



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

荧光定量食品重金属检测仪校准规范

Calibration Specification for Fluorescence Quantitative Analyzers

of Heavy Metal in Food

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

荧光定量食品重金属检测仪 校准规范

Calibration Specification for Fluorescence

Quantitative Analyzers of Heavy Metal in Food

JJF (京) XXXX-XXXX

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

钢研纳克检测技术股份有限公司

本规范由北京市市场监督管理局负责解释

本规范主要起草人：

赵少雷 (北京市计量检测科学研究院)
毕经亮 (钢研纳克检测技术股份有限公司)
孟 雪 (北京市计量检测科学研究院)

参加起草人：

刘明博 (钢研纳克检测技术股份有限公司)
张宜文 (北京市计量检测科学研究院)
王冰玥 (北京市计量检测科学研究院)
隗永豪 (北京市计量检测科学研究院)
梁俊梅 (北京市计量检测科学研究院)

目录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
4.2 标准物质和校准设备	(2)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 校准前准备	(2)
5.2 示值误差	(2)
5.3 测量重复性	(2)
5.4 检出限	(3)
6 校准结果表达	(3)
7 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准原始记录参考格式	(5)
附录 B 校准证书内页格式 (参考)	(6)
附录 C 示值误差的测量不确定度评定示例	(7)

引 言

JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2001《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范的制定，参考了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》、CAIA/SH001《稻米 镉的测定 X射线荧光光谱法》、JB/T 12962.1-2016《能量色散X射线荧光光谱仪 第1部分：通用技术》相关内容。

本规范为首次发布。

荧光定量食品重金属检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于能量色散 X 射线荧光光谱法、检测大米粉中镉的食品重金属检测仪的校准。

2 概述

荧光定量食品重金属检测仪（以下简称仪器）的工作原理是：由 X 射线管发射出原级 X 射线，入射到样品，样品中的待测元素在高压 X 射线的激发下，产生特征 X 射线，并由高性能 SDD 探测器接收，经过数据处理，得到重金属元素的含量。

仪器主要由 X 光管、探测器、多道分析器、数据采集与处理系统组成。

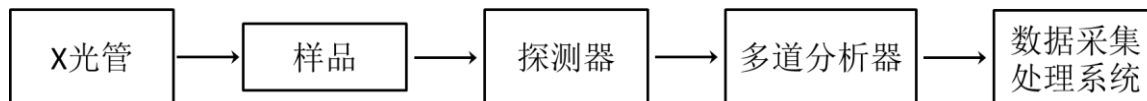


图 1 荧光定量食品重金属检测仪工作原理及结构示意图

3 计量特性

仪器各项计量性能指标见表 1。

表 1 计量性能指标

序号	校准项目	技术指标		
		Cd: <0.2 mg/kg	Cd: [0.2~0.4) mg/kg	Cd: ≥0.4 mg/kg
1	示值误差	±0.05 mg/kg	±25%	±15%
2	测量重复性	10%		
3	检出限	0.05 mg/kg		

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：(15~35) °C。

4.1.2 相对湿度：不大于 80%。

4.1.3 供电电源：电压 (220±22) V，频率 (50±1) Hz。

4.1.4 其他：仪器应安装在平稳无振动的工作台上，周围无强磁场和电场干扰，无直射光源

照射仪器。

4.2 标准物质和校准设备

标准物质应采用国家有证的大米粉中镉元素分析用标准物质。

5 校准项目和校准方法

5.1 校准前准备

仪器外观应整洁光滑、平整，标识、印字完全清晰；各部件配套齐全且能正常工作，无影响正常测量功能的缺陷。

按照仪器使用说明书开机、预热。仪器一般预置镉的工作曲线，亦可使用标准物质或符合要求的质控样品重新进行校正。

5.2 示值误差

将仪器调至定量测试模式（或复筛模式），按照表 1 中所示低、中、高 3 个含量范围，分别选取相应含量的大米粉中镉元素分析用标准物质，每个含量连续测量 3 次，计算算术平均值，作为测量值。

