证）情况的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 不同品牌设备间验证

为了验证方法的普遍适用性，对可实现铅镉同时测定的两个品牌的原子吸收光谱仪进行了实验和评估，分别测试不同基体自然污染的标准物质中铅和镉的含量，通过标准物质的赋值范围来判断方法的准确性、稳定性以及在不同品牌仪器上的适用性。从表7中可以看出，参与评价的产品其测试值均在标准物质的赋值范围内，进一步验证了方法具有可靠的准确度、稳定性和普遍适用性。

表 7 不同设备间验证（n=3）

项目名称	镉		铅		镉赋值范围	铅赋值范围
	品牌 1	品牌 2	品牌 1	品牌 2		
糙米	0.25±0.01	0.25±0.01	0.21±0.01	0.21±0.01	0.261±0.020	0.220±0.020
小麦	0.20±0.01	0.21±0.01	0.21±0.01	0.20±0.01	0.211±0.014	0.209±0.017
玉米	0.042±0.001	0.043±0.002	0.41±0.01	0.39±0.01	0.045±0.004	0.417±0.030
大米	0.22±0.01	0.22±0.01	0.48±0.01	0.48±0.02	0.482±0.028	0.226±0.019

3.2 实验室间联合验证

按照行业的实施进度，我们在确立方法后，积极开展该行业标准的联合验证工作，标准的联合验证工作进展情况总结汇报如下：

（1）验证样品的准备

本次实验室联合验证，标准制定组采用不同浓度梯度糙米、小麦、玉米基体有证标准物质，或者自行制备的质控样品（质控样品均按照JJF1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》相关要求进行制备，保证样品均匀性、稳定性良好，采用电感耦合等离子体质谱法和石墨炉原子吸收光谱法定值的样品作为验证样品（详见表8）。

表 8 验证样品一览表 (mg/kg)

序号	基体	Cd		Pb	
		编号	标准值	编号	赋值范围
1	糙米粉	METAL-DJTZK-014	0.340±0.030	METAL-DJTZK-014-1	0.343±0.030
2	糙米粉	GBW(E)100377	0.261±0.020	GBW(E)100377	0.220±0.020
3	糙米粉	METAL-DJTZK-014-1	0.160±0.015	GBW(E)100378	0.169±0.015
4	小麦粉	GBW08503c	0.211±0.014	METAL-DJTZK-003-1	0.400±0.040
5	小麦粉	GBW(E)100379	0.155±0.013	GBW(E)100379	0.209±0.017
6	小麦粉	/	/	METAL-DJTZK-002	0.100±0.009
7	玉米粉	GBW(E)100380	0.045±0.004	GBW(E)100380	0.417±0.030
8	玉米粉	/	/	GBW(E)100381	0.238±0.018
				GBW(E)100381-1	0.118±0.012

（2）标准验证单位

本次标准验证工作得到了各行业相关单位的大力支持，各单位对此方法表现出较为浓厚的兴趣，除牵头单位外，北京科技大学化学分析中心、中国科学院生态环境研究中心、江南大学功能食品检测中心、北京农业质量标准与检测技术研究中心、北京食品安全检测装备工程技术研究中心、析致通标技术检测（北京）有限公司、湖南省振华食品检测研究院等8家单位参与了该行业的验证工作中，为方法的准确性、精密度以及普遍适用性提供尽可能多的依据。

（3）验证情况及验证数据统计分析

参加本次行业验证的单位共有8家，采用糙米、小麦、玉米三种代表性基体不同镉、铅污染水平的样品进行方法精密度实验。全部数据采用柯克伦和格拉布斯（Grubbs）法检验，剔除离群值，根据情况处理歧离值后，计算谷物中元素各水平的总体平均值（ \bar{m} ），重复性限（ r ）和再现性限（ R ），统计结果详见表9。由统计结果可见，此法测定不同基体谷物基体样品中含有的不同水平铅、镉元素，无离群数据和实验室，并且其都符合《食品法典委员会程序手册》（第二十版）中关于联合验证中HorRat在2之内的规定，此外，所有验证数据均在国家有证标准物质或者质控样品的定值范围之内，全面说明该方法测定结果准确可靠。

表 9-1 全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定镉实验室联合验证统计结果

项目名称	糙米粉			小麦粉		玉米粉
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 1	水平 2	水平 1
实验室数目	8	8	8	8	8	8
参加统计实验室数目	8	8	8	8	8	8
离群实验室数目	0	0	0	0	0	0
平均值, m/ (mg/kg)	0.30	0.24	0.15	0.21	0.15	0.041
重复性标准偏差, S_r / (mg/kg)	0.0076	0.0058	0.0022	0.0059	0.0041	0.0014
重复性限, r/ (mg/kg)	0.021	0.016	0.0062	0.017	0.012	0.0040
再现性标准偏差, S_R / (mg/kg)	0.014	0.012	0.015	0.012	0.010	0.0026
再现性限, R/ (mg/kg)	0.041	0.035	0.042	0.033	0.030	0.0074
HorRat 值	0.25	0.26	0.45	0.27	0.33	0.25

表 9-2 全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定铅实验室联合验证统计结果

项目名称	糙米粉			小麦粉			玉米粉		
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 1	水平 2	水平 3	水平 1	水平 2	水平 3
实验室数目	8	8	8	8	8	8	8	8	8
统计实验室数目	8	8	8	8	8	8	8	8	8
离群实验室数目	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值, m/ (mg/kg)	0.33	0.21	0.14	0.37	0.21	0.094	0.34	0.20	0.10
重复性标准偏差, S_r / (mg/kg)	0.012	0.0086	0.0044	0.012	0.0073	0.0037	0.011	0.0066	0.0050
重复性限, r/ (mg/kg)	0.035	0.024	0.012	0.033	0.021	0.011	0.030	0.019	0.014
再现性标准偏差, S_R / (mg/kg)	0.017	0.013	0.0053	0.024	0.0073	0.0064	0.011	0.012	0.0066
再现性限, R/ (mg/kg)	0.047	0.036	0.015	0.069	0.021	0.018	0.030	0.035	0.019
HorRat 值	0.27	0.31	0.18	0.36	0.18	0.30	0.17	0.31	0.29

