

团体标准

T/NAIA 2024-xxxx

谷物籽粒重金属（砷、汞、铅、镉、铬、铜）检测技术规程

Detection procedures for heavy metal (arsenic, mercury, lead, cadmium, chromium, copper) in Grain kernel

2024-xx-xx发布

2024-xx-xx实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出、归口并实施。

本文件起草单位：宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、宁夏农林科学院农作物研究所。

本文件主要起草人：李彩虹、王永宏、王晓静、何进尚、赵健、王芳、王彩艳、刘霞、张静、闫玥、陈翔、赵丹青、开建荣、王晓菁、杨静。

谷物籽粒重金属（砷、汞、铅、镉、铬、铜）检测技术规程

1 范围

本文件规定了谷物籽粒中砷、汞、铅、镉、铬、铜（As、Hg、Pb、Cd、Cr、Cu）6种重金属元素电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定的样品制备、方法步骤和技术要点。

本文件适用于稻类、麦类、玉米、高粱、粟、黍、黄米、荞麦等谷物籽粒中砷、汞、铅、镉、铬、铜6种重金属元素。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用本文件；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 2762 食品安全国家标准 食品中污染物限量

GB 5009.11 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定

GB 5009.268 食品安全国家标准 食品中多元素的测定

GB/T 5009.1 食品卫生检验方法 理化部分 总则

GB/T 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14699.1 饲料 采样

GB/T 30642 食品抽样检验通用导则

NY 861 粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、镉、铬、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 取样

4.1 制定科学合理具体可行的取样方案，确定取样方法、取样数量，保证抽取的样品具有代表性、真实性和及时性。

4.2 取样容器应清洁、干燥、无污染。运输过程应保证样品处于低温干燥环境中，不会对样品造成污染。

4.3 扦样方法及分样方法按照 GB 5491 的规定执行。

5 样品制备

在样品制备过程中需要保证样品制备的均匀性、代表性。将谷物籽粒在自然条件下风干，按四分法缩分至 1 kg，全部用谷物粉碎机磨碎并细至粒度小于 1 mm，混匀分成 2 份作为试样，分别装入洁净的容器内，密封，标识后置于 4 °C 下避光保存。在制样的操作过程中，应防止样品受到重金属污染或发生残留物含量的变化。

采集的样品及时检测，对不能及时检测的，应置于 0-4 °C 冷藏短期保存或 -18 °C 保存。

6 检测方法- 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

6.1 原理

样品经酸消解处理为样品溶液，样品溶液经雾化由载气送入 ICP 炬管中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，转化为带电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比，即样品浓度与质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度对试样溶液中的元素进行测定。

6.2 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

6.2.1 试剂

6.2.1.1 硝酸（HNO₃）：优级纯或更高纯度（MOS级、BVIII级等）。

6.2.1.2 质谱调谐液：锂、铯、铷、铥、钆，推荐使用浓度为 10 µg/L。

6.2.1.3 氩气（Ar）：氩气（≥ 99.995%）或液氩。

6.2.2 试剂配制

硝酸溶液（5+95）：取 5 mL 硝酸，缓慢加入 95 mL 水中，混匀。

6.2.3 标准品

6.2.3.1 元素储备液（1000 µg/mL 或 100 µg/mL）：砷、汞、铅、镉、铬、铜采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮液。

6.2.3.2 内标储备液（1000 ng/mL）：钪、锆、铟、铈、镱、铋等采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

6.2.4 标准溶液的配制

6.2.4.1 混合标准工作溶液：吸取适量砷、汞、铅、镉、铬、铜单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液，用硝酸溶液（6.2.2）逐级稀释配成混合标准工作溶液系列。各元素质量浓

度见表 1。

表 1 砷、汞、铅、镉、铬、铜混合标准工作溶液系列质量浓度

序号	元素名称	元素符号	标准工作溶液系列质量浓度/ (μg/L)					
			系列1	系列2	系列3	系列4	系列5	系列6
1	砷	As	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
2	汞	Hg	0	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00
3	铅	Pb	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
4	镉	Cd	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
5	铬	Cr	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
6	铜	Cu	0	10.0	50.0	100	300	500

注：依据样品消解溶液中元素质量浓度水平，适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。

6.2.4.2 内标使用液：取适量内标单元素贮备液或内标多元素标准贮备液，用硝酸溶液（6.2.2）配制合适浓度的内标使用液。样液混合后的内标元素参考浓度范围为 25 μg/L~100 μg/L，低质量数元素可以适当提高使用液浓度。

