

中华人民共和国粮食行业标准

**粮油检验 谷物中铅和总砷快速同时
测定**

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

2026 年 9 月

《粮油检验 谷物中铅和总砷快速同时测定》编制说明

1. 工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等）

1.1 任务来源

1.1.1 标准下达计划（包括标准下达计划文件、标准名称、第一起草单位和协作单位等）

按照国家粮食和物资储备局办公室《关于下达粮食行业标准制修订和标准样品计划的通知》（国粮办标〔2021〕370号）相关要求开展《粮油检验 粮油中铅和总砷快速同时测定》标准研制工作，由北京市粮油食品检验所（机构改革后为北京市食品检验研究院（北京市食品安全监控和风险评估中心））作为第一起草单位牵头起草，协作单位包括国家粮食和物资储备局科学研究院、长沙开元弘盛科技有限公司、苏州佳谱科技有限公司、湖南省粮油产品质量监测中心、广东省粮食科学研究所有限公司、中储粮质检中心有限公司、福建省粮油质量监测所、中储粮镇江质检中心有限公司、云南省粮油科学研究院（云南省粮油产品质量监督检验测试中心）、西藏自治区粮食局中心化验室。

1.1.2 标准计划项目调整（如有，请写明申请调整的具体内容、理由和依据等）

1.1.2.1 项目计划原内容

《粮油标准制修订计划项目委托协议书》中，标准名称为《粮油检验 粮油中铅和总砷快速同时测定》。

项目主要内容：第一部分是X射线荧光光谱法同时快速定量检测粮食和食用植物油中铅和总砷的含量；第二部分是固体等离子体射流原子发射光谱法快速测定粮食中铅的含量。

1.1.2.2 申请调整标准名称和适用范围

（1）具体内容

将《粮油检验 粮油中铅和总砷快速同时测定》变更为《粮油检验 谷物中铅和总砷快速同时测定》；将适用范围变更为“本文件适用于稻谷、大米、小麦、

玉米等谷物及其制品中铅和总砷含量的测定。”，不适用于油脂中铅和总砷含量的测定。

（2）理由和依据

GB 2762《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对油脂铅的限量要求从2017年版 ≤ 0.1 mg/kg调整为2022年版 ≤ 0.08 mg/kg（2025年版也是 ≤ 0.08 mg/kg），通过对单色聚焦能量色散型X射线荧光光谱法的研究与验证，确认方法定量限为0.09 mg/kg，难以应用到油脂检测中，因此标准名称不涵盖油脂。

另外，在方法学研究过程中发现，大豆、芝麻等脂肪高样品的测定结果不稳定，目前仪器还需要升级。此次标准制订已能够解决小麦、玉米、稻谷大宗粮食入库检验高通量检测的问题，可以等标准修订时再扩展适用范围。

1.1.2.3 申请调整测定方法

（1）具体内容

将“固体等离子体射流原子发射光谱法快速测定粮食中铅的含量”变更为“固体进样电热蒸发原子荧光光谱法快速同时测定谷物中铅和总砷”。

（2）理由和依据

通过仪器验证工作发现固体等离子体射流原子发射光谱法测定对装样操作要求过高，要精确控制压力，不适合在基层应用，故不纳入项目内容。固体进样电热蒸发原子荧光光谱法发展迅速，通过验证可应用于快速检测，纳入项目内容。

2023年10月24日至26日，在国家粮食和物资储备局标准质量中心的指导下，湖南省粮油产品质量监测中心（国家粮油标准研究验证测试中心（湖南质检中心））在长沙组织国家粮食和物资储备局粮食科学研究院以及北京、辽宁、吉林、浙江、广东、海南、广西、重庆、贵州、青海、宁夏等省级粮食质量安全检验机构的技术人员，对长沙开元弘盛科技有限公司、苏州佳普科技有限公司和成都艾立本科技有限公司自愿参加并提供的相关仪器，进行快速检测类仪器适用性进行了验证测试。从测试过程和结果看采用固体等离子体射流原子发射光谱法快速测定同时测定粮食中铅和镉的含量不如固体进样电热蒸发原子荧光光谱法快速同时测定谷物中铅和总砷便捷，压片要求较高，对基层应用友好度略低，因此对方法和仪器设备做了更换。

1.2 标准制修订的背景、必要性和重要性

砷和铅是谷物污染物中常见的 2 种重金属元素，重金属具有难去除和极易通过食物链在人体内富集积累等特性，对人体危害极大。砷的长期暴露会对人体产生毒害作用，引发多器官组织的异常变化，导致砷中毒；铅及其化合物进入人体后主要对神经系统、造血系统和消化系统造成损害。稻米、小麦和玉米作为我国重要的谷物作物，其安全性与居民的健康息息相关。GB 2762-2025《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定谷物及其制品中砷的限量为 0.5 mg/kg（稻谷和糙米无机砷限量为 0.35 mg/kg，大米米无机砷限量为 0.35 mg/kg，当总砷含量不超过无机砷限量时可判定无机砷合格不必做无机砷。），铅的限量为 0.2 mg/kg。鉴于暴露风险与监管要求，谷物中砷和铅的快速精准检测技术成为标准制定和方法研究的热点。

目前常见的谷物中砷和铅检测方法主要有原子荧光光谱法(AFS)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。以上方法普遍存在前处理操作复杂、耗时长和腐蚀性试剂消耗大等问题，其中 AFS 受检测原理所限，需配制载流和还原剂进行还原反应，在检测砷元素时还需增加预还原反应步骤，若样品中的有机砷含量较高，消解不完全极易导致总砷检测结果偏低；GFAAS 普遍存在严重的基体干扰，在测定时需加入基体改进剂，灵敏度偏低；ICP-MS 仪器昂贵，检测元素数量较少时使用成本高。除 ICP-MS 外，AFS 和 GFAAS 无法同时检测砷和铅元素，检测效率低，同时上述 3 种方法均无法应用于现场筛查环节，难以满足当前高通量绿色快速检测的需求。

固体进样电热蒸发原子荧光光谱法作为一种新型检测技术，具有操作简便、功耗低、准确性和稳定性良好的优点。该方法无需采购易制毒、易制爆等危险试剂和微波消解等设备，无需复杂的样品消解和前处理过程，直接将固体样品置于电热蒸发器中，通过程序升温使样品蒸发、原子化，生成的气态原子被载气带入原子荧光光谱仪中进行检测。当特定波长的激发光照射气态原子时，原子外层电子被激发至高能态，随后跃迁回基态并释放出特征荧光信号，通过检测荧光强度实现对铅和砷元素的定量分析。固体进样电热蒸发原子荧光光谱法具有分析速度快、绿色环保等特点，能有效避免传统湿法消解引入的试剂污染与待测元素损失问题。

X 射线荧光光谱法是一种无损检测方法，具有样品前处理简单、无污染和分

析速度快等特点,近年来开始被用于谷物中部分重金属元素的检测。基于双曲面弯精光学晶体(DCC)的单色聚焦 X 射线荧光技术是一种常用的物理分析方法,该方法是通过粉末状谷物样品进行直接照射分析来得到其中重金属含量结果。设备发出的 X 射线经过光学系统的单色化和聚焦后辐射在样品上,射线会激发出样品中的不同重金属原子的 X 荧光信号,再用检测器将信号收集、区分和统计分析。单色聚焦 X 射线荧光光谱技术的发展已有数十年历史,目前已广泛应用于环境、石油和化工等众多行业的重金属检测分析。

与普通 X 射线荧光光谱法相比,单色聚焦型 XRF 是采用双曲面弯晶,对入射 X 射线进行单色化处理,使得原级射线仅为单色光无其他能量连续散射,样品的原始光谱中的背景极低,元素的信噪比相较于普通能量色散型 XRF 提高了一个数量级,普通能量色散型 XRF 仅通过滤光片的形式滤除样品元素光谱的背景,这种方式不仅滤除了背景,同时也降低了元素的特征荧光信号,并不能有效的提升信噪比,因此单色聚焦型 XRF 才能满足粮食中的铅砷检测需求。

针对大米中 0.1 mg/kg 砷的实际检测,普通能量色散型 XRF 加入 0.3 mm 的 Cu 作为滤光片,其 As 的特征荧光信号仅为 1 cps,背景为 21.5 cps;相同条件下,单色聚焦型 XRF 测试得到 As 的特征荧光信号为 15 cps,背景为 12 cps。对比见图 1。

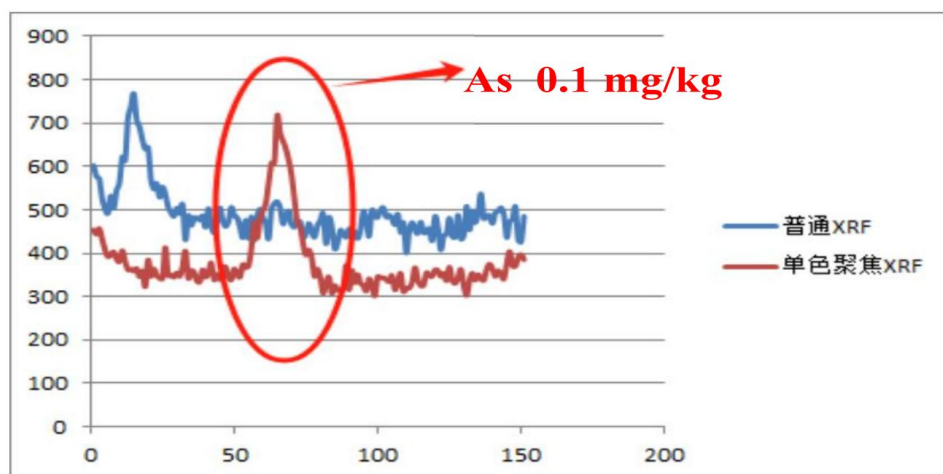


图 1 单色聚焦型 XRF 和普通能量色散型 XRF 测试 0.1mg/kg 的砷的原始光谱图

基于此,本检测方法采用高精度 X 射线荧光技术(High Definition X-Ray Fluorescence, HDXRF),通过单色和聚焦光学器件 DCC,将设备信噪比大幅提高,从而实现各元素峰位峰强清晰分辨,确保能够对谷物中的痕量砷和铅元素进行精准同步分析。HDXRF 与传统能量色散 X 射线荧光仪(EDXRF)最主要的区别在于,

HDXRF 使用了 DCC 光学组件以提高测量强度：它捕获来自 X 光源的发散性 X 射线，将其聚焦成高强度光束，再将光束汇聚到被测样品表面。该技术能够消除荧光峰下的 X 射线散射背景噪声，从而极大降低检出限，提高灵敏度。

本方法使用单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱仪作为检测设备，利用单色光激发，简化了软件解谱和基本参数法的计算，使得稻米、小麦和玉米的基质差异可以忽略，适用性更广，灵敏度和准确度能够满足国标中规定的谷物中砷和铅限量标准和现场筛查谷物中 2 种元素的应用要求，10 min 同步完成砷和铅元素的检测过程，同时在检测前无需对样品进行化学前处理和准确称量，操作简便，对实验人员要求不高。

1.3 主要工作过程（应包括标准起草阶段、征求意见阶段、审查阶段、报批阶段等）起草阶段。

2022 年 03 月，北京市食品检验研究院（北京市食品安全监控和风险评估中心）（第一起草单位）组织成立标准起草组，并协调起草工作。2022 年 03 月至 2022 年 07 月，经检索相关文献、资料，召开研讨会，就标准主体框架、具体技术内容等进行初步研讨。2022 年 08 月至 2022 年 09 月，组织实地、电话调研。2022 年 10 月至 2023 年 5 月，对粮食中镉、铅、砷的快速测定固体等离子体射流原子发射光谱法和粮食中镉、铅、砷的快速测定 X 射线荧光光谱法进行实验室研究。2023 年 6 月至 2023 年 10 月，筹备组织完成电热蒸发原子吸收光谱法、电热蒸发原子荧光光谱法、X 射线荧光光谱法、阳极溶出伏安法、等离子体射流原子发射光谱法的验证，根据验证情况和结果，最终确定本标准文本涵盖两个方法，依次为第一法固体进样电热蒸发原子荧光法和第二法单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法。2023 年 11 月至 2024 年 10 月，完成方法研究形成标准草案。2024 年 11 月至 2025 年 10 月，组织山东省粮油检测中心等 5 家验证机构对标准主要技术内容进行验证。2025 年 07 月至 2026 年 1 月起草组内部就标准内容进行多次研讨，形成标准草案及编制说明。

1.4 标准主要起草人及其所做的工作

主要起草人李辉主导了文本草案编制过程、研究确定标准的主要技术内容，负责项目策划，组织验证试验及意见处理等；许诺负责第一法的研究工作，验证协调和数据处理等；陈曦、张洁琼负责第二法的研究工作；周明慧、王松雪、姜

友军、陈威、张榴萍负责标准编制技术指导等；倪小英、高寒、郭玉垚、冯礼、王晶晶等人完成了标准的主要实验，优化标准方法；其他人员协助对标准文本及编制说明的数据进行整理及分析，对文本提出修改意见和建议，并协助起草单位之间的联系和有效沟通。

2. 标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）**及其确定依据**（包括试验、统计数据）。**修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比**

2.1 编制原则

本标准结构、技术要素和表述规则按照 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》编写、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定进行编制的。

在标准研究过程中，主要遵循以下原则：

一是有效降低人工劳动强度、提高效率，从而提高粮食基层检验效能和现代化水平；

二是加强条件优化，细致分析干扰问题；

三是关注方法的准确性、精密度、稳定性、再现性，新制定的方法要有更高的测定结果稳定性、准确性，方法要有更宽泛的可选择性，能够适用不同类型、不同层次的实验室、企业使用标准；

四是注重检测方法的经济性、操作简便性、检测效率，使用者无需大量的经济投入就能选择准确、便捷、高效、适合自身实际的方法，大多数人经过简单的训练就能熟练掌握操作方法。

2.2 主要技术内容

2.2.1 适用范围

本文件界定了单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法的术语和定义，描述了固体进样电热蒸发原子荧光光谱法和单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法快速同时测定谷物中镉和总砷含量的方法。

本文件适用于稻谷、大米、小麦、玉米等谷物中镉和总砷含量的测定。

2.2.2 术语和定义

第一法没有要说明的术语和定义。

第二法对 X 射线荧光光谱法进行了说明。单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法, 利用原级 X 射线光子经双曲面弯晶衍射后得到单色化、聚焦化的特定能量激发 X 射线, 照射到样品使之产生特征 X 射线荧光(次级 X 射线), 通过探测不同特征 X 射线能量位置及强度进行定性和定量分析的方法。

2.2.3 原理

2.2.3.1 第一法原理

试样粉碎后导入电热蒸发器, 在富氧气氛下经干燥、燃烧去除水分和分解有机物, 同时在线保留铅、砷的氧化物; 在富氢气流中经高温热解释出的铅、砷进入氢火焰中原子化, 空心阴极灯发射的特征谱线激发铅、砷原子, 各元素发射原子荧光强度与样品中元素浓度成正比, 外标法定量。

2.2.3.2 第二法原理

试样经单色聚焦化后的X射线激发, 得到样品中铅和总砷元素的特征X射线荧光, 在一定浓度范围内, 该X射线荧光信号强度与铅和总砷含量成正比, 采用外标法定量。

2.2.4 第一法的方法确立

2.2.4.1 标准曲线的建立

采用谷物有证标准物质。取标准物质按照不同称样质量得到铅和总砷的浓度曲线。

2.2.4.2 试样的测定

谷物样品用谷物粉碎机粉碎至全部通过 60 目试验筛, 混匀后室温保存备用。检测前需对所用的样品舟进行空白测定, 测定结果应低于方法定量限。称取 0.1 g 样品(精确至 0.0001 g)于样品舟中, 按照推荐的方法程序和仪器条件测试样品(见表 1、表 2)。

