

[ 2 ] 张小玲, 薛庆中, 金 川. 金雀花营养成分分析[J]. 园艺学报, 2004, 31(4): 504-505.

[ 3 ] 徐 新, 巴哈尔古丽·黄尔汗. 哈萨克药志: 1 卷[M]. 北京: 民族出版社, 2009: 21-23.

[ 4 ] 周 刚, 吕庆红. 牡丹皮不同部位有效成分含量测定及指纹图谱化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2070-2074.

[ 5 ] 文 燕, 张 明, 廖志华, 等. 半夏药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2008, 31(4): 32-35.

[ 6 ] 杨申明, 王 波, 王振吉, 等. 金雀花总黄酮提取工艺优化及抗氧化性研究[J]. 浙江农业学报, 2015, 27(2): 278-284.

[ 7 ] 孙 莲, 严寒信, 姑再努尔·阿布力孜. 桑枝中黄酮类的 HPLC 指纹图谱的研究[J]. 新疆医科大学学报, 2014, 37(3): 312-314.

[ 8 ] 潘 涛, 欧阳波, 肖作奇. 高效液相色谱法同时测定产康乐颗粒中 4 种成分含量及指纹图谱[J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35(13): 1191-1195.

[ 9 ] 罗 曼, 周 兰, 申 璀, 等. 银翘解毒丸特征图谱初步研究[J]. 中成药, 2012, 34(11): 2162-2166.

[10] 李宛蓉, 桂双英, 王举涛, 等. 不同产地大血藤药材指纹图谱研究及红景天苷和绿原酸的含量测定[J]. 安徽中医药大学学报, 2014, 33(6): 82-85.

[11] 程煜凤, 王 丹, 李 莉. 金雀花的薄层鉴别及黄酮类化合物的含量测定[J]. 新疆医科大学学报, 2013, 36(8): 1094-1097.

[12] 张 芳, 孙希芳, 张永清, 等. 金银花药材的 HPLC 指纹图谱及绿原酸、木犀草苷含量的同时测定[J]. 四川农业大学学报, 2014, 32(2): 154-159.

[13] 刘 杰, 张 虹, 白红丽, 等. 红河野生金雀花中金属元素含量分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(21): 12861-12862.

[14] 张 妮, 穆淑珍, 王家胜, 等. 金雀花提取物正丁醇沉淀部分化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(3): 121-124.

[15] 李婷婷, 舒志衡, 于 良, 等. 不同产地黄芪 HPLC/DAD 指纹图谱及主要黄酮成分含量测定[J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35(17): 1182-1187.

# 黄连中 10 种重金属元素含量的不确定度评定

张颖婷, 林燕翔, 罗 轶, 谢培德, 陆敏仪  
(广西食品药品检验所, 广西南宁 530021)

**摘要:** **目的** 评定黄连 *Coptis chinensis* Franch. 中 10 种重金属元素含有量的不确定度。**方法** 黄连粉碎后加硝酸和氢氟酸消解, 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定其中 10 种重金属元素的含有量, 评定所得结果的不确定度。**结果** Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Ba、Tl、Pb 的不确定度分别为 0.28、14、0.054、0.20、2.1、0.017、0.10、3.3、0.009 4、0.33 mg/kg, 其质量浓度是不确定度的主要来源。**结论** 黄连标准曲线绘制过程中应选择较大量程的移液器, 并减少稀释步骤, 以提高准确性。  
**关键词:** 黄连; 重金属元素; 不确定度; ICP-MS  
**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-1528(2016)10-2208-08  
**doi:**10.3969/j.issn.1001-1528.2016.10.024

## Uncertainty evaluation of contents of ten heavy metal elements in *Coptis chinensis*

ZHANG Ying-ting, LIN Yan-xiang, LUO Yi, XIE Pei-de, LU Min-yi  
(Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To evaluate the uncertainties of contents of ten heavy metal elements in *Coptis chinensis* Franch. **METHODS** After being grinded, *C. chinensis* was added with nitric acid and hydrofluoric acid for digestion. The contents of ten heavy metal elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), then the uncertainties of obtained results were evaluated. **RESULTS** The uncertainties of Cr,

