

ICS 67.050
B20

团体标准

T/ NAIA XXX—2021

粮食加工品中镉的测定

Determination of cadmium in grain processed products

2021-XX-XX 发布

2021-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本标准按照 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》规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院、宁夏回族自治区食品质量监督检验二站、宁夏回族自治区药品检验研究院、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：

本标准于 XXXX 年 XX 月 XX 日首次发布。

粮食加工品中镉的测定

1 范围

本标准规定了粮食加工品中镉含量测定的石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。

本标准适用于粮食加工品(大米、小麦粉、挂面、谷物加工品、谷物碾磨加工品)中镉的测定。

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。

GB 5009.15 食品安全国家标准 食品中镉的测定

GB 5009.268 食品安全国家标准 食品中多元素的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

第一法 石墨炉原子吸收光谱法

3 原理

试样经超级微波消解仪消解后,注入一定量样品消解液于原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 228.8 nm 共振线,在一定浓度范围内,其吸光度值与镉含量成正比,与标准系列比较定量。

4 试剂和材料

4.1 材料

4.1.1 水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1.2 所用玻璃仪器均需以硝酸(1+4)浸泡 24h 以上,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

4.2 试剂

4.2.1 过氧化氢(H_2O_2):优级纯。

4.2.2 硝酸(HNO_3):优级纯。

4.2.3 硝酸钯[$Pd(NO_3)_2$]:优级纯。

4.3 试剂配制

4.3.1 硝酸(1%):取 10.0 mL 硝酸加入 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL。

4.3.2 硝酸钯[$Pd(NO_3)_2$](10 g/L):称取 1.00g 硝酸钯,用少量硝酸(1%)溶解后,定容至 100 mL。

4.4 标准品

镉标准储备液 (1 000 mg/L) :购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.5 标准溶液配制

4.5.1 镉标准使用液 (100 ng/mL) :吸取镉标准储备液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液 (1%) 定容至刻度,如此经多次稀释成每毫升含 100.0 ng 镉的标准使用液。

4.5.2 镉标准曲线工作液:准确吸取镉标准使用液 0 mL、0.50 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、3.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,硝酸溶液 (1%) 定容至刻度,即得到含镉量分别为 0 ng/mL、0.50 ng/mL、1.0 ng/mL、1.50 ng/mL、2.0 ng/mL、3.0 ng/mL 的标准系列溶液。

5 仪器和设备

5.1 原子吸收分光光度计,配石墨炉原子化器。

5.2 镉元素灯(空心阴极灯或无极放电灯均可)。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg 和 1 mg 。

5.4 超级微波消解仪(推荐意大利迈尔斯通超级微波消解仪(UltraCLAVE)或奥地利安东帕(Multiwave)超级微波消解仪)。

5.5 超声水浴锅

5.6 纯水仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备

大米、小麦粉、挂面、谷物加工品、谷物碾磨加工品,磨碎成均匀的样品,储于洁净的塑料瓶中,并标明标记,按样品保存条件保存备用。

6.2 超级微波消解

称取试样 0.2 g~0.3 g(精确至 0.0001 g),加入 3.0 ~ 4.0 mL 优级纯-双氧水,置于超级微波消解仪中消解,放冷取出,置于超声水浴上超声脱气 5 min~10 min,取出后用 1%硝酸定容至 10 mL 或 25 mL 容量瓶中。

超级微波消解条件见表 A1。

6.3 仪器参考条件

根据所用仪器型号将仪器调至最佳状态。仪器测定条件参考如下条件:

—波长 228.8 nm,狭缝 0.2 nm~1.0 nm;

—干燥分两步,第一步干燥温度为 110 °C,干燥时间为 30 s;第二步干燥温度 130 °C,干燥时间为 30 s;

—加入基体改进剂的灰化温度为 400 °C~600 °C,灰化时间为 20 s;

—原子化温度 1 300 °C~1 800 °C,原子化时间 3 s~5 s;

—塞曼扣背景。

6.4 标准曲线的制作

将标准曲线工作液按浓度由低到高的顺序各取 20 μL 注入石墨炉,测其吸光度值,以标准曲线工作液的浓度为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线并求出吸光度值与浓度关系的一元线性回归方程。

标准系列溶液应不少于 5 个点的不同浓度的镉标准溶液,相关系数不应小于 0.995,如果有自

动进样装置，也可用程序稀释来配制标准系列。

6.5 试样溶液的测定

于测定标准曲线工作液相同的实验条件下，吸取样品浸提液 20 μL ，注入石墨炉，测其吸光度值。代入标准系列的一元回归方程中求样品消化液中镉的含量，平行测定次数不小于两次。

6.6 基体改进剂的使用

和样品溶液一起注入 5 μL 基体改进剂硝酸钼。

7 分析结果的表述

试样中镉含量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中：

- X —— 试样中镉含量，单位为毫克每千克（ mg/kg ）；
- c —— 消解液中镉含量，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；
- c_0 —— 空白液中镉含量，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；
- V —— 消解液定容总体积，单位为毫升（ mL ）；
- m —— 粮食加工品质量，单位为克（ g ）；
- 1000 —— 换算系数；