表1 仪器主要参数条件

主/辅阴极灯电流	铅40/40 mA、砷40/40 mA
PMT负高压	-500 V
原子化器	氢火焰
空气流量	300 mL/min~500 mL/min
氢气流量	250 mL/min~400 mL/min
燃烧炉温度	350 °C~950 °C
热解炉温度	950 °C

表2 分析方法程序

测样顺序	分析方法名称	样品被加热温度（℃）	载气种类	持续时间（s）
1	进样	室温	空气	10~60
2	干燥	120	空气	30~60
3	灰化	550	空气	30~120
4	热解	950	空气	30~90
5	检测	950	空气+氢气	60~100
6	退样	降温	空气	10~60

2.2.4.3 试验结果的表述

试样中铅、总砷含量 X 按式（1）计算，单位为毫克每千克（mg/kg）：

$$X = \frac{m_1}{m \times 1000}$$

式中：

m_1 ——由标准曲线计算所得的测试样中待测元素的质量，单位为纳克（ng）；

m ——试样称取的质量，单位为克（g）；

1000 ——换算系数。

2.2.5 第二法的方法确立

2.2.5.1 仪器校准

按仪器使用说明书要求进行仪器校准。

测试样品前应采用含量在标准曲线线性范围内的标准样品验证仪器内置标准曲线的有效性，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。

校准曲线线性范围满足 0.03 mg/kg~2 mg/kg，相关系数 ≥ 0.995 。

2.2.5.2 试样的测定

(1) 谷物样品用谷物粉碎机粉碎至全部通过 60 目试验筛，混匀后室温保存备用；

(2) 用样品杯盛取足量的样品，取样量和装填方法按仪器使用说明书进行；

(3) 打开仪器主机的进样口盖，将装好样品的样品杯正确放入进样口，关好进样口盖(测试过程中，进样口盖不能打开，直至测试结束)；

(4) 调用标准曲线，在 600 s 内完成样品测量，测试结束后仪器自动计算并显示样品中砷(As)和铅(Pb)含量。

2.2.5.3 试验结果的表述

测试结束后，X 射线荧光光谱仪根据光谱信号强度，自动计算并显示试样中的砷(As)和铅(Pb)含量，单位为毫克每千克(mg/kg)。计算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。

2.3 确定依据

2.3.1 第一法

2.3.1.1 材料和仪器

(1) 实验用样品见表 3。

表 3 样品信息

序号	样品名称	样品性质	样品编号	铅含量，以 (Pb) 计，mg/kg	总砷含量，以 (As) 计，mg/kg
1	糙米粉	有证标准物质	GBW(E)100377	0.220±0.020	0.498±0.030
2	玉米粉	有证标准物质	GBW(E)100380	0.417±0.030	0.277±0.023
3	小麦粉	有证标准物质	GBW(E)100912	0.161±0.005	0.298±0.017
4	婴儿米粉	有证标准物质	GBW(E)100831	0.232±0.018	0.412±0.036
5	小麦	原子吸收法、原子荧光法定值样品	170	0.314	0.347
6	玉米阴性样品	原子吸收法、原子荧光法定值样品	空白样品 1	0.020 (小于检出限视为未检出)	0.009 (小于检出限视为未检出)

(2) 仪器与设备

HMD2000 原子荧光光谱仪 (含电热蒸发进样部件)，(长沙开元弘盛科技有限公司)；锤式旋风磨，波通公司；万分之一电子天平，瑞士 METTLER TOLEDO 公司。

2.3.1.2 仪器参数的优化

选用标准样品 GBW(E)100377 对仪器分析参数进行优化。

(1) 固定氢气流量 400 mL/min 不变，调整空气流量。

表 4 空气流量影响

空气流量 (mL/min)	样品状态		
	干燥、灰化阶段	热解阶段	检测阶段
100	膨胀、发黑	较大碳残留	峰杂乱，有残留
200	膨胀、发黑	较大碳残留	峰杂乱，有残留
300	膨胀、成团	较大碳残留	峰杂乱，有残留
400	开始燃烧不连续	有碳残留	峰平滑，灵敏
500	燃烧温和	无碳残留	峰平滑，灵敏

600	燃烧温和	无碳残留	灵敏度下降
700	燃烧猛烈	无碳残留	灵敏度较低

(2) 固定空气流量 500 mL/min 不变，调整氢气流量。

表 5 氢气流量影响

氢气流量 (mL/min)	检测阶段
100	无火焰形成，无信号。
200	无火焰形成，无信号。
300	开始有火焰，信号低，显著存在待测元素残留。
400	火焰直径略大于光源光斑，火焰稳定，信号最佳。
500	火焰抖动，信号下降。

(3) 空气流量 500 mL/min，氢气流量 400 mL/min，调节原子化器温度。

表 6 原子化器温度影响

原子化器温度 (°C)	原子化器相关现象
500	无原子化火焰形成，无荧光信号。
600	无原子化火焰形成，无荧光信号。
700	点火状态不顺畅，有规律性爆鸣声，有信号。
800	有火焰形成，点火滞后导致荧光信号缺失。
900	点火温和，荧光信号起落流畅。
1000	点火温和，荧光信号起落流畅。

(4) 空气流量 500 mL/min，氢气流量 400 mL/min 时，灰化、热解、检测温度的影响。

表 7 灰化、热解、检测温度的影响

灰化阶段 (通空气)		热解阶段 (通空气)		检测阶段 (通空气+氢气)	
温度 (°C)	状态	温度 (°C)	状态	温度 (°C)	状态
120~300	未开始碳化	500~700	燃烧后有碳残留	700	砷铅信号较低
120~400	碳化开始	500~800	燃烧后有碳残留	800	铅信号较低
120~500	碳化完全	500~900	燃烧几乎无碳黑存在	900	铅砷信号佳
120~600	碳化完全	500~1000	燃烧几乎无碳黑存在	1000	铅砷信号佳
120~700	碳化完全	500~1100	燃烧几乎无碳黑存在	1100	铅砷信号佳

结合上表，在保证单样分析时间小于 5 分钟的前提下，选择 550 °C 作为灰化温度，950 °C 作为样品热解和检测温度。

2.3.1.3 样品细度和称样量的确定

以小麦实验样品，小麦由于皮层与胚乳不容易均匀，故选用最容易出现问题的样品作为试样，进行样品细度优化。

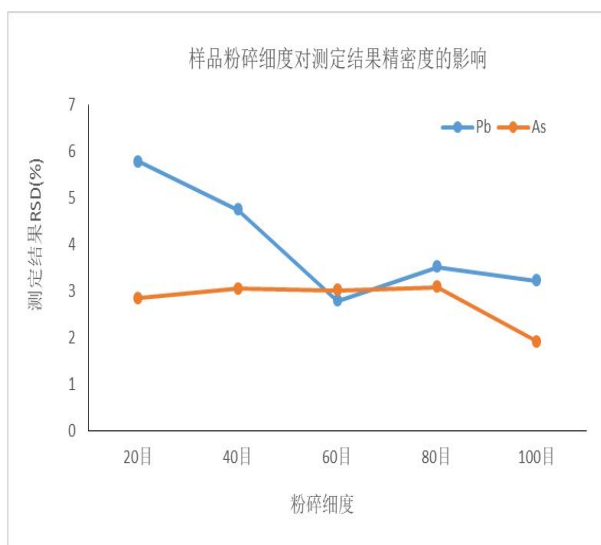


图 2 样品粉碎细度对测定结果精密度的影响

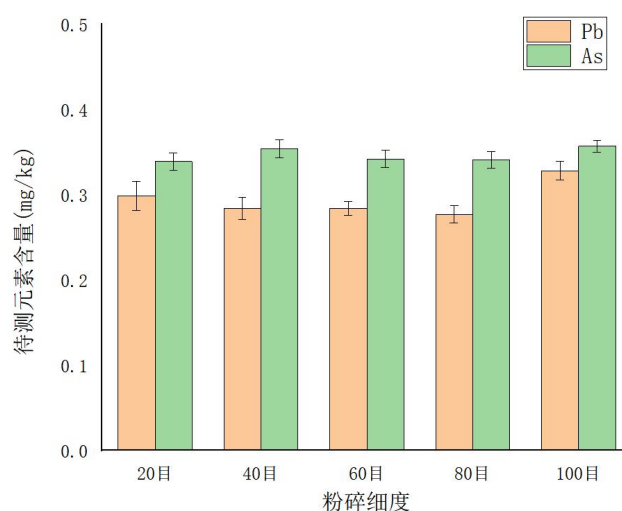


图 3 样品粉碎细度对测定结果精密度的影响

从图 2 和图 3 可以直观看出样品粉碎细度大于 60 目时，测定结果精密度明显变好并趋于稳定，由于细度要求越高对试验磨要求也越高，采购成本和制备时间成本都大大提高，因此选择 60 目作为方法要求。

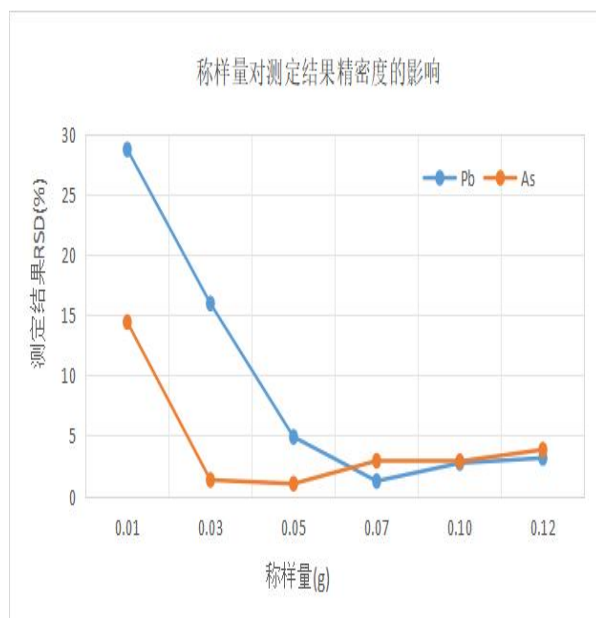


图 4 样品称样量对测定结果精密度的影响

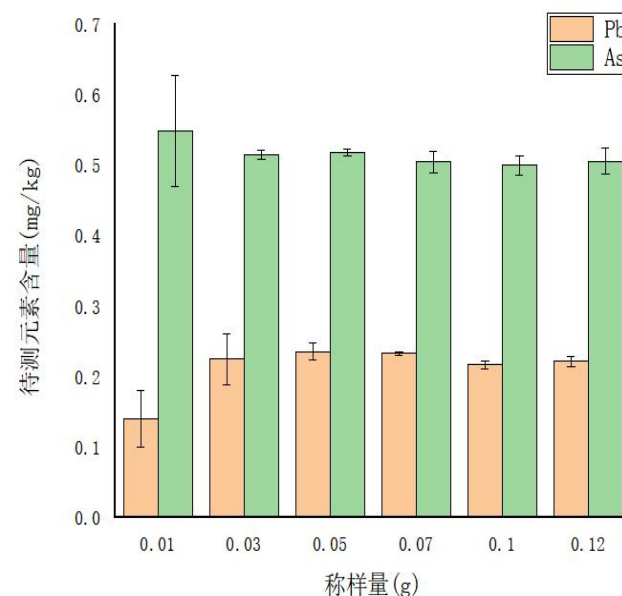


图 5 样品称样量对测定结果精密度的影响

使用大米粉 GBWE100377 进行样品称样量的优化。从图 4 和图 5 可以直观看出称样量在大于 0.07 g 时，测定结果精密度明显变好并趋于稳定，在 0.10 g 时最好，

大于 0.10 g 时又有变差的趋势，原因可能是由于称样量的增加造成碳化和灰分不完全影响测定结果，因此选择 0.10 g 的称样量作为方法要求。

2.3.1.4 方法性能分析

(1) 方法的线性范围和检出限

表 8 铅、砷同测标准曲线

Pb 含量 (ng)	0	4.42	8.95	13.42	17.62	22.51
信号值	45.3	420.2	798.3	1182.3	1392.7	1893.4
标准曲线	$y = 80.165x + 61.204$ $R^2 = 0.9955$					
As 含量 (ng)	0	10.01	20.27	30.38	39.89	50.95
信号值	234.2	612.3	1134.2	1463.2	1992.3	2478.4
标准曲线	$y = 44.260x + 201.594$ $R^2 = 0.9968$					

由表 8 可以看出铅、砷同测时，标准曲线线性范围宽，线性相关系数大于 0.99。

选用玉米粉阴性样品进行检出限和定量限的测试。通过对阴性样品独立测定 20 次，检出限 LOD 以阴性样品 20 次测定结果的 3 倍标准偏差除以斜率计算；定量限 LOQ 以阴性样品 20 次测定结果的 10 倍标准偏差除以斜率计算，三种元素的检出限及定量限见表 9。

表 9 铅、总砷的检出限和定量限测试结果

序号	信号值		序号	信号值	
	Pb	As		Pb	As
1	146.5	228.7	11	72.2	196.5
2	148.0	211.0	12	90.4	211.8
3	112.0	212.2	13	68.4	221.8
4	126.9	228.0	14	65.2	247.3
5	118.2	212.3	15	120.3	209.7
6	123.2	209.3	16	89.5	223.4
7	130.0	212.3	17	114.8	227.0
8	63.8	202.7	18	64.9	206.3
9	61.3	224.7	19	86.7	225.7
10	81.8	224.8	20	86.2	217.4
标准偏差 s	28.667	11.493	斜率 b	80.165	44.260
检出	0.011	0.0078	定量限 (mg/kg)	0.036	0.026

限 (m g/kg)					
----------------------	--	--	--	--	--

从表 9 可看出：该仪器测定粮食中的铅、总砷的检出限均较低，能够满足快速检测的要求。

(2) 准确性和精密度

表 10 铅、总砷准确性实验结果

糙米粉 GBW(E)100377	测定结果	称样量(g)	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.1000	0.215	0.507
		0.1024	0.232	0.508
		0.0987	0.220	0.527
		AV	0.222	0.514
		SD	0.009	0.011
		RSD(%)	3.930	2.192
	标准值		0.220	0.498
	不确定度		0.020	0.030
玉米粉 GBW(E)100380	测定结果	称样量(g)	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.0825	0.428	0.264
		0.0845	0.415	0.275
		0.0908	0.393	0.278
		AV	0.412	0.272
		SD	0.018	0.007
		RSD(%)	4.294	2.707
	标准值		0.417	0.277
	不确定度		0.030	0.023
小麦粉 GBW(E)100912	测定结果	称样量(g)	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.0712	0.163	0.296
		0.0738	0.163	0.279
		0.0933	0.165	0.282
		AV	0.164	0.286
		SD	0.001	0.009
		RSD(%)	0.706	3.176
	标准值		0.18	0.28
	不确定度		0.02	0.02

从表 10 可看出：测定小麦、玉米、稻谷有证实物标准中的铅、总砷的结果均在标物证书显示范围内，并且具有很好的精密度。

(3) 重复性

6 次重复测定婴儿米粉中铅、总砷实物标准样品，再次验证方法的重复性。利用 χ^2 分布检验进行考察，重复性标准差不应超过国家标准方法中规定的重复性要求，即 $\chi^2 < \chi_{20.95(5)}$ ， $\chi_{20.95(5)}=11.07$ 。结果见表 11。

表 11 重复性测试结果

测定序号	Pb	As
1	0.233	0.427
2	0.238	0.385
3	0.208	0.352
4	0.219	0.363
5	0.208	0.368
6	0.211	0.345
平均值	0.2195	0.373
自由度	5	5
标准偏差 (S)	0.013	0.030
RSD(%)	5.98	7.95
(n-1)S ²	0.00086	0.0044
r	0.044	0.075
国家标准重复性标准差 (Sr)	0.016	0.027
s _r ²	0.00025	0.00071
χ^2	3.50	6.20
$\chi^2_{(0.95,5)}$	11.07	
结论	不存在显著性差异	不存在显著性差异