收稿日期: 2016-01-11  
基金项目: 国家科技重大专项课题 (2014ZX09304307-002)  
作者简介: 张颖婷 (1984—), 女, 主管药师, 从事中药质量分析。Tel: (0771) 5828468, E-mail: zhangyingting2005@126.com

Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Ba, Tl and Pb were 0.28, 14, 0.054, 0.20, 2.1, 0.017, 0.10, 3.3, 0.009 4 and 0.33 mg/kg, respectively, whose concentrations were the main sources of uncertainties. **CONCLUSION** In the drawing of standard curves of *C. chinensis*, larger range of pipette and less dilution steps should be chosen to increase the accuracy.

**KEY WORDS:** *Coptis chinensis* Franch.; heavy metal elements; uncertainties; ICP-MS

电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 法自诞生以来, 以其灵敏度高、检出限低、可测元素多、线性范围宽、可进行同位素分析、应用范围广等优势被公认为是强有力的痕量超痕量无机元素分析技术<sup>[1]</sup>, 其被《中国药典》2010 版一部收录后, 越来越多地应用于中药材中重金属及有毒有害元素的限量检查。由于重金属含有量低, 其测定结果的准确性会受到多种因素的影响, 如样品前处理、标准曲线配制、基质干扰等。因此, 传统误差评定已无法满足实验人员对结果准确性进行优劣评定的需求, 故通过测量不确定度来评定结果就显得势在必行。

测量不确定度是对测量结果可能误差的度量, 也是定量说明测量结果好坏的一个参数<sup>[2]</sup>, 不确定度越小, 测量结果越接近真值。目前, 越来越多的实验室要求在给出测定结果的同时给出合成不确定度。本实验采用《中国药典》2010 版一部附录 XID 方法 (电感耦合等离子质谱), 测定黄连中 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Ba、Tl、Pb 10 种重金属元素的含有量, 并根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[3]</sup>对测量结果进行不确定度评定, 旨在理清不确定度评定的一般步骤, 找出影响测量结果准确性的主要因素, 为提升测量水平提供理论依据和参考, 并对不确定度评定的一些方法进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和药材 Agilent 8800 电感耦合等离子体质谱仪; Millipore Mill-Q 超纯水机; CEM MARS6 微波消解仪; ML204 型电子分析天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

Cr、Co、Ni、Cd、Tl、Pb 等 27 种元素混合标准溶液购自美国 Agilent 公司, 规格 10 μg/mL; Mn (批号 13114, 1 000 μg/mL)、Cu (批号 12105, 1 000 μg/mL)、As (批号 12073, 1 000 μg/mL); Ba (批号 13113, 100 μg/mL) 标准溶液均购自中国计量科学研究院; 柑橘叶标准物质购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所。含 Bi、Ge、In、Li<sup>6</sup>、Sc、Tb、Y 的混合内标溶液 (10 μg/mL), 含 Ce、Co、Li<sup>6</sup>、Mg、Tl、Y 的调谐溶液 (1 μg/L)

均购自美国 Agilent 公司。硝酸为优级纯 (德国 Merck 公司); 水为经纯水机处理的高纯水。

黄连购自玉林药材市场, 经广西食品药品检验所黄清泉中药师鉴定为正品。

1.2 仪器工作条件 射频功率 1 550 W; 采样深度 10 mm; 载气体积流量 1.09 L/min; He 碰撞模式, 体积流量 3.8 mL/min; 积分时间 0.1 ~ 2 s; 扫描类型单杆。测定时选定的同位素为<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>75</sup>As、<sup>114</sup>Cd、<sup>135</sup>Ba、<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb, 其中<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn 以<sup>45</sup>Sc 为内标,<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>75</sup>As 以<sup>72</sup>Ge 为内标,<sup>114</sup>Cd、<sup>135</sup>Ba 以<sup>115</sup>In 为内标,<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb以<sup>209</sup>Bi 为内标。

