

ICS ××.××
CCS××

N

中华人民共和国农业行业标准

NY/T ××××—202×

土壤重金属快速检测方法评价技术规范

Technical specification for evaluation of rapid testing
methods of heavy metals in farmland soil

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国农业农村部 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。

本文件由中华人民共和国农业农村部农产品质量安全监管司提出。

本文件由农业资源环境标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本文件主要起草人：***。

本文件为首次发布。

土壤重金属快速检测方法评价技术规范

1 范围

本文件规定了农田土壤中重金属快速检测方法评价所需的产品抽样要求、盲样要求、评价指标和评价程序。

本文件适用于农田土壤中镉、汞、砷、铅、铬、镍、铜、锌等重金属元素快速定量检测产品及其方法的评价。

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于本文件；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 15618 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）

CNAS-GL003 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

农田土壤重金属快速检测 rapid testing method for heavy metals in farmland soil

能够实现土壤固体直接进样检测，不使用样品消解或提取处理，检测时间（不包括土壤样品干燥和粉碎时间）不多于20 min，可用于镉、汞、砷、铅、铬、镍、铜或锌等一种或多种重金属元素的定量检测，方法定量限应小于GB 15618规定的农用地土壤污染风险筛选值的最小值。

3.2

重金属快速检测产品 rapid testing apparatus for heavy metals

能够实现农田土壤重金属快速检测（3.1）的仪器设备，可以在现场、车载或实验室等场景中使用。市场中常见的农田土壤重金属快速检测常见仪器方法见附录A。

3.3

一般性指标 general characteristic

一般性指标是指与快速检测方法相关的产品包装、中文标签、使用说明书、生产者资质、产品合格证和产品安全性标识等外在可直观评判的指标。

3.4

盲样 blind sample

被测试人员对目标待测元素含量未知的样品。

3.5

确证性方法 certified method

用于对土壤中一种或多种重金属元素含量值进行测定的方法,该方法已经被证明具有与预期用途相称的正确度及其他性能,可以是国家标准或行业标准方法。

4 产品抽样要求

4.1 产品抽样数量

4.1.1 首次参加方法评价的重金属快速检测产品,对同一品种和规格的产品,应至少抽查2个产品。

4.1.2 非首次参加评价的重金属快速检测产品,对同一品种、同一规格的产品,应至少抽查1个产品。

4.2 产品抽样方式

应采取随机抽取产品的方式,产品生产商应至少留有一个复核用产品,储存、运输过程按产品生产商要求执行。

4.3 工作要求

抽样、盲样制备、评价实施等过程应为独立环节,每个环节有2人,一位为执行人,一位为监督人。

5 盲样要求

5.1 组成要求

盲样由具有代表性农田土壤基质的样品组成,可以是国家有证标准物质,也可以是按照HJ/T 166的要求,经风干、研磨至过孔径0.150 mm(100目)筛,且经确证性方法确认重金属元素含量的农田土壤样品。一般情况下,每个重金属快速检测产品评价的盲样数为10份,其中评价用盲样数为6份,土壤类型不少于3种,其他为干扰用盲样。

5.2 盲样选择

盲样的选择条件见表1。

表1 盲样的选择条件

盲样类型	样品范围	Hg和Cd含量范围	其他重金属元素含量范围
低含量盲样	重金属元素含量不大于农用地土壤污染风险筛选值最小值的农田土壤样品	≥0.5倍且≤1倍	≤0.5倍
高含量盲样	重金属元素含量大于农用地土壤污染风险筛选值最小值的农田土壤样品	>0.5倍且≤3倍	
干扰用盲样	除评价用盲样外的任意农田土壤样品	—	
注1: 倍数以GB 15618规定的农用地土壤污染风险筛选值最小值为基准。 注2: 对于低含量样品,可以通过加标的方式使其元素含量达到定量检测的要求。			

6 评价指标

6.1 一般性指标

6.1.1 产品移动性

重金属快速检测产品的重量和尺寸应满足一人可操作的要求。对于便携式产品，电池自持力应不少于4 h；对于可车载产品，应可车载持续供电。

6.1.2 产品包装

重金属快速检测产品的包装应完整，内容物（产品组成）齐全，应包含产品合格证和中文使用说明书。

6.1.3 中文标签

中文标签清晰、规范，包括产品名称、批号、规格、数量、有效期、保存条件、注意事项、生产者、地址、联系方式等。

6.1.4 使用说明书

使用说明书内容表述清晰、完整，内容包括简介、适用范围、检测时间、检测原理、产品组成、需增加的试剂设备、注意事项、存放条件、样品处理、操作环境、检测步骤、检出限或定量限、安全性说明等，应符合附录B的规定。

6.1.5 生产者资质

生产者名称和地址应当是依法登记注册、能够承担产品安全质量责任的生产者的名称、地址、联系方式（电话、传真或邮箱地址）。进口产品应标示原产国国名或地区名称，以及在中国依法登记注册的代理商、进口商或经销者的名称、地址和联系方式，并提供以下材料：