表 11 说明，铅和总砷的重复性测定标准差没有超过国家标准方法中规定的重复性要求。

2.3.1.5 小结

建立快速、准确的重金属检测方法对高通量监测筛查具有重大意义。利用电热蒸发器和原子荧光光谱仪，构建了一种操作简便、功耗低、准确性和稳定性良好的，小麦、玉米和稻谷中铅和总砷直接进样同时检测的方法。通过实验确定了仪器参数，优化了样品研磨细度，确定了样品称样量。在最适条件下，铅的 LOD 为 0.011 $\mu\text{g/L}$ ，在 0~ 22.5 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性回归系数(R^2)为 0.9952；总砷的 LOD 为 0.0078 $\mu\text{g/L}$ ，在 0~ 51 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性回归系数(R^2)为 0.9968。利用小麦粉 GBW(E)100912，玉米粉 GBW(E)100380 和糙米粉 GBW(E)100377 对方法的准确度和精密度进行了验

证，测定的结果均在证书所示范围内，相对标准偏差 $RSD \leq 5.0\%$ ($n=3$)，整个检测时间可以控制在 5 min 之内，因此，建立的直接进样电热蒸发原子荧光法，可以快速、灵敏、准确地测定小麦、玉米和稻谷中铅和总砷含量。

2.3.2 第二法

2.3.2.1 材料和仪器

(1) 实验用有证标准物质和质控样品见表 12。

表 12 样品信息

序号	样品名称	样品性质	样品编号	铅含量，以 (Pb) 计，mg/kg	总砷含量，以 (As) 计，mg/kg
1	糙米粉	有证标准物质	GBW(E)100377	0.220±0.020	0.498±0.030
2	大米粉	电感耦合等离子体质谱法定值样品	DMF-Pb-B	0.230	0.364
3	全麦粉	电感耦合等离子体质谱法定值样品	QMF-3	0.534	0.292
4	玉米粉	有证标准物质	GBW(E)100380	0.417±0.030	0.277±0.023
5	婴儿米粉	婴儿米粉中铬、砷、镉、汞、铅成分分析	GBW(E)100831	0.232±0.018	0.412±0.036
6	大米粉空白成分分析	电感耦合等离子体质谱法定值样品	METAL-050	<0.010	<0.020
7	全麦粉空白成分分析	电感耦合等离子体质谱法定值样品	METAL-055	<0.010	<0.010
8	植物油样品	电感耦合等离子体质谱法定值样品	Fapas-07339QC	0.192	0.853

(2) 仪器与设备

JP 500 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 (苏州佳谱科技有限公司)；P14 可变速高速旋转粉碎机 (德国 Fritsch 公司)；万分之一天平 (瑞士 METTLER TOLEDO 公司)

2.3.2.2 测试时间优化

选用 GBW(E)100377 糙米粉中 Pb、Cd、As 成分分析标准物质和 Fapas-07339 QC 植物油质控样品对本方法测试时间进行优化。仪器管压为 50 kV，管流为 0.6 mA，将测试时间设定为 60~600 s，每个时间样品独立平行测试 2 次，绘制 2 次测试结果的平均值与标准值偏差随测试时间变化的趋势图。由图 6 可以看出，粮油基体 As、Pb 检测结果的准确度随着测试时间的延长均有所提高，测试时间大

于 400 s, As、Pb 的检测值与标准值的相对标准偏差均小于 10%, 最终检测时间以 600 s 为宜。

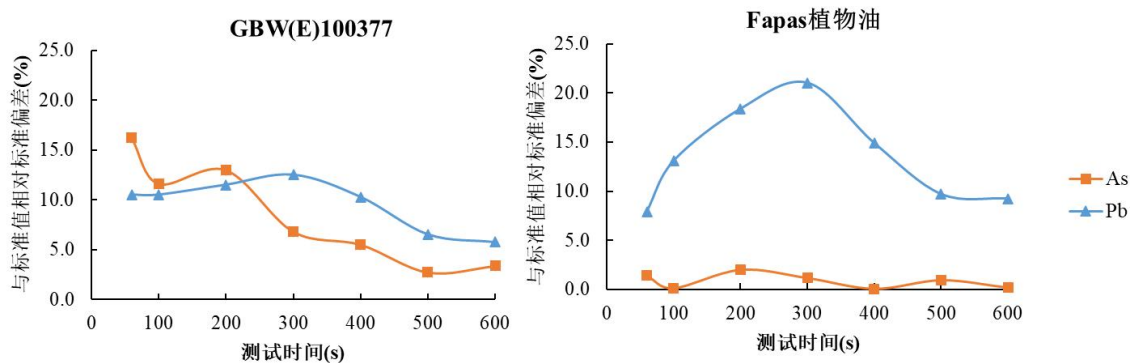


图 6 测试时间的优化

2.3.2.3 测试次数优化

选用 GBW(E)100377 糙米粉中 Pb、Cd、As 成分分析标准物质和 Fapas-07339 QC 植物油质控样品对本方法测试次数进行优化。对该样品进行 1~6 次独立平行测试, 每次测试时间为 600 s, 分别对不同测试次数结果的平均值与 As、Pb 标准值的差异进行计算, 得到相对标准偏差, 图 6 显示的是独立平行测试次数对 As、Pb 检测结果与标准值差异的影响。由图 7 可知, 取 2 次独立平行测试结果的平均值作为最终检测结果较为合适。

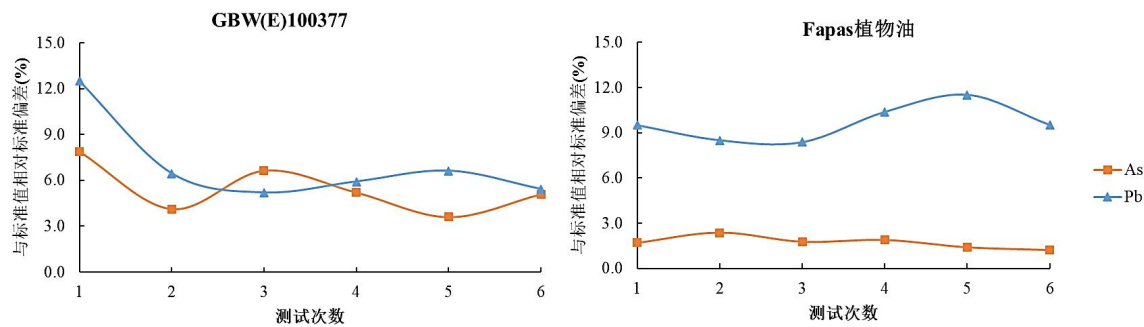


图 7 测试次数的优化

2.3.2.4 关于样品制备的要求

因生长位置不同, 不同谷物粒中的重金属含量有差异, 为了保证所测样品能够代表所取样品的均匀性, 所以谷物选择粉状作为测试样品状态。

小麦由于皮层与胚乳不容易均匀, 故选用最容易出现问题的天然污染小麦作为研究对象, 将同一份已混匀的小麦粒分别研磨成不同目筛(10 目, 14 目, 18

目, 25 目, 40 目和 80 目)的全麦粉样品, 每种目数样品制备量均大于 200 g, 在相同条件下进行测试。测试时间 600 s, 每种目数的样品独立平行测试 2 次, 考察样品粉碎程度对本方法测试结果的影响。由图 8 可以看出, 样品研磨目数大于 25 目, As、Pb 检测值与标准值的相对标准偏差明显变好且趋于稳定。由于目数越大, 对试验磨要求也越高, 采购成本和制备时间成本都大大提高, 因此选择 40 目作为方法要求。

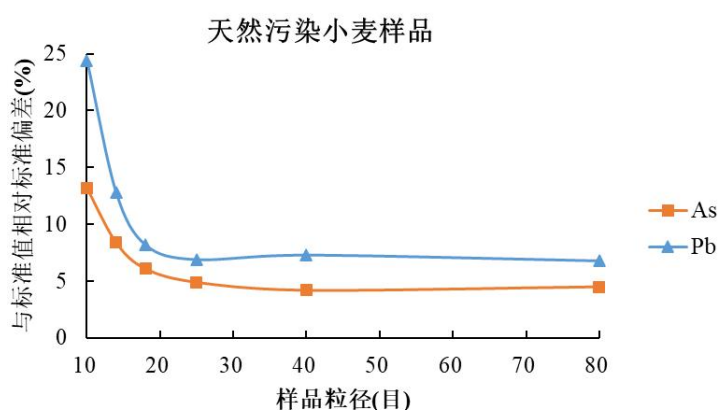


图 8 样品研磨目数对 As、Pb 检测结果的影响

2.3.2.5 方法性能分析

(1) 方法线性范围和检出限

以电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)检测结果为横坐标, 本方法中所用 MEDXRF 的检测结果为纵坐标, 绘制本方法标准曲线。粮食中总砷的回归方程: $y=1.0417x-0.0148$, 相关系数 R^2 为 0.9959, 铅的回归方程: $y=0.9451x+0.0266$, 相关系数 R^2 为 0.9953; 植物油中总砷的回归方程: $y=0.9673x-0.0022$, 相关系数 R^2 为 0.9988, 铅的回归方程: $y=0.9454x+0.037$, 相关系数 R^2 为 0.9959。由图 9 和 10 可以看出本方法同测粮油中的总砷和铅时, 标准曲线线性范围宽, 线性相关系数大于 0.99。

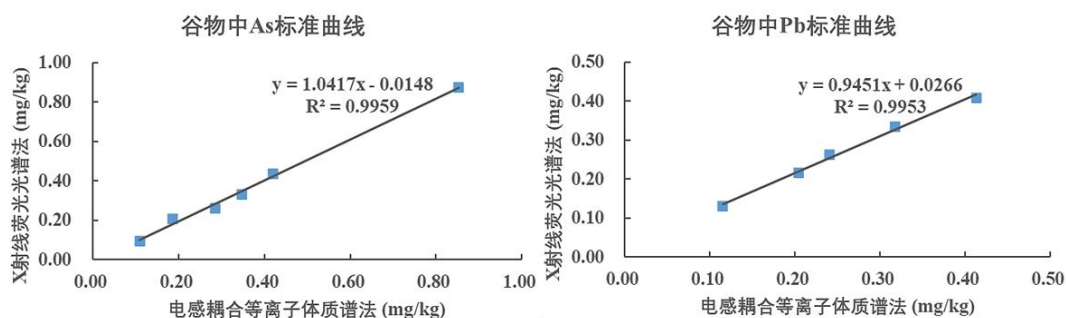


图 9 2 种方法测定谷物中总砷和铅的结果相关性

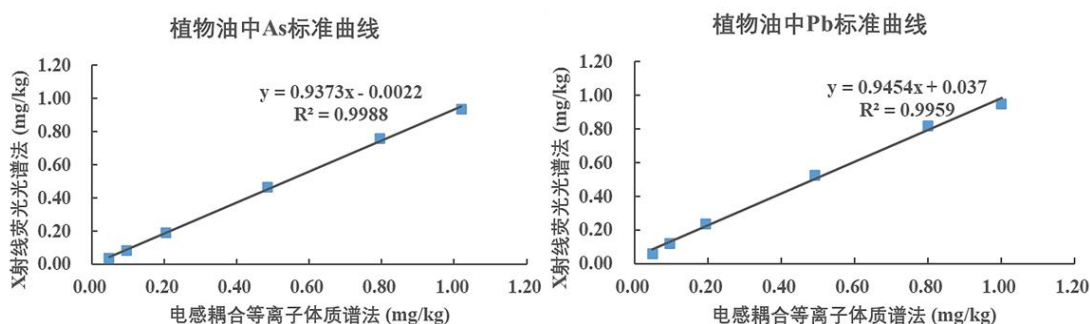


图 10 2 种方法测定植物油中总砷和铅的结果相关性

本标准方法采用标准曲线法进行定量，根据 LS/T 6402-2017 中“6.1 检出限和定量限”规定，对于需要采用标准曲线法定量测定的，取 1 个空白样品，连续独立测定 20 次，方法检出限(LOD)为空白样品 20 次响应值的 3 倍标准偏差除以标准曲线的斜率，定量限(LOQ)为空白样品 20 次响应值的 10 倍标准偏差除以标准曲线的斜率。测试结果见表 13 。从表 13 可看出，本方法测定粮油中的铅、总砷的检出限均较低，能够满足快速同时检测的要求。

表 13 本标准方法检出限和定量限结果

序号	空白大米		空白小麦		空白大豆油	
	As	Pb	As	Pb	As	Pb
1	1247.1	117.4	681.5	334.2	561.4	389.6
2	1166.6	180.2	533.1	468.4	593.9	212.6
3	968.6	236.8	463.8	569.0	536.5	204.4
4	1008.2	385.6	462.4	556.4	525.2	481.5
5	1231.6	101.6	490.7	357.3	513.9	795.7
6	988.4	443.2	640.5	344.7	543.9	455.5
7	960.1	535.4	357.7	530.2	583.9	404.7
8	931.8	427.5	640.5	264.0	562.7	285.4
9	1322.1	125.7	750.8	140.4	602.7	275.8
10	977.1	391.9	568.4	494.6	521.4	426.7
11	1156.7	251.5	629.2	421.2	531.4	437.6

12	825.8	296.5	459.6	319.6	592.7	266.1
13	978.5	434.8	557.1	438.0	561.4	445.9
14	878.1	192.8	446.8	296.5	553.9	584.4
15	1001.1	362.5	420.0	352.1	603.9	293.6
16	756.5	249.4	330.9	577.3	542.7	268.9
17	854.1	419.1	581.2	276.6	561.4	530.9
18	1149.6	265.1	685.8	544.9	533.9	618.7
19	1023.7	294.4	711.2	373.0	531.4	425.3
20	885.2	48.2	582.6	183.4	521.4	714.8
SD	151.5	134.5	118.5	128.6	28.7	162.9
b	17819.0	12460.7	17819.0	12460.7	12975.0	14276.0
LOD (mg/kg)	0.026	0.032	0.020	0.031	0.007	0.034
LOQ (mg/kg)	0.085	0.108	0.067	0.103	0.022	0.114

(2) 准确性和精密度

依据 LS/T 6402-2017 中“6.2 准确度”的规定，采用现行有效的国家标准方法 ICP-MS 和本法分别对不同基体粮油样品进行检测，采用配对 t 检验法比较 2 种方法的检测结果是否存在显著性差异。表 14~21 结果显示， $t_d < t_{(0.05, n-1)}$ ，说明 MEDXRF 对粮油中总砷和铅的测定结果与 ICP-MS 参考值之间无显著性差异。

表 14 稻米中 As 的配对 t 检验表

序号	样品 基体	ICP-MS 测定值	XRF 测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t_d	$t_{0.05, 11}$
1	大米-1	0.209	0.191	0.018	0.033	0.53	2.201
2	大米-2	0.407	0.353	0.054			
3	大米-3	0.456	0.452	0.004			
4	大米-4	0.212	0.246	-0.034			
5	大米-5	0.304	0.322	-0.018			
6	大米-6	0.384	0.383	0.001			
7	大米-7	0.320	0.350	-0.030			
8	糙米-1	0.455	0.495	-0.040			
9	糙米-2	0.180	0.208	-0.028			
10	糙米-3	0.347	0.288	0.059			
11	糙米-4	0.273	0.299	-0.026			
12	糙米-5	0.202	0.223	-0.021			

表 15 稻米中 Pb 的配对 t 检验表

序号	样品 基体	ICP-MS 测定值	XRF 测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t_d	$t_{0.05, 7}$
1	大米-1	0.07	0.084	-0.014	0.035	1.2	2.365

2	大米-2	0.247	0.168	0.079			
3	大米-3	0.102	0.101	0.001			
4	大米-4	0.221	0.177	0.044			
5	大米-5	0.206	0.18	0.026			
6	糙米-1	0.204	0.189	0.015			
7	糙米-2	0.094	0.13	-0.036			
8	糙米-3	0.34	0.335	0.005			

