

中华人民共和国农业行业标准

《土壤重金属快速检测方法评价技术规范》

(征求意见稿)

编制说明

《土壤重金属快速检测方法评价技术规范》标准起草小组

2023年9月

一、工作简况

(一) 背景情况

近年来,随着我国工农业的高速发展,尤其是无节制的矿藏开采、“三废”排放、汽车尾气以及农业化学投入品的滥用,重金属污染已成为我国当前最严重的环境污染问题之一。2014年4月,环境保护部与国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示:全国耕地土壤点位污染超标率达19.4%,主要污染物为Cd、Ni、Cu、As、Hg、Pb等重金属,会直接或间接影响到食品安全和人体健康。为了及时掌握、预警土壤中重金属的污染情况,2016年国务院启动了《土壤污染防治行动计划》(土十条),提出了土壤环境质量监测点位对所有县(市、区)全覆盖的要求,在“土壤详查”等工作中每年花费大量人力、物力和财力开展重金属污染监测。目前,土壤重金属检测的标准方法仍以实验室确证性分析为主,如原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(induced coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(induced coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、波长色散型X射线荧光光谱法(wavelength dispersion X-ray fluorescence, WDXRF)等。但是,上述方法需要复杂、耗时的样品制备以及消解或提取处理,或较大的仪器尺寸和复杂精密的硬件配置,无法用于土壤的现场、快速分析,从而难以从源头上及时、有效地对土壤重金属污染进行监测和预防。因此,本文对当前重金属快速检测仪器与方法,及其对土壤样品来说最核心的技术瓶颈——“基体干扰”问题进行综述,以期土壤环境监测与治理研究提供技术参考。

与现有的液体进样原子光谱方法相比,固体进样分析是最有可能实现土壤重金属现场快速检测的技术,其无需消解处理,具有较高的样品导入效率,可有效提高分析灵敏度、缩短分析时间、避免痕量元素的损失,同时减少有害化学试剂的使用,更加环保和安全。实际上,早期的原子光谱仪器大多基于固体样品的直接分析,如钾盐、钠盐火焰发射谱线的观测。现代意义上的固体进样原子光谱仪器,可以追溯到1957年L'vov利用石墨坩埚电热蒸发固体NaCl,采用AAS测定。这是现代石墨炉AAS(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS)的雏形,后经Massmann改进为管式石墨炉,并由L'vov设计增加了原子化平台以改善空间温度分布。

目前,可实现固体进样元素分析的技术,主要包括电热蒸发(electrothermal vaporization, ETV)、XRF、激光烧蚀(laser ablation, LA)、激光诱导击穿光谱(laser induced breakthrough spectrometry, LIBS)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X射线吸收光谱(X-ray absorption

spectroscopy, XAS)、中子活化 (instrumental neutron activation analysis, INAA) 等。其中, 电热蒸发 (electrothermal vaporization, ETV) 所需的材质来源广, 易改装和小型化, 通用性强, 是研究和应用最多的固体进样分析技术之一, 将在下文予以专门阐述。

1. X 射线荧光光谱法

XRF 是指原子在 X 射线或粒子的激发下发射 X 射线荧光 (0.01—10 nm), 检测器测量荧光的波长和强度从而实现元素的定性和定量分析。除了 XRF, X 射线光谱还有 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、XPS 等。XRF 是一种性能优异的多元素分析手段, 分析速度快, 其中能量色散型 XRF (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, EDXRF) 结构简单、功率较小, 易于小型化, 可用于现场快速检测, 已在地矿、钢铁、材料等领域获得广泛应用。但是, EDXRF 的能量分辨率较差, 对背景干扰较为敏感, 常采用基体匹配作为标准曲线策略, 同时对光源、滤光片、靶材、算法等加以优化和改进, 以提高分析灵敏度和消除基体干扰。当前的便携式 XRF 对于土壤中 Cu、Zn、As、Pb、Ni、Cr 等元素的检出能力可以达到土壤质量标准的要求, 仍难以满足土壤中 mg/kg 级 Cd 和 Hg 元素的精准测定需求。