1.3 溶液制备及测定方法

1.3.1 标准曲线 精密吸取混标溶液适量, 置于 50 mL 或 100 mL 量瓶中, 加硝酸溶液 (2 mL 硝酸加水定容至 100 mL) 配制成分别含 Cr、Co、Ni、Cd、Tl、Pb 0.1、0.5、2、5、10、20、50、100 μg/L 的系列混标溶液。再精密吸取 Mn、Cu、As、Ba 单元素标准溶液适量, 置于 50 mL 或 100 mL量瓶中, 加硝酸溶液配制成分别含 Mn500、1 000、2 000、2 500、5 000 μg/L, As 0.5、1、2、5、10 μg/L, Cu 和 Ba 50、100、200、500、1 000 μg/L 的系列混标溶液。以各元素标准溶液质量浓度为横坐标 (X), 响应值与内标比值为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线, 结果见表 1, 表明各元素线性关系良好。

表 1 各元素线性关系

Tab. 1 Linear relationships of various elements

| 元素                | 线性范围/<br>(μg·L <sup>-1</sup> ) | 线性方程                                      | 相关系数    |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|---------|
| <sup>52</sup> Cr  | 2 ~ 100                        | $Y = 0.072\ 4X + 0.015\ 8$                | 0.999 9 |
| <sup>55</sup> Mn  | 500 ~ 5 000                    | $Y = 0.039\ 7X + 0.005\ 7$                | 0.999 8 |
| <sup>59</sup> Co  | 0.1 ~ 20                       | $Y = 0.163\ 0X + 0.002\ 7$                | 0.999 8 |
| <sup>60</sup> Ni  | 2 ~ 100                        | $Y = 0.041\ 8X + 0.017\ 8$                | 0.999 8 |
| <sup>63</sup> Cu  | 50 ~ 1 000                     | $Y = 0.110\ 9X + 0.705\ 0$                | 0.999 7 |
| <sup>75</sup> As  | 0.5 ~ 10                       | $Y = 0.012\ 4X + 2.434\ 2 \times 10^{-4}$ | 0.999 8 |
| <sup>114</sup> Cd | 0.1 ~ 20                       | $Y = 0.007\ 6X + 1.586\ 0 \times 10^{-5}$ | 0.998 3 |
| <sup>135</sup> Ba | 50 ~ 1 000                     | $Y = 0.001\ 7X + 2.816\ 0 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 |
| <sup>205</sup> Tl | 0.1 ~ 20                       | $Y = 0.021\ 6X + 5.371\ 3 \times 10^{-5}$ | 1.000 0 |
| <sup>208</sup> Pb | 5 ~ 100                        | $Y = 0.031\ 0X + 0.004\ 8$                | 0.999 4 |

1.3.2 供试品溶液及空白溶液 取黄连药材适量, 60 ℃ 下干燥 2 h, 粉碎成粗粉, 精密称取 0.2 g, 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加 8 mL 硝酸溶液和 0.5 mL 氢氟酸, 混匀, 盖上内盖, 旋紧外套, 置微波消解仪中进行消解。采用 Onetouch 模式程序升温, 爬升时间 20 ~ 25 min, 升至 190 ℃ 后保持 20 min; 功率 1 030 ~ 1 800 W。结束后, 待消解罐放冷, 置于赶酸架上, 130 ℃ 下赶酸 2.5 h, 冷却至室温, 用硝酸溶液 (2 mL 硝酸加水定容至 100 mL) 转入 25 mL 量瓶中, 洗涤消解罐 3 ~ 4 次, 稀释至刻度, 摇匀, 即得。同法制备相应的试剂空白。