表 16 小麦中 As 的配对 t 检验表

序号	样品基体	ICP-MS测定值	XRF测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 2}
1	小麦-1	0.267	0.292	-0.025	0.028	0.43	4.303
2	小麦-2	0.078	0.05	0.028			
3	小麦-3	0.279	0.261	0.018			

表 17 小麦中 Pb 的配对 t 检验表

序号	样品基体	ICP-MS测定值	XRF测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 5}
1	小麦-1	0.119	0.085	0.034	0.026	0.19	2.571
2	小麦-2	0.534	0.560	-0.026			
3	小麦-3	0.115	0.138	-0.023			
4	小麦-4	0.230	0.208	0.022			
5	小麦-5	0.427	0.422	0.005			
6	小麦-6	0.194	0.218	-0.024			

表 18 玉米中 As 的配对 t 检验表

序号	样品基体	ICP-MS测定值	XRF测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 2}
1	玉米-1	0.320	0.275	0.045	0.017	2.71	4.303
2	玉米-2	0.048	0.029	0.019			
3	玉米-3	0.082	0.068	0.014			

表 19 玉米中 Pb 的配对 t 检验表

序号	样品基体	ICP-MS测定值	XRF测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 3}
1	玉米-1	0.109	0.07	0.039	0.029	1.66	3.182
2	玉米-2	0.203	0.215	-0.012			
3	玉米-3	0.299	0.245	0.054			
4	玉米-4	0.384	0.369	0.015			

表 20 植物油中 As 的配对 t 检验表

序号	样品基体	ICP-MS测定值	XRF测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 5}
1	花生油-1	0.096	0.096	0.000	0.015	0.67	2.571
2	花生油-2	0.200	0.200	0.000			
3	大豆油-1	0.105	0.100	0.005			

4	大豆油-2	0.205	0.225	-0.020			
5	菜籽油-1	0.096	0.072	0.024			
6	菜籽油-2	0.206	0.190	0.016			

表 21 植物油中 Pb 的配对 t 检验表

序号	样品 基体	ICP-MS 测定值	XRF 测定值	差值 di	标准偏差 Sd	t _d	t _{0.05, 5}
1	花生油-1	0.102	0.097	0.005	0.015	0.86	2.571
2	花生油-2	0.203	0.210	-0.007			
3	大豆油-1	0.092	0.100	-0.008			
4	大豆油-2	0.225	0.250	-0.025			
5	菜籽油-1	0.097	0.079	0.018			
6	菜籽油-2	0.195	0.210	-0.015			

以有证标准物质和质控样品作为测试样品，平行测定 6 次，由表 22 结果可知，本方法测定粮油样品中铅和总砷的结果均在各自标准值范围内，并具有良好的精密度。

表 22 本方法精密度

糙米粉 GBW(E)100377	测定结果	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.225	0.489
		0.205	0.47
		0.202	0.496
		0.229	0.523
		0.219	0.484
		0.196	0.468
	AV	0.213	0.488
	SD	0.013	0.020
	RSD(%)	6.341	4.125
	标准值	0.22	0.498
	不确定度	0.02	0.03
玉米粉 GBW(E)100380	测定结果	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.387	0.29
		0.399	0.296
		0.423	0.272
		0.432	0.292
		0.394	0.271
		0.445	0.27
	AV	0.413	0.282
	SD	0.023	0.012
	RSD(%)	5.640	4.272

	标准值	0.417	0.277
	不确定度	0.03	0.023
植物油 Fapas-07339QC	测定结果	Pb(mg/kg)	As(mg/kg)
		0.210	0.806
		0.176	0.839
		0.204	0.882
		0.215	0.866
		0.192	0.901
		0.201	0.876
	AV	0.200	0.862
	SD	0.014	0.034
	RSD(%)	7.016	3.952
	标准值	0.192	0.853
	不确定度	0.02	0.064

(3) 重复性

依据 LS/T 6402-2017 中“6.3 重复性”的规定，采用不同基体粮油样品，连续独立测定 6 次，按照格鲁布斯检验法剔除离散之后，采用 χ^2 检验比较测定数据的标准差是否超过本方法中提供的精密度要求。GB5009.11-2024 和 GB5009.12-2023 规定重复性条件下，2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。表 23~30 测试结果表明，极差<6 次测定的重复性临界差 CR95(6)；显著性水平 $\alpha=0.05$ 情况下，查表得 $\chi^2_{0.95(6)}=11.07$ ， $\chi^2<\chi^2_{0.95(6)}$ ，说明本方法测定粮油中总砷和铅的重复性标准差和极差均不超过国家标准方法中规定的重复性要求。

表 23 糙米中总砷的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.189	0.197	0.011	2.83	11.07	0.03
2	0.210					
3	0.196					
4	0.180					
5	0.204					
6	0.203					

表 24 小麦中总砷的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.229	0.232	0.010	1.26	11.07	0.03

2	0.222					
3	0.232					
4	0.230					
5	0.252					
6	0.227					

表 25 玉米中总砷的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.311	0.305	0.011	1.83	11.07	0.024
2	0.318					
3	0.294					
4	0.317					
5	0.296					
6	0.295					

表 26 大豆油中总砷的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.100	0.100	0.006	3.01	11.07	0.016
2	0.100					
3	0.105					
4	0.092					
5	0.108					
6	0.096					

表 27 糙米中铅的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.219	0.194	0.017	4.95	11.07	0.041
2	0.188					
3	0.192					
4	0.209					
5	0.179					
6	0.178					

表 28 小麦中铅的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.440	0.437	0.017	1.20	11.07	0.036
2	0.445					
3	0.420					
4	0.449					
5	0.413					
6	0.454					

表 29 玉米中铅的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.349	0.379	0.021	2.62	11.07	0.054
2	0.364					
3	0.388					
4	0.397					
5	0.403					
6	0.372					

表 30 大豆油中铅的 χ^2 检验表

测定次数	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 Sd	χ^2	$\chi^2_{0.95}$	极差
1	0.106	0.095	0.006	3.93	11.07	0.018
2	0.094					
3	0.088					
4	0.092					
5	0.095					
6	0.096					

(4) 稳定性

依据 LS/T 6402-2017 中“6.4 稳定性”的规定,随机挑选 1 台单波长激发-能量色散型 X 射线荧光光谱仪分别对 GBW(E)100377 糙米粉标准物质和 ICP-MS 定值大豆油样品进行连续 12 小时测试,每小时测定 1 次。采用 χ^2 检验考察仪器稳定性标准差是否超过国家标准方法中给定的标准差。表 31 测试结果表明,该台仪器测试的 $\chi^2 < \chi^2_{0.95}(11)$,证实本方法仪器稳定性较好。

表 31 仪器稳定性检验

测定次数	As 测定值 (mg/kg)		Pb 测定值 (mg/kg)	
	糙米粉	大豆油	糙米粉	大豆油
1	0.504	0.182	0.198	0.223
2	0.488	0.176	0.233	0.208
3	0.518	0.190	0.219	0.200
4	0.495	0.210	0.214	0.165
5	0.472	0.203	0.240	0.170
6	0.480	0.180	0.214	0.186
7	0.497	0.183	0.211	0.176
8	0.470	0.186	0.268	0.185
9	0.481	0.184	0.229	0.182
10	0.532	0.192	0.224	0.164
11	0.521	0.213	0.230	0.161

12	0.469	0.182	0.190	0.172
平均值	0.494	0.190	0.222	0.183
标准偏差 Sd	0.021	0.012	0.020	0.019
变异系数	4.3	6.4	9.1	10.5
χ^2	2.15	3.42	9.63	9.45
$\chi^2_{0.95}(11)$	19.68			

3. 试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 实验室间验证

参照 GB/T 6379.2-2004《测试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》，由牵头单位，并邀请山东省粮油检测中心、国家粮食和物资储备局粮油质量检验测试中心、三明市粮油质量检验站、深圳市深粮质量检测有限公司、常德市粮油食品质量检测中心 6 家有资质的检验机构通过使用固体进样电热蒸发原子荧光光谱法（第一法）和单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法（第二法）对糙米、大米、玉米、小麦和菜籽油（仅使用第二法测定）中铅和总砷含量进行检测，验证方法的检出限、定量限、准确性、重复性等参数，并对两个方法的一致性进行评价。验证样品采用 ICP-MS 进行定值，验证样品情况见表 32。

表 32 验证样品信息

样品编号		Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	备注
糙米	CM-1	<0.020	0.1365	As 准确度
	CM-2	0.0612	0.2073	As、Pb 准确度
	CM-3(AZ)	0.1140	0.3121	As、Pb 准确度
	CM-4(GBW(E)100377)	0.1989	0.4469	As、Pb 准确度
	CM-5(AT)	0.3405	0.1850	As、Pb 准确度
大米	DM-1	0.0607	0.2162	As、Pb 准确度
	DM-2	0.1069	0.2696	As、Pb 准确度
	DM-3(BK)	0.0860	0.2839	As、Pb 准确度
玉米	YM-1	<0.020	<0.020	As、Pb 检出限
	YM-2	0.0590	0.0482	As、Pb 准确度
	YM-3	0.0837	0.0516	As、Pb 准确度
	YM-4	0.1866	0.1201	As、Pb 准确度
	YM-5(GBW(E)100380)	0.3874	0.2494	As、Pb 准确度；重复性
全麦	QM-3	0.1338	0.0857	As、Pb 准确度
	QM-4	0.2850	0.1497	As、Pb 准确度
	QM-5(DZMA)	0.5588	0.2659	As、Pb 准确度

菜籽油	CZY-1	<0.020	<0.020	As、Pb 检出限
	CZY-2	0.0488	0.1374	As、Pb 准确度
	CZY-3	0.0793	0.1898	As、Pb 准确度
	CZY-4	0.1313	0.3400	As、Pb 准确度
	CZY-5	0.2584	0.6820	As、Pb 准确度；重复性

3.1.1 检出限和定量限

参照 LS/T 6402-2017，连续测定 20 个空白样品，通过 20 份空白样品响应值的标准差和标准曲线的斜率计算检出限和定量限，检测结果见表 33—表 35。

表 33 固体进样电热蒸发原子荧光光谱法 检出限定量限结果汇总

序号	Pb 信号值						As 信号值					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	165.4	20.6	191.0	183.2	165.8	146.5	279.2	24.9	391.9	1080.6	1085.0	228.7
2	156.4	6.7	197.2	158.1	182.7	148.0	223.8	21.7	409.8	1077.0	1081.9	211.0
3	145.2	5.6	198.7	169.3	182.8	112.0	277.6	20.3	414.0	1106.0	1142.6	212.2
4	126.4	1.0	197.6	158.1	169.8	126.9	247.1	14.4	410.7	1102.8	1113.0	228.0
5	114.5	0.5	202.0	167.1	166.9	118.2	283.1	11.8	423.5	1126.4	1088.0	212.3
6	104.5	0.3	207.4	204.4	155.2	123.2	254.8	8.0	438.9	1126.2	1119.0	209.3
7	111.4	0.0	211.7	174.2	183.9	130.0	232.4	9.1	451.0	1083.9	1092.1	212.3
8	109.0	0.8	196.6	149.9	164.1	63.8	263.4	8.1	407.9	1059.3	1120.6	202.7
9	98.8	0.1	188.9	162.1	193.8	61.3	253.8	7.6	385.8	1106.5	1124.8	224.7
10	95.6	0.1	186.3	187.4	163.5	81.8	249.9	7.4	378.5	1103.7	1091.4	224.8
11	88.9	0.0	195.8	176.5	198.9	72.2	268.9	5.7	405.6	1092.5	1105.6	196.5
12	130.2	1.3	191.1	178.8	155.7	90.4	241.9	6.6	392.3	1117.6	1076.7	211.8
13	200.8	0.4	199.1	180.6	177.3	68.4	249.3	6.0	415.0	1077.9	1117.0	221.8
14	96.8	1.0	203.3	200.8	173.3	65.2	195.7	7.7	427.0	1113.0	1092.8	247.3
15	118.7	0.0	197.9	164.5	182.0	120.3	196.0	6.1	411.6	1096.5	1129.1	209.7
16	61.2	1.4	186.8	191.5	176.8	89.5	252.8	6.2	380.1	1133.1	1084.7	223.4

17	78.6	0.5	196.2	178.7	166.6	114.8	238.2	4.9	406.9	1099.6	1083.9	227.0
18	29.7	2.0	185.7	172.7	201.4	64.9	248.8	5.9	376.8	1096.7	1153.7	206.3
19	66.3	0.8	190.4	182.9	188.6	86.7	264.5	5.0	390.3	1110.5	1106.1	225.7
20	98.1	0.6	206.2	201.1	178.8	86.2	223.9	5.5	435.4	1021.2	1143.2	217.4
平均值 AV	109.83	2.19	196.50	177.10	176.40	98.52	247.26	9.65	407.65	1096.55	1107.56	217.65
标准差 s	38.61	4.69	7.27	15.08	13.19	28.67	24.18	5.96	20.78	25.68	23.07	11.49
斜率 b	148.98	105.18	134.35	199.89	122.61	80.17	68.55	49.13	383.34	310.84	226.57	44.26
检出限 LOD (mg/kg)	0.00778	0.00134	0.00162	0.00226	0.00323	0.01073	0.01058	0.00364	0.00163	0.00248	0.00306	0.00779
检出限平均值 (mg/kg)	0.004						0.005					
检出限最大值 (mg/kg)	0.011						0.011					
定量限 LOQ (mg/kg)	0.02592	0.00446	0.00541	0.00754	0.01076	0.03576	0.03527	0.01213	0.00542	0.00826	0.01018	0.02597
定量限平均值 (mg/kg)	0.015						0.016					
定量限最大值 (mg/kg)	0.036						0.035					

表 34 X 射线荧光光谱法 检出限量限结果汇总（谷物）

序号	Pb 信号值						As 信号值					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	258.5	663.1	608.3	576.2	473.5	298.2	667.0	343.2	497.0	532.7	420.1	558.4
2	494.9	464.1	561.5	546.6	432.1	425.9	507.3	414.6	611.0	405.5	585.3	391.3
3	255.4	379.9	489.2	415.2	596.8	296.1	634.4	543.0	666.2	456.4	439.9	548.3
4	270.6	529.0	524.2	637.6	305.1	358.2	612.4	398.0	552.5	330.3	642.9	671.3
5	541.1	307.5	423.3	613.8	337.8	463.1	533.3	603.7	598.7	263.9	538.8	368.9
6	405.1	456.6	411.4	403.6	525.6	383.3	607.3	732.6	626.0	479.0	585.2	419.0
7	546.3	516.8	446.4	620.0	634.4	450.7	429.8	474.9	546.4	489.5	305.3	497.0
8	548.5	656.5	379.6	340.4	436.3	560.8	381.3	373.9	739.9	396.3	632.9	461.0
9	563.1	611.5	390.2	635.7	441.9	363.6	454.4	567.1	470.4	432.6	612.2	514.8