2. 激光样品导入技术

LA 和 LIBS 是利用高功率脉冲激光聚焦到固体样品表面, 使样品等离子化或蒸发后以气溶胶形式传输进入检测器, 简单、快速, 空间分辨率高, 可用于元素的微区分析。其中, LA 须与 ICP-MS 联用, 无法现场使用; LIBS 构造简单, 易于小型化、现场化。但是, 由于激光激发样品的绝对量过小, 其分析灵敏度多在 mg/kg 以上级, 同时受限于样品表面特性对激光的吸收和激发效能差异, 分析稳定性仍是限制 LA 和 LIBS 进一步发展应用的主要因素。目前, LA 和 LIBS 主要用于常/微量元素的定性或半定量分析, 还很难用于痕量重金属的快速检测。

3. 等离子体进样技术

分析仪器中常用的等离子体包括 ICP、微波等离子体 (Microwave plasma) 等“高温”等离子体, 以及介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD)、辉光放电、尖端放电等低温等离子体 (Low temperature plasma, LTP), 其蕴含丰富的能量可以激发或刻蚀固体样品。如 DUAN 等研发了一种 MWP-AES 的直接固体进样装置, 通过等离子体与固体样品直接作用, 将样品加热、使其元素原子化并连续激发, 成功地测定了地质样品中 Cu、Pb、Cr 和 Co 等元素的含量。内炬蒸发 (Inner torch vaporization, ITV) 技术是利用 ICP 的“高温”等离子体作用将样品中的元素蒸发和激发, 再导入发射光谱或质谱检测器,

实现了样品激发与导入的“无缝”衔接，极大地提高了传输效率。目前，ITV-ICP 技术已用于部分生物和水样品中 Cr、V、Sr、Pb、Cd、Mn、Mg、Ca、Be、Zn、Ti、Ba 等元素的分析。但是，上述基于“高温”等离子体技术的固体进样仪器装置依然存在功耗高、体积大的问题，难以用于现场快速分析。

此外，LTP 也具有导入固体样品中元素的能力，如 XING 等将 DBD-LTP 探针与 ICP-MS 联用，剥蚀薄层材料中的待测元素并转化成气溶胶，再导入检测器；XING 等还利用该技术对岩石样品中元素进行二维成像。相对于 LA 和 LIBS，DBD-LTP 探针结构简单、成本低廉，也是一种可行的微区分析技术。但是，DBD-LTP 的激发能力还不够强，刻蚀的均匀性和分析的稳定性还需进一步提高。

4. 电热蒸发固体进样技术

ETV 是利用电加热将样品中的待测元素以干燥气溶胶的形式导入原子化器或激发源的技术，有时 ETV 自身也是原子化器或激发源。ETV 技术简单，常采用碳、金属、石英等材料；样品导入快、进样效率高，土壤中常见的重金属元素都可以通过 ETV 实现导入；同时，适用于原子吸收、原子荧光、原子发射、无机质谱（ICP-MS）等多种检测系统，通用性非常强。

碳材料 ETV 装置最早源于 L'VOV 石墨坩埚原子化器，多制成管、舟、杯状等作为进样器。其中，石墨炉原子吸收（graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS）的石墨管是最常用的 ETV 装置，在 ETV-AAS 上使用时既是蒸发器也是原子化器，但与 ICP-MS/OES 联用时仅作为蒸发器，完成样品的干燥、灰化和蒸发过程。还有研究将 W、Ir、Ta 等高熔点金属热解或电镀在进样器和石墨管表面，可有效改善管内温度分布、提高碳材料寿命。目前，基于碳材料的 ETV 技术已成功用于土壤、地矿、食品等样品中 Cd、Cu、Zn、Hg、Ni、Mn、Pb、As、Cr 等数十种元素的分析。