注：内标溶液即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。

6.3 仪器和设备

6.3.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

6.3.2 天平：感量为 0.1mg。

6.3.3 微波消解仪：配有聚四氟乙烯消解内罐。

6.3.4 赶酸仪。

6.3.5 样品粉碎设备：高速粉碎机。

6.4 样品分析

6.4.1 样品消解

微波消解法：准确称取粉碎样品 0.2 g~0.5 g（精确至 0.001 g）于微波消解管中，加入 10 mL 硝酸，浸泡 3 h~4 h 或过夜，然后置于微波消解仪中消解。消解参考条件见附录 A 表 1。消解完成完全冷却后，取掉微波消解管盖子，置于赶酸仪上 120℃ 挥发硝酸，约 2 h~3 h 取下冷却至室温，用水完全转移至 25.0 mL 刻度管中，定容。同时做质控品和试剂空白试验。

6.4.2 仪器参考条件

元素分析选择标准模式。

仪器操作条件：

- a) 雾化器流量：0.91 L/min；
- b) 发生器功率：1300 W；
- c) 辅助器流量：1.20 L/min；
- d) 等离子炬冷却气流量：17.0 L/min；
- e) 离子透镜电压：6.00 V；
- f) 检测器模拟阶电压：-1950 V。

6.4.3 标准曲线的制作

当仪器真空度达到要求时，用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标，当仪器各项指标达到测定要求，编辑测定方法、选择相关消除干扰方法，引入内标，观测内标灵敏度、脉冲与模拟模式的线性拟合。符合要求后，将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素的信号响应值，以待测元素的浓度为横坐标，待测元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线、计算回归方程。

6.4.4 试样溶液的测定

相同条件下，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，测定待测元素的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

6.5 结果计算和表达

试样中的各元素含量 X 按式（1）计算，计算结果需将空白值扣除。

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

式中：

X ——试样中被测元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——试样消化液中被测元素浓度，单位为微克每升（μg/L）；

c_0 ——试样空白消化液中被测元素浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样消化液总体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）；

1000——换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

样品中各元素含量大于 1 mg/kg 时，在重复性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 10%；小于或等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时，在重复性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 15%；小于或等于 0.1 mg/kg 时，在重复性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%。

8 定量限

样品称样量为 0.5 g，定容体积至 50 mL 时，本方法各元素的检出限和定量限见表 2。

表 2 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）检出限及定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 /（mg/kg）	定量限 /（mg/kg）
1	砷	As	0.002	0.005
2	汞	Hg	0.001	0.003
3	铅	Pb	0.02	0.05
4	镉	Cd	0.002	0.005
5	铬	Cr	0.05	0.2
6	铜	Cu	0.05	0.2

9 结果判定

按 GB 2762、NY 861 规定的标准执行。

表 3 谷物中砷、汞、铅、镉、铬、铜元素限量标准

元素名称	谷物类别	限量/（mg/kg）	限量依据
砷（以 As 计）	谷物(稻谷 ^a 除外)	0.5	GB 2762
汞（以 Hg 计）	稻谷 ^a 、糙米、玉米、小麦	0.02	GB 2762
铅（以 Pb 计）	谷物	0.2	GB 2762
镉（以 Cd 计）	谷物(稻谷 ^a 除外)	0.1	GB 2762
	稻谷 ^a 、糙米	0.2	GB 27622022
铬（以 Cr 计）	谷物	1.0	GB 2762
铜（以 Cu 计）	谷物	10	NY 890
a 稻谷以糙米计。			

10 技术要点

- 10.1 在采样和制备过程中，应注意样品不被污染。
- 10.2 谷物样品在除杂后粉碎均匀，装入洁净的玻璃瓶或塑料袋中，密封保存备用。
- 10.3 样品消解完毕，宜尽早测定，一般情况下保存 2 d~4 d。
- 10.4 操作中要注意全程序的试剂空白，发现试剂或器皿玷污，应重新处理，防止交叉污染。
- 10.5 每测定一批样品，必须重新绘制标准曲线。
- 10.6 样品测定的响应值，应该在标准曲线范围内。若响应值过高，应稀释样品浓度，响应值过低，应加大称样量或降低标准工作曲线浓度值。
- 10.7 每批样品至少应分析2个空白样品，空白值应低于方法检出限或低于标准限值的 10%。

附录 A

(资料性)

表1 微波消解参考条件

步 骤	功 率	升温时间/min	控制温度/℃	保持时间/min
1	1200 w 100%	10	120	10
2	1200 w 100%	10	150	20
3	1200 w 100%	10	170	30