10	421.1	604.6	523.6	617.8	273.4	436.6	646.0	424.1	500.6	279.1	594.0	423.7
11	319.6	511.1	648.6	555.7	542.0	257.6	603.7	419.3	632.4	301.9	440.6	560.8
12	460.9	525.6	712.4	396.9	643.1	524.4	545.6	510.6	472.8	497.2	378.3	400.3
13	358.3	645.9	561.7	568.8	517.8	304.1	607.7	331.4	497.1	268.4	531.5	527.5
14	634.9	345.0	490.3	578.4	262.0	496.8	608.3	705.3	635.2	495.5	615.9	350.3
15	578.6	669.5	810.8	581.9	340.9	381.2	704.5	455.1	514.0	355.2	472.9	387.5
16	609.1	629.6	524.6	301.4	258.5	355.8	512.1	462.9	553.7	479.0	676.0	492.9
17	493.4	565.4	610.0	581.8	248.6	400.7	357.4	423.4	595.0	482.4	556.8	424.5
18	200.7	311.9	766.0	414.1	431.8	263.2	723.2	555.5	408.1	341.6	560.8	592.3
19	418.6	415.0	611.0	605.6	570.3	200.9	576.0	690.8	508.4	423.2	459.1	503.7
20	368.4	467.0	691.0	403.9	553.3	525.4	706.6	556.2	386.6	370.0	357.9	621.6
平均值 AV	437.36	513.89	559.21	519.77	441.26	387.33	570.91	499.27	550.60	403.99	520.32	485.76
标准差 s	130.12	118.18	123.50	109.04	130.98	99.06	105.10	118.07	88.18	85.60	104.74	89.65
斜率 b	12423.88						20818.94					
检出限 LOD (mg/kg)	0.03142	0.02854	0.02982	0.02633	0.03163	0.02392	0.01514	0.01701	0.01271	0.01234	0.01509	0.01292
检出限平均值 (mg/kg)	0.029						0.014					
检出限最大值 (mg/kg)	0.032						0.017					
定量限 LOQ (mg/kg)	0.10474	0.09512	0.09940	0.08777	0.10542	0.07973	0.05048	0.05671	0.04236	0.04112	0.05031	0.04306
定量限平均值 (mg/kg)	0.095						0.047					
定量限最大值 (mg/kg)	0.105						0.057					

表 35 X 射线荧光光谱法 检出限量限结果汇总（油脂）

序号	Pb 信号值						As 信号值					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	584.3	278.2	748.6	846.0	838.6	598.6	296.4	516.3	240.2	243.6	406.4	267.7
2	655.1	529.2	566.8	736.9	763.1	612.3	366.8	357.3	284.4	262.9	383.3	368.1

3	538.4	492.1	499.2	701.5	659.5	384.4	284.9	331.0	365.3	227.4	400.3	437.1
4	628.3	622.2	419.1	538.7	950.5	740.1	242.2	170.1	391.3	347.3	384.0	276.2
5	392.3	808.6	600.5	526.1	791.0	601.4	526.9	156.7	348.1	410.1	392.3	350.6
6	493.2	414.4	427.2	920.5	803.7	499.4	388.5	402.6	407.3	257.2	394.1	229.0
7	471.5	316.5	872.6	699.1	859.0	271.8	370.1	445.7	201.1	297.0	410.4	446.7
8	757.9	646.3	635.2	558.0	873.2	399.6	141.2	474.4	327.7	415.1	371.4	432.4
9	550.5	332.7	910.8	649.8	562.3	290.3	264.7	450.0	257.4	376.5	437.9	402.8
10	431.9	328.9	687.3	763.9	728.5	465.5	251.1	503.3	297.9	302.5	404.1	341.3
11	527.5	528.9	684.5	492.6	953.3	466.8	336.1	337.8	327.4	261.9	314.1	405.4
12	678.2	562.7	501.8	687.6	962.1	547.7	247.8	208.4	357.3	310.3	405.0	243.3
13	758.6	489.8	853.7	607.3	657.5	564.4	344.2	320.0	204.6	425.4	422.1	359.4
14	738.7	589.6	553.9	603.0	557.0	265.0	244.1	331.4	279.1	227.4	444.2	381.2
15	730.2	520.2	735.5	894.1	779.1	298.6	304.2	354.2	382.1	299.5	373.7	451.4
16	244.7	604.7	401.9	521.9	846.6	576.7	511.4	252.9	450.2	452.1	366.3	266.3
17	516.4	585.4	849.1	897.8	884.3	582.7	325.1	188.0	216.4	227.5	349.3	391.1
18	820.4	640.1	447.0	960.2	770.8	621.2	164.1	194.0	464.7	226.7	371.7	282.1
19	474.9	688.3	618.1	847.8	692.8	523.3	423.7	311.3	288.4	232.2	447.3	219.9
20	661.5	599.1	711.7	647.3	610.4	434.0	126.1	335.5	333.2	258.0	380.0	265.8
平均值 AV	582.73	528.90	636.23	705.01	777.17	487.19	307.98	332.04	321.21	303.03	392.90	340.89
标准差 s	145.55	137.59	160.36	147.94	124.08	134.42	107.20	111.31	76.72	75.26	32.23	77.88
斜率 b	15835.96						14185.84					
检出限 LOD (mg/kg)	0.02757	0.02607	0.03038	0.02803	0.02351	0.02546	0.02267	0.02354	0.01623	0.01592	0.00682	0.01647
检出限平均值 (mg/kg)	0.027						0.017					
检出限最大值	0.030						0.024					

(mg/kg)												
定量限 LOQ (mg/kg)	0.09191	0.08689	0.10126	0.09342	0.07835	0.08488	0.07556	0.07847	0.05408	0.05306	0.02272	0.05490
定量限平均值 (mg/kg)	0.089						0.056					
定量限最大值 (mg/kg)	0.101						0.078					

6 家验证单位通过固体进样电热蒸发原子荧光光谱法测定谷物中铅和总砷的检出限最大值均为 0.011 mg/kg，定量限最大值分别为 0.036 mg/kg 和 0.035 mg/kg。考虑到本方法 0.1g 称样量较低以及当前痕量检测方法普遍的检出水平（见表 36），适当提高本方法的检出限和定量限。因此，本标准设定电热蒸发直接进样原子荧光法测定粮食中铅和总砷的检出限分别为 0.02 mg/kg 和 0.02 mg/kg，定量限分别为 0.05 mg/kg 和 0.05 mg/kg。从表 36 各标准对照来看，固体进样电热蒸发原子荧光光谱法测定谷物中铅和总砷从检出限和定量限角度，可以作为基层依据 GB 2762-2022 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》判定谷物中铅和总砷污染状况。

6 家验证单位通过单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法测定谷物中铅和总砷的检出限平均值分别为 0.029 mg/kg 和 0.014 mg/kg，定量限平均值分别为 0.095 mg/kg 和 0.047 mg/kg；测定油脂中铅和总砷的检出限平均值分别为 0.027 mg/kg 和 0.017 mg/kg，定量限平均值分别为 0.089 mg/kg 和 0.056 mg/kg。因此，本标准设定聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法测定谷物中铅和总砷的检出限分别为 0.03 mg/kg 和 0.02 mg/kg，定量限分别为 0.10 mg/kg 和 0.06 mg/kg；测定油脂中铅和总砷的检出限分别为 0.03 mg/kg 和 0.02 mg/kg，定量限分别为 0.09 mg/kg 和 0.06 mg/kg。从表 36 各标准对照来看，单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法测定谷物中铅和总砷从检出限和定量限角度，可以作为基层依据 GB 2762-2022 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》判定谷物中铅和总砷污染状况；但对于油脂，该方法的铅的定量限 0.09 mg/kg 已经高于限量 0.08 mg/kg，总砷高于限量 0.1 mg/kg 的一半，其测定结果无法依据 GB 2762-2022 《食

品安全国家标准 食品中污染物限量》进行判定。因此确立本文件适用于谷物的测定。

表 36 与相关标准中铅和总砷的检出限和定量限和限量对照表

方法标准	Pb (mg/kg)		As (mg/kg)	
	检出限	定量限	检出限	定量限
固体进样电热蒸发原子荧光光谱法（谷物）	0.02	0.05	0.02	0.05
X 射线荧光光谱法（谷物）	0.03	0.10	0.02	0.06
X 射线荧光光谱法（油脂）	0.03	0.09	0.02	0.06
GB 5009.268-2025 ICP-MS	0.02	0.05	0.01	0.03
GB 5009.12-2023 GFAAS	0.02	0.04	/	
GB 5009.11-2024 AFS	/		0.01	0.04
GB 5009.11-2024 GFAAS	/		0.03	0.09
LS/T 6135-2018 GFAAS 稀酸提取	0.016	0.054	/	
LS/T 6136-2019 快速提取-ICP-MS	0.025	0.083	/	
LS/T 6145-2023 胶体金快速定量	0.012	0.036	/	
LS/T 6148-2023 时间分辨荧光免疫层析快速定量	0.05	0.09	/	
SN/T 5643.1-2023 X 射线荧光光谱	0.06	0.2	0.03	0.1
判定标准	限量		限量	
GB 2762-2022 食品安全国家标准 食品中污染物限量（谷物）	0.2		0.5	
GB 2762-2022 食品安全国家标准 食品中污染物限量（油脂）	0.08		0.1	

3. 1. 2 精密度

3.1.2.1 重复性考察

采用两种方法对玉米粉样品（有证标准物质 GBW(E)100380）和菜籽油样品（仅 X 射线荧光光谱法）进行测定，考察 6 次独立测定结果的重复性，数据汇总见表 37—表 39。

表 37 固体进样电热蒸发原子荧光法 重复性结果汇总（玉米粉）

序号	Pb (mg/kg)						As (mg/kg)					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	0.369	0.396	0.388	0.384	0.399	0.412	0.295	0.267	0.250	0.253	0.259	0.277
2	0.378	0.385	0.407	0.423	0.410	0.386	0.286	0.284	0.262	0.234	0.243	0.281
3	0.382	0.413	0.383	0.410	0.386	0.392	0.259	0.267	0.247	0.227	0.248	0.298
4	0.405	0.363	0.415	0.365	0.351	0.400	0.267	0.292	0.267	0.262	0.228	0.296
5	0.410	0.389	0.398	0.402	0.369	0.409	0.296	0.267	0.263	0.250	0.252	0.279
6	0.382	0.411	0.407	0.404	0.380	0.410	0.275	0.287	0.262	0.270	0.250	0.274
平均值 AV (mg/kg)	0.3877	0.3928	0.3997	0.3980	0.3825	0.4015	0.2797	0.2773	0.2585	0.2493	0.2467	0.2842
标准差 s (mg/kg)	0.016	0.019	0.012	0.021	0.021	0.011	0.015	0.012	0.008	0.016	0.011	0.010
相对标准偏差 (%)	4.17	4.71	3.08	5.16	5.51	2.66	5.43	4.18	3.10	6.55	4.27	3.60
χ^2	3.03	3.87	1.66	4.63	5.29	1.24	5.13	3.05	1.68	7.48	3.18	2.26
$\chi^2_{0.95}(5)$	11.07											
CrR ₉₅ (6)临界极差	0.083	0.084	0.086	0.085	0.082	0.086	0.060	0.059	0.055	0.053	0.053	0.061
△X	0.041	0.050	0.032	0.058	0.059	0.026	0.037	0.025	0.02	0.043	0.031	0.024
评价结果	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合

表 38 X 射线荧光光谱法 重复性结果汇总（谷物）

序号	Pb (mg/kg)						As (mg/kg)					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	0.364	0.385	0.355	0.347	0.332	0.352	0.247	0.255	0.239	0.240	0.243	0.259

2	0.396	0.399	0.348	0.365	0.308	0.378	0.268	0.287	0.237	0.246	0.250	0.279
3	0.362	0.379	0.333	0.358	0.328	0.358	0.249	0.257	0.251	0.248	0.249	0.266
4	0.371	0.358	0.380	0.354	0.340	0.390	0.255	0.258	0.229	0.240	0.241	0.252
5	0.359	0.319	0.347	0.358	0.315	0.365	0.247	0.260	0.245	0.251	0.238	0.274
6	0.366	0.368	0.360	0.354	0.353	0.393	0.262	0.240	0.248	0.237	0.233	0.269
平均值 AV (mg/kg)	0.3697	0.3680	0.3538	0.3560	0.3293	0.3727	0.2547	0.2595	0.2415	0.2437	0.2423	0.2665
标准差 s (mg/kg)	0.014	0.028	0.016	0.006	0.016	0.017	0.009	0.015	0.008	0.005	0.007	0.010
相对标准偏差 (%)	3.66	7.56	4.45	1.68	4.98	4.56	3.43	5.88	3.35	2.24	2.68	3.70
χ^2	2.33	9.96	3.45	0.49	4.32	3.62	2.05	6.03	1.96	0.88	1.25	2.38
$\chi^2_{0.95}(5)$	11.07											
CrR ₉₅ (6)临界极差	0.079	0.079	0.076	0.076	0.071	0.080	0.055	0.056	0.052	0.052	0.052	0.057
ΔX	0.037	0.080	0.047	0.018	0.045	0.041	0.021	0.047	0.022	0.014	0.017	0.027
评价结果	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合

表 39 X 射线荧光光谱法 重复性结果汇总（油脂）

序号	Pb (mg/kg)						As (mg/kg)					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	0.261	0.264	0.231	0.230	0.255	0.249	0.677	0.660	0.684	0.685	0.640	0.663
2	0.243	0.256	0.249	0.246	0.247	0.226	0.671	0.667	0.672	0.670	0.645	0.650
3	0.261	0.243	0.253	0.254	0.265	0.230	0.666	0.700	0.669	0.651	0.638	0.677
4	0.254	0.252	0.244	0.263	0.254	0.225	0.667	0.676	0.658	0.655	0.670	0.689
5	0.255	0.258	0.239	0.249	0.259	0.248	0.679	0.681	0.696	0.659	0.625	0.659
6	0.277	0.258	0.262	0.255	0.234	0.239	0.656	0.661	0.656	0.684	0.647	0.686

平均值 AV (mg/kg)	0.2585	0.2552	0.2463	0.2495	0.2523	0.2362	0.6693	0.6742	0.6725	0.6673	0.6442	0.6707
标准差 s (mg/kg)	0.011	0.007	0.011	0.011	0.011	0.011	0.008	0.015	0.015	0.015	0.015	0.016
相对标准偏差 (%)	4.33	2.79	4.41	4.48	4.27	4.56	1.25	2.24	2.28	2.21	2.30	2.34
χ^2	3.27	1.35	3.40	3.50	3.17	3.62	0.27	0.88	0.91	0.85	0.92	0.96
$\chi^2_{0.95}(5)$	11.07											
CrR ₉₅ (6) 临界极差	0.055	0.055	0.053	0.053	0.054	0.051	0.143	0.144	0.144	0.143	0.138	0.144
ΔX	0.034	0.021	0.031	0.033	0.031	0.024	0.023	0.040	0.040	0.034	0.045	0.039
评价结果	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合	符合

在重复性测试中,采用 χ^2 检验进行标准差检验,重复性标准差不应超过国家标准方法中规定的重复性要求,即 $\chi^2 < \chi^2_{0.95}(5)$, $\chi^2_{0.95}(5)=11.07$;同时6次测定极差不应超过6次测定重复性临界极差,即极差 $CrR_{95}(6)=f(6) \times S_r$ 。按照国家食品安全标准中铅和总砷的精密度要求进行统计分析,结果见表37—表39。

全部技术参数均符合重复性评价要求,说明固体进样电热蒸发原子荧光法和聚焦能量色散型X射线荧光光谱法测定铅、总砷含量结果的重复性符合国家标准《食品安全国家标准 食品中铅的测定》(GB 5009.12-2023)和《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB 5009.11-2024)检验方法中规定的重复性要求,即“小于或等于1.0 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%”。

3.1.2.2 一致性和离群值的检查

固体进样电热蒸发原子荧光法6家验证机构的测定结果见表40—表41,对数据进行一致性和离群值的检验,分别对6家实验室4类粮食样品的15个水平重复3次检测收集的数据进行柯克伦检验和格鲁布斯检验,检验结果见表42。