同时, 此次验证的11个样品中6个为有证标准物质, 5个为质控样品, 通过验证数据计算, 各验证单位均在标准物质或者质控样品定值范围之内, 再次说明此方法精准稳定, 适合谷物中铅、镉含量的测定。

3.3 技术经济论证及预期的社会经济效果

随着环境污染加剧以及农药的不规范使用等因素, 粮食中重金属超标事件时有发生, 引起社会以及公众的广泛关注, 粮油质检机构检测任务也随之加大, 目前对粮食中铅、镉元素进行检测依照的标准为《食品安全国家标准 食品中铅的测定》(GB 5009.12-2017)、《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB 5009.15-2014)和《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB 5009.268-2016), 以

上标准规定的前处理方法有压力消解罐消解法、微波消解法、干法灰化法、湿式消解法，测定方法为石墨炉原子吸收法和ICP-MS法，表10中从全自动操作性、酸试剂用量、温度、处理时间、样品稀释倍数、所需主要容器和仪器等6个方面，将全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法与传统前处理方法进行了比较。

表 10 全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法与传统前处理方法比较(每个样本)

项目名称	稀酸提取	湿法消解	微波消解	干法灰化
全自动操作性	强	弱	弱	弱
酸试剂用量 (mL)	0.5	>10	>6	<1
温度 (°C)	室温	180	200~300	500~600
称样重量 (g)	0.2~0.5	1~5	0.2~0.5	1~5
定容体积 (mL)	5	10~25	10	10~25
样本稀释倍数	25	2~25	20~50	2~25
处理时间 (h)	≤30 min	2-3	2-3	3-4
所需主要容器	体积适宜离心管、离心机 (可选)	高脚烧杯/三角瓶，表面皿、容量瓶	消解罐、容量瓶	坩埚、容量瓶

注：表中微波消解方法相关数据总结来源：食品安全国家标准 食品中多元素的测定 GB 5009.268-2016；湿法消解、干法灰化方法来源：食品安全国家标准 食品中铅的测定 GB 5009.12-2010、食品安全国家标准 食品中镉的测定 GB 5009.15-2014

由表可以看出，与传统的前处理方法比较，全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法的酸试剂用量少，温度要求不高，定容可控制在较小的体积，并且能达到仪器测量限对于样品浓度的要求，同时，该方法大大减少人员的投入，可实现操作人员仅需称量即可完成样品的前处理，并通过全自动提取仪和自动进样器的衔接，可实现铅镉同时提取、提高效率、降低能耗、减少试验的人为主观误差，尤其适合大量谷物样品中铅、镉元素的测定。

而仪器检测方面，高性能铅镉复合阴极灯的采用，解决了实际测量中铅的灵敏度低，镉线性范围窄以及无法在一个程序下同时测试铅镉的问题，使终端检测仪器更适用于实际样本的测试；一个元素的测定时间实现两个元素的同时测定，测定不同元素无需换灯操作，较宽的线性范围使一定含量范围内的样品均无需稀释，大大节省了分析总时间，极大的提高了检测效率；基体匹配标准曲线的应用也进一步消除了铅镉测定时基体带来的干扰，在不增加基体匹配剂的情况下，能实现样本中铅镉元素的精准测定，如表11所示。

表 11 全自动直接进样石墨炉原子吸收光谱法与传统石墨炉原子吸收法比较

项目	铅镉同测法	传统石墨炉原子吸收法
元素灯	铅镉复合阴极灯	单元素空心阴极灯

测定不同元素是否需要换灯	不需要	需要
标准曲线方式	基体匹配	溶液标曲
测定时间	3 min	3~4 min
测定元素	铅和镉	铅或镉
样本稀释	铅 0.6 mg/kg、镉 0.3 mg/kg 无需稀释	镉超过 0.1 mg/kg 便需要稀释
线性范围 (µg/L)	铅: 2 ~40 镉: 1~12	铅: 5 ~40 镉: 0.5 ~3
检出限(mg/kg)	铅: 0.011 镉: 0.005	铅: 0.049 镉: 0.003

综上，本方法具有耗时短、操作简便、无需加压加热处理、无需样本稀释、检测线性范围宽、不同元素测定无需换灯、灵敏度满足检测需求等优点，适用于各层级粮食质检机构大批量样本的铅和镉快速同时测定。

4. 与国际、国外对比情况

本方法具有较高精密度、准确性和特异性；同现行国标一致性较好。对于实际样品的前处理过程较为简单，批量化处理时 30 min 内能完成一个样品的准确测定，方法要求条件低，操作简单。

5. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准颁布实施，符合国家对于食品安全监控的法律、法规要求，针对谷物中重金属铅和镉的测定，符合现行的法律法规和强制性（国家、行业、地方）标准要求，适用于粮食收购现场铅镉元素的快速测定，是 GB 5009 有关标准的有益补充。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

7. 标准作为推荐性标准的建议

建议将本标准列为推荐性行业标准。

8. 贯彻标准的要求和措施建议

无。

9. 废止现行有关标准的建议

无。

10. 其他应予说明的事项

无。

11. 附录

无。

《粮油检验 谷物中铅和镉快速同时测定

全自动直接进样原子吸收光谱法》

粮食行业标准起草组

2023 年 3 月 10 日