高熔点金属也是良好的 ETV 材料，如 W、Mo、Pt、Ta、Re 等，可制成丝、舟、管、片等形状。金属钨具有良好的导电导热性能和延展性，熔点高、化学惰性，并且成本低、易获取，是当前常用的 ETV 金属材料。其中钨丝（tungsten coil, TC）应用最为广泛，可与 AAS、AFS、AES 和 ICP 等串联，易于仪器小型化和便携化，且不像 GF 那样易与样品成分产生难蒸发的碳化物，从而影响测定重现性。如 HOU 等首次将 TC-ETV 直接插入 Ar-H₂ 火焰石英管原子化器中，形成了一种新型、小型化、紧凑的 AFS 进样装置，对 Cd、Pb、Au 和 Ag 等元素的绝对 LOD 分别可以达到 0.02、0.6、2.5、4.4 pg；HOU 等比较了 TC 与不同的检测器串联的检测技术，其中，TC-ETV-AAS 中 Cd 的 LOD 为 10 pg，而

TC-ETV-AFS 中 As、Se、Cr、Sb 和 Pb 的 LOD 分别为 950、320、1400、330 和 160 fg (TC-ETV-AAS、TC-ETV-AFS 的检出能力在 pg 级, 甚至更低); 当与 ICP 串联, 其 LOD 与传统 ICP 检测器接近。为了防止金属材料的氧化, 使用 TC 时常在氩气中补充氢气作为还原性保护气氛, 并有提供自由基源、促进原子化的作用。

石英管 (quartz tube, QT) 是原子光谱中常用的原子化器, 也可用于 ETV, 但受自身材料局限, 耐受温度最高仅有 1 000 °C 左右, 因此主要适用于 Hg、Cd、Pb 等中低温元素。如基于催化热解原理的测汞仪, 一般采用 QT-ETV 来实现样品中 Hg 的快速导入, 可用 AAS 或 AFS 检测, 是目前最为成功的基于 ETV 技术的商品化仪器, 如有研究分别利用 ETV-AFS 与 ETV-AAS 检测土壤中的 Hg, 其 LOD 分别为 0.08、0.5 µg/kg。针对测 Hg 时的基体干扰, 主要采用金汞齐或塞曼扣背景的技术予以消除。此外, LIU 和 MAO 等研制了一体化石英管, 前段 QT-ETV 作为进样系统, 后段 QT 作为气相富集 (gas phase enrichment, GPE) 装置用于预富集 Pb, 实现了食品样品中 Pb 的直接固体进样分析, 方法 LOD 达到 2—3 pg。

5. 其他固体进样技术

此外, XAS、INAA 等仪器可多元素分析, 灵敏度高, 其中 XAS 还可给出元素形态的特征信息。但是, XAS 作为同步辐射大科学装置, 而 INAA 是一种放射性分析技术, 两者都无法用于土壤样品的现场快速检测。

总体来看, 当前土壤重金属的快速检测依然没有相对权威的基础性标准, 部分标准涉及到快速检测, 如 HJ 923-2017《土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法》, 但是农田土壤涉及到的其他重金属, 如砷、镉、铅、铬、镍、铜、锌等, 依然缺乏标准支撑。诸多新型快速检测技术, 如能量色散型 X 射线荧光光谱法 (XRF)、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)、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)、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)、直读发射光谱法、电化学法 (如阳极溶出伏安法), 可以部分或者一定程度实现快速检测。虽然, 上述快速检测技术已经在市场上推广应用了一段时间, 并且获得了诸多使用者的认可, 也一定程度上解决了执法监督、应急处置等快速检测需求。但是, 上述技术整体成熟度还不高, 使用环节还不规范, 更为重要的是当前标准和规范的缺失造成市场上相关分析仪器设备鱼龙混杂, 水平良莠不齐, 使用者无从科学选择, 使用效果无法合理评价, 已经到了急需对快速检测技术进行约束的关键时期。因此, 本项目拟通过制定《农田土壤重金属快速检测方法评价技术规范》农业行业标准, 进一步规范农