计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

9 其他

当称样量为 0.3 g ，定容体积为 25 mL ，方法的检出限为 0.005 mg/kg ；方法的定量限为 0.015 mg/kg 。

第二法 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

10 原理

试样加双氧水经超级微波消解仪消解后，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比， m/z ）定性，采用外标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

11 试剂和材料

11.1 材料

11.1.1 水为 GB/T 6682 规定的二级水。

11.1.2 所用玻璃仪器均需以硝酸（1+4）浸泡 24 h 以上，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

11.2 试剂

11.2.1 过氧化氢（ H_2O_2 ）：优级纯。

11.2.2 硝酸（ HNO_3 ）：优级纯。

11.2.3 氩气（Ar）：氩气（ $\geq 99.995\%$ ）。

11.2.4 氦气（He）：氦气（ $\geq 99.995\%$ ）。

11.3 试剂配制

11.3.1 硝酸（1%）：取 10.0 mL 硝酸加入 100 mL 水中，稀释至 1 000 mL。

11.3.2 硝酸（5+95）：取 50.0 mL 硝酸缓慢加入 950 mL 水中，混匀。

11.4 标准品

11.4.1 镉标准储备液（1 000 mg/L）：购买经国家认证并授予标准物质证书的镉元素标准贮备液。

11.4.2 内标元素储备液（ ^{111}In ）：购买经国家认证并授予标准物质证书的单元素内标准贮备液。

11.5 标准溶液配制

11.5.1 镉标准使用液（1.0 $\mu g/mL$ ）：吸取镉标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1%）定容至刻度，如此经多次稀释成每毫升含 1.0 $\mu g/mL$ 镉的标准使用液。

11.5.2 镉标准曲线工作液：准确吸取镉标准使用液 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，硝酸溶液（1%）定容至刻度，即得到含镉量分别为 0 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、30.0 ng/mL、50.0 ng/mL 的标准系列溶液。

11.5.3 内标元素使用液（ ^{111}In ）：取适量内标单元素贮备液，用硝酸（5+95）配制合适浓度的内标使用液。

注：内标溶液既可在配制标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入，也可由仪器在线加入。

12 仪器和设备

12.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

12.2 分析天平：感量 0.1 mg。

12.3 超级微波消解仪（推荐意大利迈尔斯通超级微波消解仪（UltraCLAVE）或奥地利安东帕（Multiwave）超级微波消解仪）。

12.4 样品粉碎设备。

12.5 超声水浴锅。

12.6 纯水仪。

13 分析步骤

13.1 试样制备

大米、小麦粉、挂面、谷物加工品、谷物碾磨加工品，磨碎成均匀的样品，储于洁净的塑料瓶中，并标明标记，按样品保存条件保存备用。

13.2 超级微波消解

称取试样 0.2 g ~ 0.3 g (精确至 0.0001 g)，微波消解仪中消解，放冷取出，取出后用 1% 硝酸定容至 10 mL 或 25 mL 容量瓶中。

超级微波消解条件见表 A1。

13.3 仪器参考条件

13.3.1 仪器操作条件：仪器操作条件见表 A2。

镉元素的分析模式：碰撞反应池。

注：对没有合适消除干扰模式的仪器，需采用干扰校正方程对测定结果进行校正。

校正方程： $[^{114}\text{Cd}] = [^{114}] - 1.6285 \times [^{108}] - 0.0149 \times [^{118}]$

13.3.2 测定参考条件

调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法。

13.4 标准曲线的制作

将镉元素标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定镉元素和内标元素的信号响应值，以镉元素的浓度为横坐标，镉元素与内标元素 ^{111}In 的响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

13.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定镉元素和内标元素 ^{111}In 的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中镉元素的浓度。

14 分析结果的表述

试样中镉含量按式 (2) 进行计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (2)$$

式中：

- X —— 试样中镉含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- c —— 消解液中镉含量，单位为纳克每毫升 (ng/mL)；
- c_0 —— 空白液中镉含量，单位为纳克每毫升 (ng/mL)；
- V —— 消解液定容总体积，单位为毫升 (mL)；
- m —— 样品质量，单位为克 (g)；
- 1000 —— 换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

15 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

16 其他

当称样量为 0.3 g，定容体积为 25 mL，方法的检出限为 0.0004 mg/kg；方法的定量限为 0.001 mg/kg。

附录 A

超级微波消解和 ICP-MS 仪器参考工作条件

A.1 微波消解仪参考工作条件

表 A.1 微波消解仪参考工作条件

消解方式	步骤	设定温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min	功率/W	保护温度/°C	保护压力/KPa
微波消解	1	90	10	5	1 200	60	13 000
	2	150	10	5			
	3	185	10	5			
	4	220	10	10			

A.2 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件(ICP-MS)

表 A.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)仪器操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥/铂锥
载气流量	1.0 L/min	采样深度	8~10 mm
辅助气流量	1.0 L/min	采集模式	He 模式
氦气流量	2~5 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2°C	每峰测定点数	1~3
样品提升速率	0.3 r/min	重复次数	3