- a) 合法进口证明文件：海关进口批准文件；
- b) 中国总经销的授权文件：生产商提供的授权书。

6.1.6 产品安全性

试验过程应避免使用致癌、剧毒、易燃易爆、强腐蚀性的试剂。若需使用时，应在说明书中的醒目位置清晰地标示，并且指出其在使用过程中的注意事项。

6.2 技术指标

6.2.1 方法检出限与定量限

重金属快速检测方法的定量限应小于GB 15618规定的农用地土壤污染风险筛选值的最小值，并计算出方法检出限或定量限。

6.2.2 线性范围与回归系数

校准曲线的线性范围应能覆盖本文件所涉及样品中重金属元素含量水平，且线性相关系数（ r ）应不小于0.995。

6.2.3 方法精密度

- a) 对于单元素方法应选择该元素，对于多元素方法应至少选择两种元素用于评价方法精密度。
- b) 计算6次平行测定值的相对标准偏差（ RSD ）， RSD 应满足表2要求。

表2 元素检测方法精密度和正确度允许范围

元素	含量范围 (mg/kg)	RSD (%)	正确度	
			加标回收率 (%)	RE (%)
镉	< 0.1	35	75 ~ 110	±40
	0.1 ~ 0.4	30	85 ~ 110	±35
	> 0.4	25	90 ~ 105	±30
汞	< 0.1	35	75 ~ 110	±40
	0.1 ~ 0.4	30	85 ~ 110	±35
	> 0.4	25	90 ~ 105	±30
砷	< 10	20	85 ~ 105	±30
	10 ~ 20	15	90 ~ 105	±20
	> 20	10	90 ~ 105	±15
铜	< 20	20	85 ~ 105	±25
	20 ~ 30	15	90 ~ 105	±20
	> 30	10	90 ~ 105	±15
铅	< 20	25	80 ~ 110	±30
	20 ~ 40	20	85 ~ 110	±25
	> 40	15	90 ~ 105	±20
铬	< 50	20	85 ~ 110	±25
	50 ~ 90	15	85 ~ 110	±20
	> 90	10	90 ~ 105	±15
锌	< 50	20	85 ~ 110	±25
	50 ~ 90	15	85 ~ 110	±20
	> 90	10	90 ~ 105	±15
镍	< 20	20	80 ~ 110	±25
	20 ~ 40	15	85 ~ 110	±20
	> 40	10	90 ~ 105	±15

6.2.4 方法正确度

与有证标准物质的标定值、确证性方法的定值和加标含量相比，6次测定平均值与定值的相对误差（RE）或加标回收率应符合表2要求。

6.2.5 检测时间

在重金属快速检测产品调试完毕，建立校准曲线之后，单个样品的检测时间（包括从称样到得出测定值的整个过程）不大于20 min。

7 评价程序

7.1 评价前准备工作

7.1.1 开展评价检测工作前，评价人员应先熟悉待评价产品的检测原理、操作方法等相关内容，开展空白样品、校准曲线、标准物质等预实验进行验证。

7.1.2 应制定具体作业指导书或评价方案，保障评价结果准确可靠，应包括但不限于：

- a) 评价工作要求；
- b) 产品抽样与管理；
- c) 盲样制备与检查；
- d) 评价内容及依据；
- e) 结论出具。

7.2 对一般性指标的评价

对产品包装、中文标签、使用说明书、生产者资质和产品安全性等一般性指标进行审核。对符合要求的重金属快速检测产品予以技术指标评价。经评价符合要求的重金属快速检测产品，中文标签、使用说明书不得随意修改。

7.3 盲样基质的选择

应根据农田土壤和农产品质量安全监管的需求，尽量选择代表性的样品基质进行重金属快速检测方法评价。

7.4 确证性方法的选择

应选择适用于农田土壤中重金属元素检测的国家标准或行业标准方法。

7.5 盲样测试

7.5.1 样品前处理

对于一个重金属快速检测产品，按照快速检测产品说明书对盲样进行前处理。对于首次评价的重金属快速检测产品，应至少进行三个产品的平行测试。

7.5.2 检测过程

按照重金属快速检测产品使用说明书的要求对盲样进行检测。

7.5.3 测定结果

按照重金属快速检测产品使用说明书的要求读出测定结果。

7.5.4 空白实验

为排除环境、试剂等因素干扰，应开展空白实验。

7.6 方法检出限和定量限的评价

在重金属快速检测产品处于正常工作状态下，连续10次测量空白样品或合适重金属元素含量的样品，以10次检测信号标准差3倍对应的重金属元素含量为检出限（LOD），10倍对应的含量为定量限（LOQ）。其中，标准偏差以质量分数计，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（1）计算；LOD和LOQ均以质量分数计，单位为毫克每千克（mg/kg），分别按式（2）和式（3）计算。

$$s = \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中： s ——标准偏差，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 X_i ——单次测定值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 \bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 n ——测定次数， $n=10$ 。

$$LOD = 3s/b \dots\dots\dots (2)$$

式中： LOD ——元素检出限，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 s ——标准偏差，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 b ——工作曲线斜率。

$$LOQ = 10s/b \dots\dots\dots (3)$$

式中： LOQ ——元素定量限，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 s ——标准偏差，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 b ——工作曲线斜率。