田土壤重金属（砷、汞、镉、铅、铬、镍、铜、锌）相关的快速检测技术，对速测产品抽样要求、盲样要求、评价指标和评价程序等进行规定，从而有效保障速测产品和技术可以科学、合理、规范地用于农田土壤重金属监测、评估、防治。

（二）任务来源

农办质[2018]20号《农业部关于下达2018年农业国家、行业标准制定和修订项目任务的通知》第13号。

（三）本标准的工作过程

1. 标准立项（2018年6月）。
2. 开展各种类型仪器条件调研（2020年5月—2021年10月）。
3. 完成标准征求意见稿（2021年11月—2022年10月）
5. 完成标准送审稿（待定）。
6. 审定与报批（待定）。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

（一）标准适用范围的说明

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。

（二）规范性引用文件

文中在术语和定义、测汞仪的使用要求、实验分析方法方面引用了以下标准：

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

（三）术语和定义

我们针对农田土壤重金属快速检测等定义进行了概况和归纳。

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。

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。市场中常见的土壤重金属快速检测产品类型见附录A。

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。

4. 盲样 blind sample

被测试人员对目标待测元素含量未知的样品。

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，可以是中国国家标准或行业标准方法。

（四）标准技术内容

1. 产品抽样要求

要对重金属快速检测方法所涉及到的产品进行评价，必须对产品进行抽样，涉及到抽样的数量、抽样方式以及抽样人员要求等。具体如下：

1.1 产品抽样数量

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，考虑到应该必须有重复性测评，应至少抽查2个产品。

对于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，考虑到可以与之前的测验结果进行对比，因此抽样量减少至少抽查1个产品。

1.2 产品抽样方式

应采取随机抽取产品的方式，考虑到产品不达标时申报人申诉的问题，因此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。

1.3 工作要求

考虑到公平公正的原则，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。

2. 盲样要求

2.1 盲样组成要求

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，这里主要考虑通用性标准要求）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（该数量可以充分消除样品选择所带来的随机误差），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（用于防止被考核者猜到样品情况）。

2.2 盲样选择

考虑到速测产品快筛的特点，以及在执法中检查是否超标的具体工作，盲样的选择主要以 GB 15618 规定的农用地土壤污染风险筛选值最小值为基准，具体的筛选条件见表 2。

表 2 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。

3. 指标评价

3.1 一般性指标

针对仪器产品的市场特点，一般指标主要包括产品移动性、产品包装、中文标签、使用说明书、生产者资质、产品安全性等。具体如下：

(1) 产品移动性

考虑到实验室快速检测和现场快速检测的不同需求，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（可以满足半天的工作需求）；对于可车载产品，应可车载持续供电。

(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。

(3) 中文标签

应该包括产品的基本信息，主要为：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。

(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，应符合如下要求：

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。

(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) 产品安全性

由于很多仪器涉及到危险气体、电路或者危化品等，因此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。

3.2 技术指标

针对元素分析仪器产品，其技术特点主要包括方法检出限与定量限、线性范围、恢复系数、方法精密度、方法正确度、仪器检测时间等。具体如下：

(1) 方法检出限与定量限

方法检出限和定量限是该仪器是否可以检出重金属或者对重金属含量进行定量分析的最基本参数，因此是必不可少的。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。

(2) 线性范围与回归系数

线性是该仪器是否可以准确、稳定检测重金属含量的标定依据，因此是必不可少的。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（主要参考了当前各个国家、行业标准的最低要求，例如：HJ923-2017《土壤和沉积物总汞的测定催化热解-冷原子吸收分光光度法》中规定了 r 不小于0.995）。