当含量 $< 0.2 \text{ mg/kg}$ 时，按照公式（1）计算示值误差，当含量 $\geq 0.2 \text{ mg/kg}$ 时，按照公式（2）计算相对示值误差。

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔC —— 仪器的示值误差， mg/kg ；

ΔC_r —— 仪器的相对示值误差，%

\bar{C} —— 3 次测量的平均值， mg/kg ；

C_s —— 标准物质的标准值， mg/kg 。

5.3 测量重复性

将仪器调至定量测试模式（或复筛模式），在 $[0.2 \sim 0.4) \text{ mg/kg}$ 含量范围内选取一种大米粉中镉元素分析用标准物质，对其重复测量 7 次，按照公式（3）计算相对标准偏差，作为仪器的测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

RSD —— 仪器的示值误差, mg/kg;

C_i —— 第 i 次测量值, mg/kg;

\bar{C} —— 7 次测量的平均值, mg/kg;

n —— 测量次数, $n=7$ 。

5.4 检出限

将仪器调至定量测试模式(或复筛模式),选择含量低于 0.01mg/kg 的大米粉中镉元素分析用标准物质,对其重复测量 11 次,按公式(4)和公式(5)计算仪器的检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$C_L = 3s \quad (5)$$

式中:

C_L —— 仪器的检出限, mg/kg;

s —— 标准偏差, mg/kg;

C_i —— 第 i 次测量值, mg/kg;

\bar{C} —— 11 次测量的平均值, mg/kg;

n —— 测量次数, $n=11$ 。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- a) 标题:“校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点(如果与实验室的地址不同);
- d) 证书的唯一性标识(如编号),每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;

- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明;
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明。

7 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 B

校准证书内页格式 (参考)

证书编号: ××××——××××

环境温度: ℃; 相对湿度: %; 其他:

校准结果:

1. 示值误差
2. 测量重复性
3. 检出限

示值误差测量结果的扩展不确定度

以下空白

附录 C

示值误差的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法

按照仪器使用说明书开机、预热。

将仪器调至定量测试模式（或复筛模式），按照低、中、高 3 个含量范围，分别选取相应含量的大米粉中镉元素分析用标准物质，每个含量连续测量 3 次，计算算术平均值，作为测量值。

当含量 < 0.2 mg/kg 时，计算示值误差，当含量 ≥ 0.2 mg/kg 时，计算相对示值误差。

C.1.2 标准物质：GBW(E)100361 大米粉成分分析标准物质，标准值：0.11 mg/kg，扩展不确定度 $U=0.01$ mg/kg， $k=2$ ；GBW(E)100360 大米粉成分分析标准物质，标准值：0.22 mg/kg，扩展不确定度 $U=0.02$ mg/kg， $k=2$ ；GBW(E)100352 大米粉成分分析标准物质，标准值：0.87 mg/kg，扩展不确定度 $U=0.04$ mg/kg， $k=2$ 。

C.2 测量模型

当含量 < 0.2 mg/kg 时，示值误差的测量模型为：

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

当含量 ≥ 0.2 mg/kg 时，相对示值误差的测量模型为：

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% = \frac{\bar{C}}{C_s} - 1 \quad (2)$$

式中：

ΔC —— 仪器的示值误差，mg/kg；

ΔC_r —— 仪器的相对示值误差，%；

\bar{C} —— 3 次测量的平均值，mg/kg；

C_s —— 标准物质的标准值，mg/kg。

两个量 \bar{C} 和 C_s 相互独立，那么根据公式 (1)，示值误差的合成标准不确定度可表示为：

$$u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} = \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_s)} \quad (3)$$

式中，灵敏度系数 $c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1$ ，灵敏度系数 $c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$ 。

根据公式 (2)，相对示值误差的合成标准不确定度可表示为：

$$u(\Delta C_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_s}\right)^2 u^2(\bar{C}) + \left(\frac{\bar{C}}{C_s^2}\right)^2 u^2(C_s)} \quad (4)$$