表 40 固体进样电热蒸发原子荧光法铅含量测定结果

实验室 i	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	DM-1	DM-2	DM-3	YM-2	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5
	水平 j														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0.016	0.059	0.125	0.201	0.321	0.065	0.113	0.069	0.056	0.084	0.182	0.382	0.129	0.259	0.564
	0.001	0.055	0.130	0.211	0.289	0.054	0.121	0.081	0.064	0.066	0.191	0.382	0.115	0.265	0.546
	0.002	0.056	0.121	0.197	0.321	0.050	0.124	0.074	0.055	0.067	0.209	0.405	0.132	0.274	0.528
2	0.013	0.064	0.112	0.206	0.315	0.056	0.113	0.084	0.061	0.080	0.182	0.396	0.138	0.301	0.562
	0.017	0.060	0.125	0.206	0.321	0.060	0.110	0.084	0.069	0.085	0.202	0.385	0.134	0.289	0.546
	0.013	0.061	0.125	0.200	0.320	0.057	0.109	0.082	0.058	0.078	0.189	0.413	0.144	0.269	0.565
3	0.010	0.066	0.115	0.214	0.349	0.063	0.112	0.089	0.058	0.081	0.200	0.388	0.132	0.285	0.585
	0.010	0.064	0.104	0.209	0.365	0.066	0.104	0.093	0.063	0.087	0.185	0.407	0.127	0.277	0.530
	0.010	0.063	0.121	0.197	0.322	0.063	0.103	0.085	0.055	0.088	0.195	0.383	0.132	0.262	0.559
4	0.009	0.067	0.104	0.212	0.359	0.062	0.113	0.085	0.054	0.088	0.195	0.384	0.130	0.287	0.574
	0.009	0.062	0.124	0.210	0.355	0.060	0.114	0.077	0.065	0.090	0.206	0.423	0.143	0.307	0.530
	0.011	0.068	0.115	0.209	0.375	0.063	0.101	0.089	0.055	0.086	0.190	0.410	0.123	0.290	0.528
5	0.010	0.063	0.101	0.201	0.365	0.057	0.109	0.084	0.061	0.080	0.184	0.399	0.144	0.278	0.581
	0.010	0.063	0.114	0.211	0.370	0.062	0.102	0.090	0.056	0.091	0.175	0.410	0.130	0.297	0.530
	0.010	0.057	0.109	0.196	0.365	0.056	0.111	0.089	0.057	0.084	0.196	0.386	0.127	0.258	0.588
6	0.007	0.063	0.110	0.181	0.278	0.059	0.112	0.079	0.057	0.090	0.211	0.390	0.135	0.285	0.510
	0.009	0.079	0.113	0.201	0.333	0.058	0.107	0.082	0.058	0.077	0.196	0.410	0.145	0.248	0.520
	0.012	0.060	0.104	0.199	0.341	0.059	0.120	0.076	0.062	0.080	0.197	0.412	0.133	0.284	0.530

表 41 电热蒸发直接进样原子荧光法总砷含量测定结果

实验室 i	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	DM-1	DM-2	DM-3	YM-2	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5
-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

	水平 j														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0.134	0.178	0.326	0.465	0.173	0.198	0.280	0.265	0.045	0.055	0.111	0.275	0.085	0.165	0.294
	0.115	0.201	0.332	0.445	0.168	0.221	0.261	0.279	0.046	0.037	0.103	0.259	0.085	0.156	0.297
	0.124	0.175	0.285	0.492	0.155	0.189	0.270	0.322	0.051	0.050	0.135	0.267	0.075	0.161	0.257
2	0.132	0.207	0.321	0.489	0.182	0.212	0.254	0.275	0.049	0.052	0.119	0.267	0.079	0.142	0.254
	0.124	0.210	0.305	0.467	0.182	0.210	0.264	0.264	0.058	0.051	0.132	0.284	0.081	0.139	0.269
	0.130	0.219	0.335	0.476	0.176	0.217	0.248	0.269	0.054	0.056	0.109	0.267	0.069	0.152	0.265
3	0.144	0.225	0.331	0.469	0.172	0.227	0.274	0.290	0.050	0.050	0.129	0.250	0.087	0.143	0.264
	0.141	0.195	0.329	0.488	0.195	0.218	0.274	0.297	0.047	0.054	0.119	0.262	0.091	0.158	0.249
	0.143	0.193	0.330	0.436	0.203	0.205	0.260	0.289	0.048	0.054	0.125	0.247	0.090	0.149	0.263
4	0.135	0.215	0.325	0.450	0.189	0.210	0.252	0.300	0.045	0.049	0.122	0.253	0.080	0.159	0.258
	0.139	0.232	0.319	0.452	0.187	0.218	0.279	0.293	0.045	0.053	0.113	0.234	0.086	0.160	0.270
	0.149	0.204	0.319	0.434	0.204	0.199	0.275	0.280	0.048	0.049	0.115	0.227	0.087	0.149	0.243
5	0.137	0.197	0.321	0.498	0.185	0.229	0.270	0.286	0.048	0.050	0.128	0.259	0.082	0.157	0.252
	0.138	0.202	0.312	0.502	0.201	0.229	0.254	0.267	0.049	0.050	0.128	0.243	0.080	0.144	0.253
	0.128	0.216	0.309	0.512	0.182	0.202	0.259	0.261	0.048	0.053	0.111	0.248	0.085	0.156	0.274
6	0.143	0.215	0.302	0.489	0.205	0.200	0.270	0.277	0.045	0.055	0.132	0.298	0.084	0.146	0.275
	0.139	0.204	0.321	0.459	0.162	0.210	0.269	0.268	0.047	0.061	0.141	0.274	0.098	0.146	0.290
	0.144	0.223	0.331	0.452	0.165	0.217	0.259	0.279	0.053	0.060	0.141	0.277	0.093	0.150	0.270

表 42 电热蒸发直接进样原子荧光法测定数据一致性和离群值检验结果

水 平	柯克伦检验		格鲁布斯检验	
	Pb	As	Pb	As

j	检验统计量值	对应实验室	检验统计量值	对应实验室	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	对应实验室	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	对应实验室
1	0.8440 **	1	0.4532	/	1.545	1.878	0.454	0.261	/	1.588	1.019	0.149	0.527	/
2	0.7579 **	6	0.3384	/	1.749	1.304	0.235	0.414	/	2.020 **	1.018	0.115	0.609	1
3	0.3182	/	0.5696	/	1.156	1.662	0.420	0.130	/	1.047	1.939 *	0.484	0.161	3
4	0.3764	/	0.3631	/	1.916 *	1.368	0.209	0.449	6	1.447	1.882	0.491	0.176	/
5	0.5547	/	0.5126	/	1.176	1.319	0.471	0.232	/	1.802	1.128	0.179	0.535	/
6	0.7479 **	1	0.3343	/	1.199	1.756	0.534	0.079	/	1.603	1.466	0.352	0.286	/
7	0.2929	/	0.3952	/	1.082	1.933 *	0.529	0.102	1	1.831	0.978	0.060	0.606	/
8	0.3384	/	0.7119 *	1	1.680	1.249	0.169	0.375	/	1.237	1.132	0.355	0.416	/
9	0.2984	/	0.3789	/	0.682	2.182 **	0.767	0.019	2	1.117	2.094 **	0.623	0.107	2
10	0.4850	/	0.7358 **	1	2.000 **	1.133	0.107	0.601	1	1.402	1.886	0.469	0.209	/
11	0.3157	/	0.4771	/	1.709	1.533	0.262	0.330	/	0.904	2.059 **	0.611	0.077	6
12	0.3226	/	0.2818	/	1.480	1.343	0.238	0.278	/	1.497	1.482	0.343	0.311	/
13	0.3006	/	0.3356	/	1.693	1.273	0.250	0.321	/	1.569	1.459	0.364	0.227	/
14	0.3184	/	0.2611	/	1.339	1.705	0.460	0.138	/	1.377	1.644	0.370	0.203	/
15	0.3382	/	0.4627	/	1.925 *	1.186	0.157	0.563	6	0.939	1.598	0.631	0.028 *	1 和 6
查表	* 岐离值 (5%临界值): 0.616				* 岐离值 上 5%: 1.887 下 5%: 0.0349									
	** 离群值 (1%临界值): 0.722				** 离群值 上 1%: 1.973 下 1%: 0.0116									

水平 1 样品的铅含量低于固体进样电热蒸发原子荧光法的检出限, 对于该水平的柯克伦离群值予以保留, 其他水平样品的离群值均剔除。对于各水平的岐离值, 没有足够的证据拒绝这些值, 于是对于岐离值在分析中予以保留。

X 射线荧光光谱法 6 家验证机构的测定结果见表 43—表 44, 对数据进行一致性和离群值的检验, 分别对 6 家实验室 5 类粮食样品的 16 个水平重复 3 次检测收集的数据进行柯克伦检验和格鲁布斯检验, 检验结果见表 45。

表 43 X 射线荧光光谱法铅含量测定结果

实验室 i	CM-1	CM-3	CM-4	CM-5	DM-2	DM-3	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5	CZY-2	CZY-3	CZY-4	CZY-5
	水平 j															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.054	0.120	0.203	0.344	0.087	0.110	0.069	0.221	0.326	0.138	0.283	0.548	0.046	0.096	0.130	0.268
	0.064	0.108	0.192	0.345	0.101	0.074	0.103	0.201	0.349	0.131	0.308	0.569	0.037	0.103	0.121	0.260
	0.036	0.115	0.210	0.308	0.121	0.116	0.111	0.206	0.366	0.145	0.281	0.570	0.040	0.084	0.132	0.251
2	0.023	0.115	0.206	0.332	0.079	0.106	0.104	0.189	0.363	0.146	0.301	0.556	0.037	0.095	0.137	0.248
	0.044	0.110	0.189	0.320	0.102	0.104	0.123	0.205	0.325	0.152	0.279	0.562	0.045	0.096	0.138	0.271
	0.025	0.106	0.195	0.330	0.099	0.089	0.096	0.182	0.348	0.141	0.296	0.565	0.043	0.111	0.142	0.286
3	0.013	0.123	0.188	0.351	0.122	0.097	0.137	0.212	0.380	0.142	0.276	0.557	0.034	0.105	0.133	0.239
	0.010	0.115	0.206	0.359	0.100	0.090	0.120	0.185	0.347	0.14	0.294	0.548	0.038	0.098	0.140	0.244
	0.016	0.109	0.194	0.375	0.077	0.080	0.102	0.210	0.360	0.141	0.290	0.566	0.034	0.108	0.143	0.253
4	0.023	0.108	0.195	0.354	0.116	0.094	0.087	0.185	0.353	0.137	0.294	0.540	0.048	0.097	0.123	0.230
	0.038	0.120	0.188	0.325	0.098	0.115	0.096	0.184	0.340	0.149	0.285	0.558	0.036	0.099	0.150	0.246
	0.030	0.116	0.207	0.337	0.108	0.074	0.122	0.203	0.342	0.13	0.302	0.562	0.038	0.103	0.127	0.254
5	0.030	0.124	0.197	0.368	0.095	0.090	0.092	0.164	0.332	0.135	0.291	0.566	0.035	0.107	0.142	0.255
	0.025	0.110	0.188	0.337	0.107	0.125	0.086	0.181	0.328	0.149	0.286	0.547	0.027	0.095	0.135	0.247
	0.010	0.116	0.213	0.323	0.096	0.080	0.111	0.189	0.340	0.127	0.274	0.559	0.038	0.105	0.130	0.265
6	0.020	0.105	0.175	0.331	0.093	0.084	0.090	0.174	0.352	0.139	0.299	0.538	0.071	0.085	0.118	0.249
	0.015	0.114	0.192	0.367	0.112	0.101	0.076	0.208	0.378	0.131	0.280	0.559	0.059	0.090	0.128	0.236
	0.011	0.118	0.199	0.341	0.108	0.090	0.088	0.192	0.358	0.134	0.288	0.567	0.072	0.094	0.125	0.230

表 44 X 射线荧光光谱法总砷含量测定结果

实验室 i	CM-1	CM-3	CM-4	CM-5	DM-2	DM-3	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5	CZY-2	CZY-3	CZY-4	CZY-5
-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

	水平 j															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.137	0.320	0.441	0.204	0.264	0.289	0.065	0.117	0.256	0.090	0.155	0.270	0.129	0.183	0.33	0.677
	0.138	0.305	0.446	0.230	0.266	0.308	0.065	0.125	0.254	0.087	0.146	0.255	0.142	0.186	0.321	0.662
	0.137	0.316	0.460	0.215	0.276	0.285	0.043	0.133	0.248	0.093	0.152	0.266	0.130	0.195	0.332	0.685
2	0.144	0.305	0.456	0.229	0.291	0.299	0.055	0.13	0.279	0.083	0.148	0.273	0.127	0.191	0.319	0.682
	0.123	0.317	0.435	0.200	0.264	0.289	0.083	0.121	0.244	0.094	0.151	0.257	0.135	0.183	0.332	0.664
	0.142	0.323	0.442	0.211	0.277	0.312	0.060	0.122	0.289	0.089	0.143	0.254	0.133	0.167	0.330	0.667
3	0.135	0.316	0.462	0.202	0.247	0.279	0.056	0.120	0.229	0.091	0.141	0.263	0.14	0.175	0.329	0.696
	0.148	0.305	0.468	0.202	0.272	0.275	0.058	0.126	0.245	0.09	0.152	0.271	0.15	0.189	0.330	0.658
	0.144	0.302	0.443	0.201	0.264	0.262	0.056	0.120	0.248	0.095	0.144	0.255	0.139	0.166	0.328	0.669
4	0.136	0.318	0.442	0.214	0.251	0.277	0.064	0.125	0.223	0.095	0.153	0.278	0.138	0.189	0.333	0.685
	0.133	0.311	0.461	0.218	0.242	0.264	0.058	0.126	0.227	0.085	0.146	0.262	0.132	0.183	0.297	0.670
	0.125	0.306	0.450	0.201	0.243	0.274	0.050	0.131	0.229	0.092	0.148	0.258	0.136	0.174	0.336	0.651
5	0.141	0.299	0.437	0.204	0.245	0.276	0.058	0.125	0.243	0.088	0.143	0.252	0.134	0.180	0.317	0.640
	0.128	0.311	0.479	0.207	0.245	0.252	0.065	0.126	0.249	0.088	0.150	0.268	0.133	0.191	0.342	0.645
	0.133	0.307	0.468	0.212	0.256	0.263	0.054	0.131	0.241	0.095	0.152	0.262	0.125	0.179	0.341	0.638
6	0.141	0.318	0.433	0.201	0.252	0.297	0.048	0.127	0.249	0.092	0.152	0.276	0.146	0.216	0.345	0.663
	0.130	0.315	0.478	0.177	0.250	0.273	0.057	0.114	0.279	0.089	0.158	0.260	0.128	0.202	0.328	0.650
	0.135	0.302	0.461	0.193	0.265	0.286	0.053	0.123	0.266	0.096	0.149	0.262	0.134	0.206	0.334	0.677

表 45 X 射线荧光光谱法测定数据一致性和离群值检验结果

水平 j	柯克伦检验				格鲁布斯检验									
	Pb		As		Pb					As				
	检验统计量	对应	检验统计量	对应	单个低值	单个高值	两个低	两个高值	对应	单个低值	单个高值	两个低	两个高值	对应

	值	实验室	值	实验室			值		实验 室			值		实验室
1	0.3801	/	0.4719	/	1.101	1.902 *	0.487	0.185	1	1.418	1.846	0.426	0.207	/
2	0.2081	/	0.2437		1.739	1.265	0.125	0.453	/	1.605	1.264.	0.189	0.425	/
3	0.2483	/	0.3528		1.954 *	1.289	0.181	0.474	6	1.563	1.353	0.271	0.428	/
4	0.3078	/	0.3404		1.290	1.836	0.419	0.190	/	1.894 *	1.111	0.090	0.551	6
5	0.4289	/	0.3522		1.763	1.388	0.256	0.410	/	1.273	1.614	0.362	0.201	/
6	0.3230	/	0.2068		1.562	1.081	0.195	0.458	/	1.340	1.451	0.435	0.238	/
7	0.3200	/	0.4585		1.460	1.722	0.415	0.208	/	1.393	1.950 *	0.519	0.168	2
8	0.2781	/	0.3871		1.618	1.561	0.387	0.230	/	1.383	1.192	0.225	0.290	/
9	0.3059	/	0.5983		1.540	1.293	0.417	0.184	/	1.583	1.395	0.316	0.273	/
10	0.3961	/	0.2993		1.253	1.918 *	0.528	0.113	2	1.623	1.353	0.317	0.253	/
11	0.3288	/	0.2566		1.679	1.314	0.176	0.413	/	1.417	1.649	0.389	0.184	/
12	0.3158	1	0.2324		1.339	1.479	0.346	0.179	/	1.348	1.240	0.288	0.231	/
13	0.3084	/	0.3744		0.881	2.149 **	0.684	0.059	6	1.093	1.978 **	0.526	0.134	3
14	0.3420	/	0.3137		1.788	1.082	0.066	0.547	/	0.949	2.110 **	0.693	0.040	6
15	0.6196 *	4	0.5675		1.655	1.064	0.113	0.465	/	1.604	1.479	0.353	0.238	/
16	0.4500	/	0.3484		1.297	1.597	0.424	0.247	/	2.112 **	0.790	0.030	0.699	5
查表	* 岐离值 （5%临界值）：0.616				* 岐离值 上 5%：1.887 下 5%：0.0349									
	** 离群值 （1%临界值）：0.722				** 离群值 上 1%：1.973 下 1%：0.0116									