(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（在农业行业标准的方法比对工作中，常用6次重复检测作为精密度依据，在此沿用该要求）平行测定值的相对标准偏差（RSD），RSD应满足表3要求，表3的要求主要参考了《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》中精密度和正确度控制的规定。

表 3 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

(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3要求，主要参考了《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》中精密度和正确度控制的规定。

(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，时间要求与术语和定义保持一致。

4. 评价程序

4.1 评价前准备工作

根据前期仪器产品验证和实验室流程测试，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。

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。

4.2 对一般性指标的评价

根据前期仪器产品验证和实验室流程测试,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。

4.3 盲样基质的选择

该标准主要考虑农田土壤质量监管和农产品质量安全监管两大农业行业的需求,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。

4.4 确证性方法的选择

目前,土壤八大重金属元素的检测,都有相应的国家或者行业标准,因此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。

4.5 盲样测试

(1) 样品前处理

考虑到有的产品需要对样品进行压片、提取或者其他前处理郭处,因此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。

(2) 检测过程

考虑到各个仪器操作方面的差异,因此本标准规定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。

(3) 测定结果

考虑到各个仪器操作方面的差异,因此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。

(4) 空白实验

作为一般试验性必不可少的步骤,为排除环境、试剂等因素干扰,应开展空白实验。

4.6 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。

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

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。

4.7 校准曲线的线性评价

考虑到各种仪器产品的差异,本标准规定: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)。但是,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,没有直接的线性方程。

4.8 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， $n=6$ 。

4.9 正确度评价

在有标准物质的情况下，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。

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

式中：RE%——相对误差，单位为百分率（%）；

\bar{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。

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

式中：P%——加标回收率，单位为百分率（%）；

\bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

x_0 ——未加标样品中元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

x_1 ——加标量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

4.10 检测时间评价

根据前期仪器产品验证和实验室流程测试，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）。。

4.11 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。

三、试验验证的分析和预期经济效益

该标准是基于对市场上现有重金属快速检测技术和产品的充分调研和征求意见基础上进行编写的，技术内容基本覆盖了当前重金属快速检测主流技术和部分有前景的技术产品。虽然，上述快速检测技术已经在市场上推广应用了一段时间，并且获得了诸多使用者的认可，也一定程度上解决了执法监督、应急处置等快速检测需求。但是，上述技术整体成熟度还不高，使用环节还不规范，更为重要的是当前标准和规范的缺失造成市场上相关分析仪器设备鱼龙混杂，水平良莠不齐，使用者无从科学选择，使用效果无法合理评价，已经到了急需对快速检测技术进行约束的关键时期。因此，本项目拟通过制定《农田土壤重金属快速检测方法评价技术规范》农业行业标准，进一步规范农田土壤重金属（砷、汞、镉、铅、铬、镍、铜、锌）相关的快速检测技术，对速测产品抽样要求、盲样要求、评价指标和评价程序等进行规定，从而有效保障速测产品和技术可以科学、合理、规范地用于农田土壤重金属监测、评估、防治，将取得良好的社会 and 经济效益。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

当前，涉及到直接进样测汞技术的标准见前言部分，但是一直没有《土壤重金属快速检测方法评价技术规范》相关的国际标准以及中国国家和行业标准。

五、以国际标准为基础的起草情况

不涉及国际标准。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准与其他标准和法律法规无冲突,既适合用于指导农业领域开展自己的土壤重金属快速检测方法评价,也适合作为指导文件用于其他行业涉及土壤重金属的快速检测仪器产品和方法评价,可以极大地推动我国重金属快速检测技术与产品的推广和普及。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

标准制定过程中无重大分歧。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、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

本文件一经发布,建议农业标准化和检验检测部门等针对性地开展《土壤重金属快速检测方法评价技术规范》的宣贯和集中培训,增强实施标准的自觉性,通过标准的实施、监督、评价、改进活动使标准得到有效的运用。

十、其他应当说明的事项

无。