7.7 校准曲线的线性评价

在重金属快速检测产品处于正常工作状态下，采用标准溶液法或者基体匹配法，按照重金属元素含量（根据仪器特点设置3~7个点）从低到高依次测定，以重金属元素含量（mg/kg）为横坐标，仪器设备信号响应值为纵坐标，绘制一次或二次方程的校准曲线，计算线性范围，拟合线性相关系数（ r ）。

注：对于非线性特殊校准方法的重金属快速检测产品可不进行校准曲线的线性评价，如基本参数法的X射线荧光光谱仪等。

7.8 精密度评价

在重金属快速检测产品处于正常工作状态下，对样品连续测定6次，计算6次样品测定值的RSD，单位为百分率（%），按式（4）计算。

$$RSD\% = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}{n-1}} \leq 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中： $RSD\%$ ——相对标准偏差，单位为百分率（%）；
 X_i ——单次测定值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 \bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 n ——测量次数， $n=6$ 。

7.9 正确度评价

在有土壤标准物质或者定值考核样品的情况下，重金属快速检测产品处于正常工作状态下，对样品连续测定6次取平均值，计算相对误差（ RE ），单位为百分率（%），按式（5）计算。

$$RE\% = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：*RE%*——相对误差，单位为百分率（%）；
̄x——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
μ——确证定值，单位为毫克每千克（mg/kg），可以是标准物质的标定值，也可以是自制样品的确证性方法定值。

在没有合适土壤标准物质或者定值考核样品的情况下，可以在事先制备好的盲样基础上进行加标回收率测试（标准溶液或者其他有证标准物质）。在重金属快速检测产品处于正常工作状态下，对加标样品连续测定6次取平均值，计算回收率（*P*），单位为百分率（%），按式（6）计算。

$$P\% = \frac{|\bar{x} - x_0|}{x_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：*P%*——加标回收率，单位为百分率（%）；
̄x——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；
x₀——未加标样品中元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
x₁——加标量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

7.10 检测时间评价

取单个样品按照快速检测产品说明书要求，从样品前处理开始计时，记录从前处理到得出检测结果整个时间的操作时间，重复操作3次计算平均时间（min）。

7.11 报告出具

对评价整体情况和结果进行汇总整理和分析，评价报告应包括但不限于以下内容：

- a) 产品名称、产家、型号、批号、日期；
- b) 盲样性质、基质、浓度；
- c) 一般性指标评价结果；
- d) 技术性指标的评价结果；
- e) 评价结论：适用或不适用。

附录 A

(资料性)

农田土壤重金属快速检测常见仪器方法

农田土壤重金属快速检测常见仪器方法如下：

- A.1 能量色散型X射线荧光光谱法 (XRF)。
- A.2 电热蒸发原子光谱法，如直接进样测汞仪法、直接进样测镉仪法等。
- A.3 激光样品导入原子光谱法，如激光诱导击穿光谱法 (LIBS)、激光热蒸发原子光谱法等。
- A.4 等离子体固体进样原子光谱法，如微波等离子体固体进样发射光谱法等。
- A.5 直读发射光谱法，如火花放电、电弧放电等。
- A.6 电化学法，如阳极溶出伏安法。

附录 B

(规范性)

重金属快速检测产品说明书要求

- A.1 产品适用范围：应明确注明产品适用的具体范围（重金属元素），例如“适用于农田土壤中镉的测定”。应标明产品研发生产过程中已开展的具体测试范围。对于已发现的明显不适用的元素应进行说明。
- A.2 产品检测时间：应标明单个产品检测所需时间（从制样开始到得出测定值）。
- A.3 产品的检出限和定量限：标称应实事求是，准确标识，有效数字的保留符合相关标准要求。
- A.4 检测原理、产品组成、存放条件、样品处理、操作环境、检测步骤、结果读取等表述要清晰、完整。
- A.5 检测该项目需增加的试剂设备应明确注明。
- A.6 注意事项：应包括安全提示、废弃物处理、可能存在的安全危害等，对操作环境有特殊要求的还应明确环境要求。
- A.7 安全性说明：含有致癌、剧毒、易燃易爆或强腐蚀性试剂，或在使用过程中需使用致癌、剧毒、易燃易爆或强腐蚀性试剂的，应在产品说明书醒目位置清晰标识，并指出注意事项。
-