所有水平样品的离群值均剔除。对于各水平的歧离值，没有足够的证据拒绝这些值，于是对于歧离值在分析中予以保留。

3.1.2.3 重复性和再现性分析

剔除离群值后的数据参与最后的重复性限及再现性限等结果的运算，结果见表 46—表 47。

表 46 电热蒸发直接进样原子荧光法测定铅和总砷含量的重复性和再现性分析

水平 j		糙米					大米			玉米				全麦		
		CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	DM-1	DM-2	DM-3	YM-2	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pb	参与实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	排除异常值后 实验室数量	6	5	6	6	6	5	6	6	5	5	6	6	6	6	6
	铅含量平均值 m / (mg/kg)	0.0099	0.0619	0.115	0.203	0.337	0.0601	0.111	0.0829	0.0584	0.0843	0.194	0.398	0.133	0.279	0.549
	重复性标准偏差, s _r / (mg/kg)	0.0037	0.0026	0.0072	0.0073	0.0188	0.0020	0.0055	0.0043	0.0043	0.0047	0.0100	0.0143	0.0076	0.0153	0.0222
	重复性限, r (2.8×s _r) / (mg/kg)	0.0104	0.0072	0.0203	0.0205	0.0526	0.0056	0.0153	0.0120	0.0120	0.0131	0.0280	0.0400	0.0212	0.0427	0.0622
	重复性变异系数 CV/%	37.4	4.2	6.3	3.6	5.6	3.3	5.0	5.2	7.4	5.6	5.2	3.6	5.7	5.5	4.0
	再现性标准偏差, S _R / (mg/kg)	0.0040	0.0041	0.0090	0.0082	0.0291	0.0031	0.0065	0.0064	0.0035	0.0047	0.0098	0.0132	0.0079	0.0162	0.0244
	再现性限, R (2.8×S _R) / (mg/kg)	0.0111	0.0114	0.0251	0.0229	0.0815	0.0088	0.0182	0.0179	0.0099	0.0131	0.0276	0.0370	0.0221	0.0453	0.0684
	再现性变异系数 CV/%	40.4	6.6	7.8	4.0	8.6	5.2	5.9	7.7	6.0	5.6	5.1	3.3	5.9	5.8	4.4
	r/m / (%)	104.9	11.7	17.6	10.1	15.6	9.4	13.8	14.5	20.5	15.5	14.4	10.0	15.9	15.3	11.3
	参与实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	排除异常值后	6	5	6	6	6	6	6	5	5	5	5	6	6	6	6

As	实验室数量															
	总砷含量平均值 $\bar{m}$ / (mg/kg)	0.1355	0.2105	0.3196	0.4708	0.1826	0.2117	0.2651	0.2797	0.0477	0.0531	0.1199	0.2606	0.0843	0.1518	0.2665
	重复性标准偏差, s_r / (mg/kg)	0.0058	0.0122	0.0138	0.0178	0.0137	0.0117	0.0095	0.0084	0.0026	0.0025	0.0105	0.0103	0.0050	0.0060	0.0134
	重复性限, r ($2.8 \times s_r$) / (mg/kg)	0.0161	0.0342	0.0387	0.0499	0.0383	0.0326	0.0265	0.0237	0.0072	0.0070	0.0295	0.0290	0.0140	0.0169	0.0374
	重复性变异系数 CV/%	4.3	5.8	4.3	3.8	7.5	5.5	3.6	3.0	5.5	4.7	8.8	4.0	5.9	4.0	5.0
	再现性标准偏差, S_R / (mg/kg)	0.0090	0.0114	0.0127	0.0242	0.0153	0.0113	0.0097	0.0130	0.0023	0.0039	0.0093	0.0186	0.0069	0.0077	0.0156
	再现性限, R ($2.8 \times S_R$) / (mg/kg)	0.0253	0.0320	0.0356	0.0677	0.0429	0.0318	0.0271	0.0363	0.0066	0.0108	0.0260	0.0520	0.0193	0.0216	0.0436
	再现性变异系数 CV/%	6.6	5.4	4.0	5.1	8.4	5.3	3.7	4.6	4.8	7.3	7.8	7.1	8.2	5.1	5.9
	r/m / (%)	11.9	16.3	12.1	10.6	21.0	15.4	10.0	8.5	15.2	13.1	24.6	11.1	16.6	11.1	14.0

对表46的数据进行分析，显示使用固体进样电热蒸发原子荧光法测定铅含量时，当铅含量测定值在定量限（0.05 mg/kg）以上时，重复性限 r 范围为0.0104 mg/kg~0.0622 mg/kg，再现性限 R 范围为0.0088 mg/kg~0.0684 mg/kg。从图11中可以看出铅含量与重复性限 r 、再现性限 R 有显著相关性，以 r/m 作为两次独立测定结果的绝对差值占其算术平均值的百分比，从图13可以看出 r/m 与待测元素含量无显著相关性，大部分处于20%以下，因此，可以满足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%。

当砷含量测定值在定量限（0.05 mg/kg）以上时，重复性限 r 范围为 0.0070 mg/kg~0.0899 mg/kg，再现性限 R 范围为 0.0066 mg/kg~0.0677 mg/kg。从图 12 中可以看出铅含量与重复性限 r 、再现性限 R 有显著相关性，以 r/m 作为两次独立测定结果的绝对差值

占其算术平均值的百分比，从图 14 可以看出 r/m 与待测元素含量无显著相关性，大部分处于 20%以下，因此，可以满足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%。

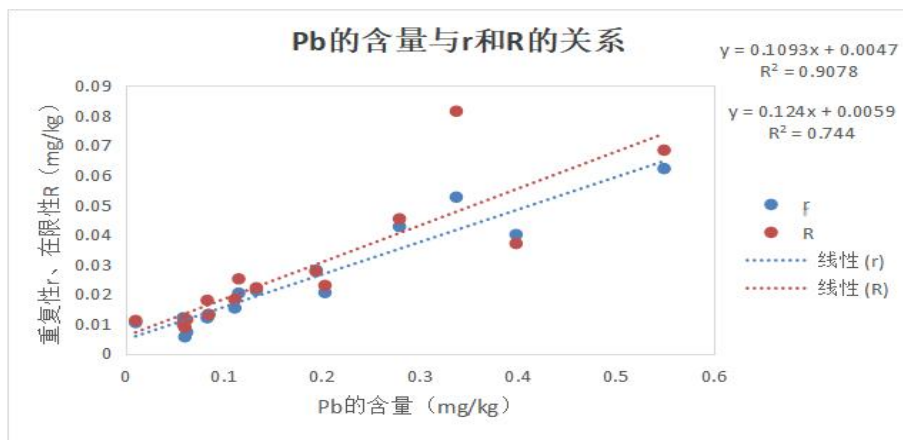


图 11 固体进样电热蒸发原子荧光光谱法测定谷物中的 Pb 的含量

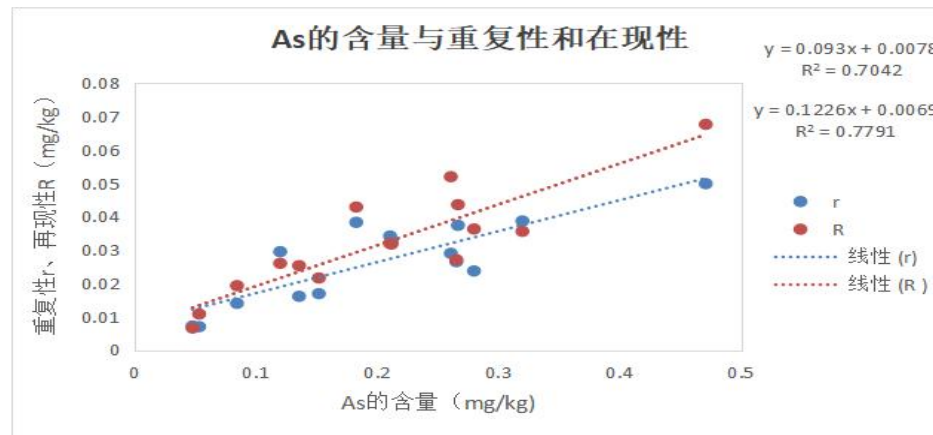


图 12 固体进样电热蒸发原子荧光光谱法测定谷物中 As 的含量

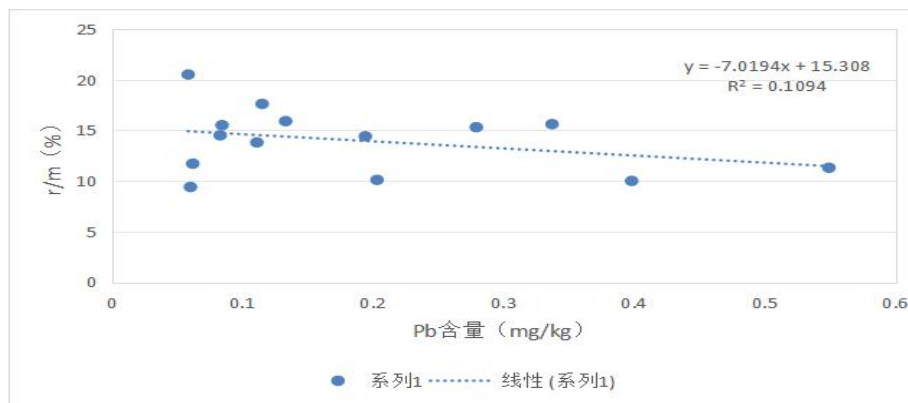


图 13 r/m 与铅含量平均值的关系（第一法）

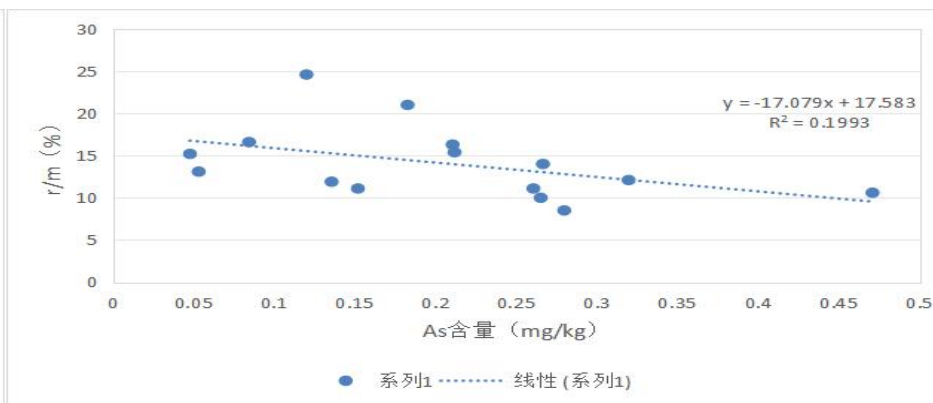


图 14 r/m 与总砷含量平均值的关系（第一法）

表 47 X 射线荧光光谱法测定铅和总砷含量的重复性和再现性分析

水平 j		糙米				大米		玉米			全麦			菜籽油			
		CM-1	CM-3	CM-4	CM-5	DM-2	DM-3	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5	CZY-2	CZY-3	CZY-4	CZY-5
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Pb	参与实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	排除异常值后 实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	6	6	6
	铅含量平均值 m / (mg/kg)	0.027	0.114	0.196	0.341	0.101	0.096	0.101	0.194	0.349	0.139	0.289	0.558	0.038	0.098	0.133	0.252
	重复性标准偏差, s _r / (mg/kg)	0.0094	0.0063	0.0104	0.0169	0.0140	0.0170	0.0055	0.0043	0.0148	0.0072	0.0107	0.0109	0.0048	0.0067	0.0076	0.0116
	重复性限, r (2.8×s _r) / (mg/kg)	0.0263	0.0176	0.0290	0.0474	0.0393	0.0475	0.0153	0.0120	0.0415	0.0202	0.0300	0.0305	0.0136	0.0188	0.0212	0.0326
	重复性变异系数 CV/%	34.8	5.5	5.3	5.0	13.9	17.7	5.4	2.2	4.2	5.2	3.7	2.0	12.6	6.8	5.7	4.6
	再现性标准偏差, S _R / (mg/kg)	0.0159	0.0056	0.0095	0.0183	0.0124	0.0146	0.0128	0.0113	0.0166	0.0071	0.0095	0.0095	0.0055	0.0077	0.0087	0.0148
	再现性限, R (2.8×S _R) / (mg/kg)	0.0447	0.0158	0.0267	0.0513	0.0348	0.0408	0.0360	0.0318	0.0464	0.020	0.0265	0.0267	0.0154	0.0214	0.0245	0.0415
	再现性变异系数 CV/%	58.9	4.9	4.8	5.4	12.3	15.2	12.7	5.8	4.8	5.1	3.3	1.7	14.5	7.9	6.5	5.9
	r/m / (%)	97.4	15.4	14.8	13.9	38.9	49.5	15.1	6.2	11.9	14.5	10.4	5.5	35.3	19.1	15.9	13.0

As	参与实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	排除异常值后 实验室数量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	6	5
	总砷含量平均值 m / (mg/kg)	0.136	0.311	0.453	0.207	0.259	0.281	0.058	0.125	0.205	0.076	0.149	0.263	0.135	0.182	0.329	0.670
	重复性标准偏差, s _r / (mg/kg)	0.0069	0.0076	0.0156	0.0102	0.0093	0.0108	0.0090	0.0052	0.0125	0.0041	0.0046	0.0090	0.0045	0.0092	0.0118	0.0147
	重复性限, r (2.8×s _r)(mg/kg)	0.0193	0.0212	0.0437	0.0287	0.0260	0.0302	0.0252	0.0147	0.0349	0.0115	0.0128	0.0251	0.0127	0.0258	0.0329	0.0412
	重复性变异系数 CV/%	5.1	2.4	3.4	4.9	3.6	3.8	15.5	4.2	6.1	5.4	3.1	3.4	3.3	5.1	3.6	2.2
	再现性标准偏差, S _R / (mg/kg)	0.0067	0.0071	0.0143	0.0126	0.0143	0.0168	0.0086	0.0050	0.00192	0.0372	0.0046	0.0077	0.0044	0.0086	0.0108	0.0129
	再现性限, R (2.8×S _R) / (mg/kg)	0.0188	0.0200	0.0399	0.0354	0.0401	0.0469	0.0239	0.0140	0.0538	0.1043	0.0128	0.0214	0.0122	0.0241	0.0301	0.0361
	再现性变异系数 CV/%	4.9	2.3	3.2	6.1	5.5	6.0	14.8	4.0	0.9	48.9	3.1	2.9	3.3	4.7	3.3	1.9
	r/m / (%)	14.2	6.8	9.6	13.9	10.0	10.7	43.4	11.8	17.0	14.2	8.6	9.5	9.5	14.2	10.0	6.2