式中，灵敏度系数 $c_1 = \frac{\partial \Delta C_r}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{C_s}$ ，灵敏度系数 $c_2 = \frac{\partial \Delta C_r}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$ 。

C.3 各不确定度分量的评定

C.3.1 测量平均值的不确定度分量 $u(\bar{C})$

该不确定度分量由测量重复性引入，对每个含量的标准物质重复测量 7 次，按照公式(5)计算标准偏差 s 。具体数据见表 1。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

式中：

s —— 标准偏差，mg/kg；

C_i —— 第 i 次测量值，mg/kg；

\bar{C} —— 7 次测量的平均值，mg/kg；

n —— 测量次数， $n=7$ 。

表 1 测量平均值的不确定度分量 $u(\bar{C})$

标准值 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)							s (mg/kg)	$u(\bar{C})$ (mg/kg)
0.11	0.078	0.092	0.099	0.086	0.077	0.093	0.083	0.0082	0.0047
0.22	0.247	0.239	0.224	0.239	0.228	0.246	0.237	0.0086	0.0049
0.87	0.887	0.897	0.907	0.912	0.895	0.901	0.869	0.0142	0.0082

计算得出的标准偏差即为单次测量值的不确定度，实际测量中采用 3 次测量值的平均值，因此平均值的不确定度按照公式 (6) 计算。

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

C.3.2 标准值的不确定度分量 $u(C_s)$

标准值的不确定度由标准物质证书给出，具体数据见表 2。

表 2 标准值的不确定度 $u(C_s)$

证书编号	标准值	扩展不确定度 $U(k=2)$	标准不确定度 $u(C_s)$
GBW (E) 100361	0.11 mg/kg	0.01 mg/kg	0.005 mg/kg
GBW (E) 100360	0.22 mg/kg	0.02 mg/kg	0.01 mg/kg
GBW (E) 100352	0.87 mg/kg	0.04 mg/kg	0.02 mg/kg

C.4 示值误差的标准不确定度及扩展不确定度的评定

按照公式 (3) 和公式 (4) 合成示值误差的标准不确定度 $u(\Delta C)$ 和相对示值误差的标准不确定度 $u(\Delta C_r)$ 。

取包含因子 $k=2$ ，相应的扩展不确定度为：

$$U(\Delta C) = k \times u(\Delta C)$$

$$U(\Delta C_r) = k \times u(\Delta C_r)$$

详细的评定结果见表 3。

表 3 示值误差的标准不确定度和扩展不确定度

标准值 C_s	标准值的标准不确定度 $u(C_s)$	测量值 \bar{C}	测量值的标准不确定度 $u(\bar{C})$	示值误差 ΔC 或 ΔC_r	示值误差的标准不确定度 $u(\Delta C)$ 或 $u(\Delta C_r)$	示值误差的扩展不确定度 $U(k=2)$
0.11 mg/kg	0.005 mg/kg	0.090 mg/kg	0.0047 mg/kg	-0.02 mg/kg	0.007 mg/kg	0.02 mg/kg
0.22 mg/kg	0.01 mg/kg	0.237 mg/kg	0.0049 mg/kg	7.6%	5.38%	10.8%
0.87 mg/kg	0.02 mg/kg	0.897 mg/kg	0.0082 mg/kg	3.1%	2.55%	5.2%

C.5 示值误差的扩展不确定度的表示

校准点 0.11 mg/kg 处的示值误差：-0.02 mg/kg，扩展不确定度 $U=0.02$ mg/kg， $k=2$ ；

校准点 0.22 mg/kg 处的相对示值误差：7.6%，扩展不确定度 $U=10.1\%$ ， $k=2$ ；

校准点 0.87 mg/kg 处的相对示值误差：3.1%，扩展不确定度 $U=5.2\%$ ， $k=2$ 。