对表47的数据进行分析（因为已经确定第二法不再包括适用油脂测定，不再对油脂测定部分做细致分析），显示使用X射线荧光光谱法测定谷物铅含量时，当铅含量测定值在定量限（0.1 mg/kg）以上时，重复性限r范围为0.0120 mg/kg~0.0475 mg/kg，再现性限R范围为0.0158 mg/kg~0.0513 mg/kg。从图15中可以看出铅含量与重复性限r、再现性限R无显著相关性，以r/m作为两次独立测定结果的

绝对差值占其算术平均值的百分比，从图17可以看出 r/m 与待测元素含量无显著相关性，大部分处于20%以下，因此，可以满足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%。

使用X射线荧光光谱法测定谷物总砷含量时，当总砷含量测定值在定量限（0.06 mg/kg）以上时，重复性限 r 范围为0.0128 mg/kg~0.0437 mg/kg，再现性限 R 范围为0.0128 mg/kg~0.0401 mg/kg。从图16中可以看出铅含量与重复性限 r 、再现性限 R 无显著相关性，以 r/m 作为两次独立测定结果的绝对差值占其算术平均值的百分比，从图18可以看出 r/m 与待测元素含量无显著相关性，大部分处于20%以下，因此，可以满足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%。

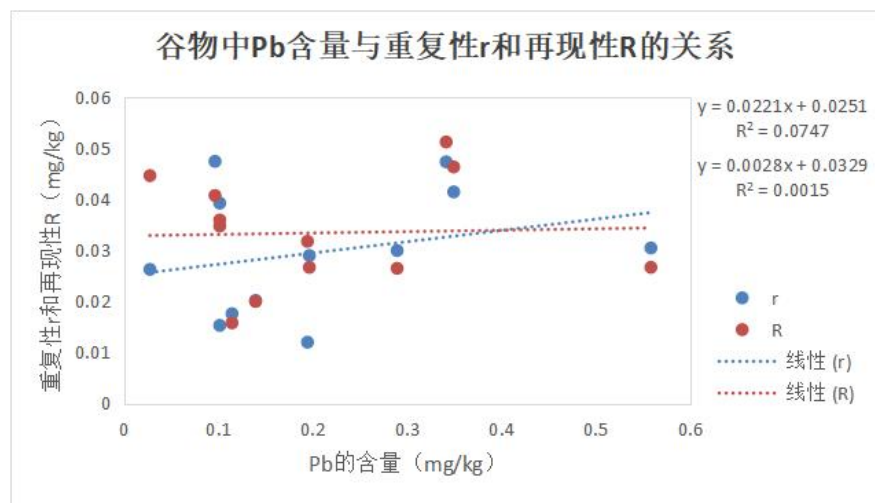


图 15 X 射线荧光光谱法测定谷物中的 Pb 的含量

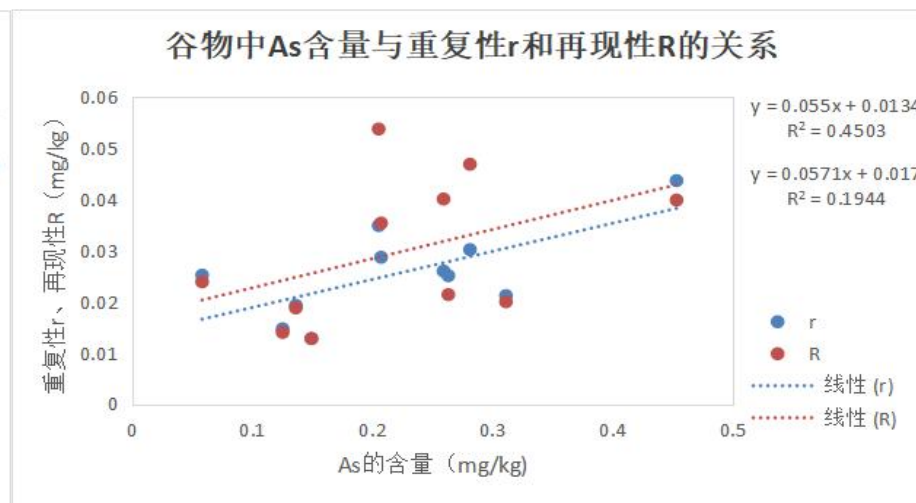


图 16 X 射线荧光光谱法测定测定谷物中 As 的的含量

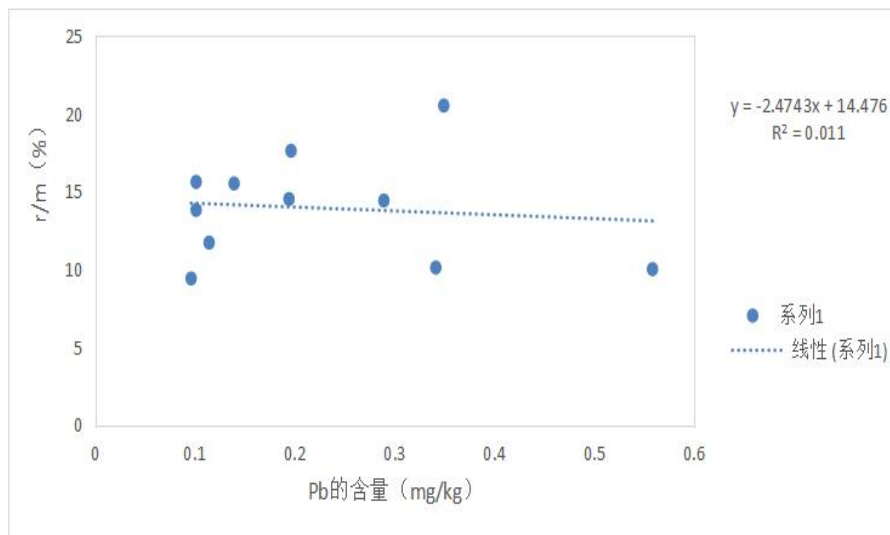


图 17 r/m 与铅含量平均值的关系（第二法）

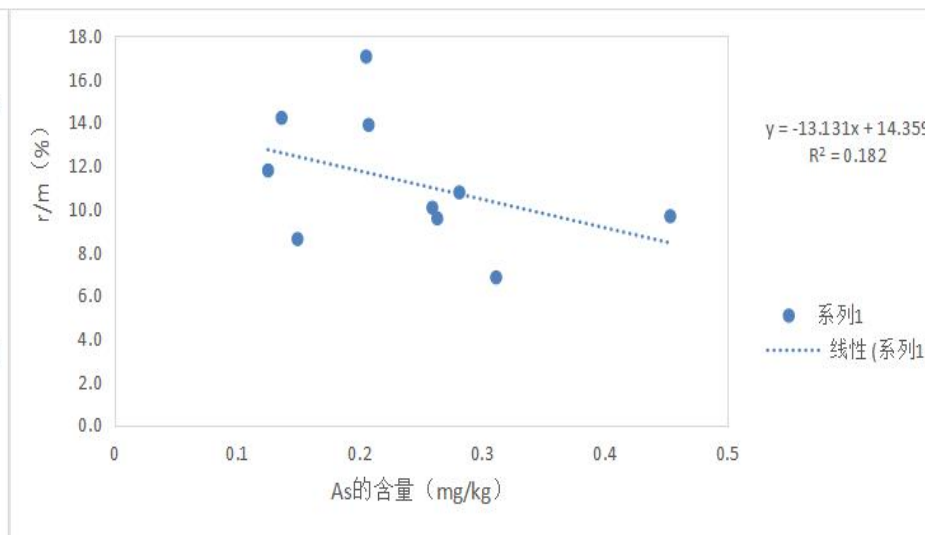


图 18 r/m 与总砷含量平均值的关系（第二法）

3.1.2.4 方法准确性分析

将全部验证单位的电热蒸发直接进样原子荧光法测量平均值汇总得到表 48，与样品的国家标准方法定值结果绝对差值均不超过定值的 20%。将 6 家机构平均值与国标法定值结果进行配对 t 检验，铅含量测定值的检验统计值（CM-1 小于检出限不参与统计）： $t_d=0.003 < t_{0.05,13}=2.160$ ，总砷含量测定值的检验统计值 $t_d=1.199 < t_{0.05,14}=2.145$ ，说明本方法的检测是准确的且与国标方法测定结果没有显著差异。

表 48 电热蒸发直接进样原子荧光法测定铅和总砷含量的准确性分析

Pb (mg/kg)															
实验室	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	DM-1	DM-2	DM-3	YM-2	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5

1	0.006	0.057	0.125	0.203	0.310	0.056	0.119	0.075	0.058	0.072	0.183	0.387	0.125	0.266	0.546
2	0.014	0.062	0.121	0.204	0.319	0.058	0.111	0.083	0.063	0.081	0.191	0.398	0.139	0.286	0.558
3	0.010	0.064	0.113	0.207	0.345	0.064	0.106	0.089	0.059	0.085	0.193	0.393	0.130	0.275	0.558
4	0.010	0.066	0.114	0.210	0.363	0.062	0.109	0.084	0.058	0.088	0.197	0.406	0.132	0.295	0.544
5	0.010	0.061	0.108	0.203	0.367	0.058	0.107	0.088	0.058	0.085	0.185	0.398	0.134	0.278	0.566
6	0.009	0.067	0.109	0.194	0.317	0.059	0.113	0.079	0.059	0.082	0.201	0.404	0.138	0.272	0.520
平均值	0.010	0.063	0.115	0.203	0.337	0.059	0.111	0.083	0.059	0.082	0.192	0.398	0.133	0.279	0.549
As (mg/kg)															
1	0.124	0.185	0.314	0.467	0.165	0.203	0.270	0.289	0.047	0.047	0.132	0.271	0.082	0.161	0.283
2	0.129	0.212	0.320	0.477	0.180	0.213	0.255	0.269	0.054	0.053	0.120	0.273	0.076	0.144	0.263
3	0.143	0.204	0.330	0.464	0.190	0.217	0.269	0.292	0.048	0.053	0.124	0.253	0.089	0.150	0.259
4	0.141	0.217	0.321	0.445	0.193	0.209	0.269	0.291	0.046	0.050	0.117	0.238	0.084	0.156	0.257
5	0.134	0.205	0.314	0.504	0.189	0.220	0.261	0.271	0.048	0.051	0.122	0.250	0.082	0.152	0.260
6	0.142	0.214	0.318	0.467	0.177	0.209	0.266	0.275	0.048	0.059	0.138	0.283	0.092	0.147	0.278
平均值	0.136	0.206	0.320	0.471	0.183	0.212	0.265	0.281	0.049	0.052	0.126	0.261	0.084	0.152	0.267

将全部验证单位的 X 射线荧光光谱法测量平均值汇总得到表 49，总砷与样品的国家标准方法定值结果绝对差值基本不超过定值的 20%。将 6 家机构平均值与国标法定值结果进行配对 t 检验，铅含量测定值的检验统计值（CM-1 小于检出限不参与统计）： $t_d=0.115 <$

$t_{0.05,14}=2.145$ ，总砷含量测定值的检验统计值 $t_d=0.167 < t_{0.05,15}=2.131$ ，说明本方法的检测是准确的且与国家标准方法测定结果没有显著差异。

表 49 X 射线荧光光谱法测定铅和总砷含量的准确性分析

Pb (mg/kg)																
实验室	CM-1	CM-3	CM-4	CM-5	DM-2	DM-3	YM-3	YM-4	YM-5	QM-3	QM-4	QM-5	CZY-2	CZY-3	CZY-4	CZY-5
1	0.051	0.114	0.202	0.332	0.103	0.100	0.094	0.209	0.347	0.138	0.291	0.562	0.041	0.094	0.128	0.260
2	0.031	0.110	0.197	0.327	0.093	0.100	0.108	0.192	0.345	0.146	0.292	0.561	0.042	0.101	0.139	0.268
3	0.013	0.116	0.196	0.362	0.100	0.089	0.120	0.202	0.362	0.141	0.287	0.557	0.035	0.104	0.139	0.245
4	0.030	0.115	0.197	0.339	0.107	0.094	0.102	0.191	0.345	0.139	0.294	0.553	0.041	0.100	0.133	0.243
5	0.022	0.117	0.199	0.343	0.099	0.098	0.096	0.178	0.333	0.137	0.284	0.557	0.033	0.102	0.136	0.256
6	0.015	0.112	0.189	0.346	0.104	0.092	0.085	0.191	0.363	0.135	0.289	0.555	0.067	0.090	0.124	0.238
平均值 AV	0.027	0.114	0.197	0.342	0.101	0.096	0.101	0.194	0.349	0.139	0.289	0.558	0.043	0.098	0.133	0.252
As (mg/kg)																
1	0.137	0.314	0.449	0.216	0.269	0.294	0.058	0.125	0.253	0.090	0.151	0.264	0.134	0.188	0.328	0.675
2	0.136	0.315	0.444	0.213	0.277	0.300	0.066	0.124	0.271	0.089	0.147	0.261	0.132	0.180	0.327	0.671
3	0.142	0.308	0.458	0.202	0.261	0.272	0.057	0.122	0.241	0.092	0.146	0.263	0.143	0.177	0.329	0.674
4	0.131	0.312	0.451	0.211	0.245	0.272	0.057	0.127	0.226	0.091	0.149	0.266	0.135	0.182	0.322	0.669
5	0.134	0.306	0.461	0.208	0.249	0.264	0.059	0.127	0.244	0.090	0.148	0.261	0.131	0.183	0.333	0.641
6	0.135	0.312	0.457	0.190	0.256	0.285	0.053	0.121	0.265	0.092	0.153	0.266	0.136	0.208	0.336	0.663
平均值 AV	0.136	0.311	0.453	0.207	0.259	0.281	0.058	0.125	0.250	0.091	0.149	0.263	0.135	0.186	0.329	0.666

3.1.3 小结

1、最终确定方法范围：适用于稻谷、大米、小麦、玉米等谷物中铅和总砷含量的同时测定。

2、检出限和定量限：第一法固体进样电热蒸发原子荧光法测定谷物中铅的检出限为 0.02 mg/kg，定量限为 0.05 mg/kg；总砷的检出限为 0.02 mg/kg，定量限为 0.05 mg/kg；第二法单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法测定谷物中铅的检出限为 0.03 mg/kg，定量限为 0.10 mg/kg；总砷的检出限为 0.02 mg/kg，定量限为 0.06 mg/kg。

3、精密度：本标准的固体进样电热蒸发原子荧光法和单色聚焦能量色散型 X 射线荧光光谱法精密度均为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%，从表 49 看已达到其他标准的普遍水平。

表 49 与相关标准中铅和总砷的精密度要求对照表

测定元素	标准方法	精密度要求
Pb	GB 5009.12-2023 GFAAS	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%。
As	GB 5009.11-2024 AFS	
As	GB 5009.11-2024 GFAAS	
Pb、As	GB 5009.268-2025 ICP-MS	
Pb	LS/T 6136-2019 快速提取-ICP-MS	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%。
Pb	LS/T 6135-2018 GFAAS 稀酸提取	
Pb	LS/T 6145-2023 胶体金快速定量	
Pb	LS/T 6148-2023 时间分辨荧光免疫层析快速定量	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%。
Pb、As	SN/T 5643.1-2023 X 射线荧光光谱	实物样品测定 6 次，浓度≤1mg/kg 时,实验室内相对标准偏差应控制在 11%以内，在浓度 ≤0.1mg/kg 时，应控制在 15%以内。

4. 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

目前，国际标准中尚未有关于粮食中铅、砷含量同时快速测定方法的相关标准。

5. 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

本标准不存在以国际标准为基础的起草情况。

6. 与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准与国家相关强制性标准无矛盾和冲突，符合国家的法律、法规。

7. 重大分歧意见的处理经过和依据（主要适用于矛盾、分歧较大的意见，处理结果与处理依据的说明；如没有，写“无”）

无。

8. 涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利。

9. 实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准发布后，将标准通过行业、媒体等途径广为宣传。标准过渡期建议 6 个月。

10. 其他应予说明的事项

无。

《粮油检验 谷物中铅和总砷快速同时测定》

粮食行业标准起草组

2026 年 9 月 1 日