1.3.3 重复性试验 取黄连药材粗粉 6 份, 每份约 0.2 g, 按“1.3.2”项下方法制备供试品溶液, 测得各元素含量 RSD 分别为 Cr 5.18%、Mn 2.03%、Co 1.74%、Ni 2.27%、Cu 2.83%、As 2.99%、Cd 2.09%、Ba 3.40%、Tl 4.32%、Pb 7.44%, 表明该方法重复性良好。

1.3.4 回收率试验 取黄连药材粗粉 18 份, 每份约 0.2 g, 分为低、中、高加样组, 每组 6 份。低加样组中, 精密加入混标溶液适量, 使低含有量的 Co、As、Cd、Tl 加入量为 0.125 μg; 中加样组中, 精密加入混标溶液适量, 使中含量有量的 Cr、Ni、Pb 加入量为 0.5 μg; 高加样组中, 精密加入 Mn、Cu、Ba 单元素标准溶液适量, 使 Mn 加入量为 50 μg, Cu 和 Ba 加入量为 5 μg。按“1.3.2”项下方法制备供试品溶液, 测定回收率。结果, 各元素加样回收率分别为 Cr 91.98% ~ 97.64%、Mn 89.93% ~ 101.14%、Co 91.44% ~ 99.20%、Ni 93.47% ~ 99.86%、Cu 102.23% ~ 104.46%、As 93.87% ~ 98.88%、Cd 95.60% ~ 100.57%、Ba 94.46% ~ 109.49%、Tl 102.02% ~ 103.98%、Pb 100.39% ~ 104.46%, 符合痕量分析的要求。

1.3.5 随行质控物质 选择有证标准物质柑橘叶作为随行质控物质, 以监控整个实验过程仪器是否处于正常状态。结果, 10 种元素的测定值均落在规定范围内。

## 2 数学模型建立和不确定度来源分析

元素含量计算公式为  $C = \frac{X_0 \times V \times 10^{-6}}{m \times 10^{-3}}$ 。

其中,  $C$  为被测元素含量 (mg/kg),  $X_0$  为元素质量浓度 (ng/mL),  $V$  为样品定容体积 (mL),  $m$  为取样量 (g)。

由数学模型可知, 测定结果的不确定度来源于取样量、定容体积、待测元素质量浓度。由于样品

消解过程复杂, 待测元素不能完全进入溶液中, 加上基质效应的影响, 故还应包括回收率以及多份样品重复性所引入的不确定度。整合后的不确定度来源见图 1。

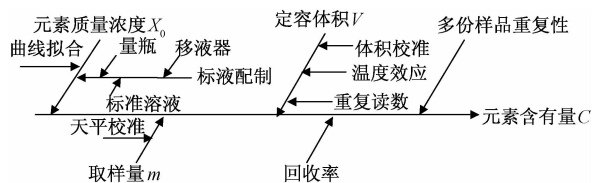


图 1 不确定度来源因果图

Fig. 1 Cause and effect diagram of uncertainty source

## 3 不确定度的分析与计算

3.1 由供试品称重引入的相对标准不确定度 由称量引入的不确定度主要来源于天平校准。天平校准证书规定, 万分之一天平的允许误差为 0.5 mg, 按矩形分布计算,  $k = \sqrt{3}$ , 则天平校准的标准不确定度  $u_m = 0.5 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.289 \text{ mg}$ 。天平称取样品时, 经两次独立称量 (一次去皮, 一次净质量), 按取样 0.2 g 计算, 则由天平称重引入的相对标准

不确定度为  $u_{m, \text{rel}} = \frac{\sqrt{0.289^2 + 0.289^2}}{200} = 0.002\ 041$ 。

3.2 由定容体积引入的相对标准不确定度 样品消解液定容至 25 mL 量瓶中, 其不确定度来自 3 个方面, 即体积校准、温度效应、重复读数。

3.2.1 由体积校准引入的不确定度 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[4]</sup> 规定, 25 mL A 级量瓶容量的允许误差为  $\pm 0.03 \text{ mL}$ , 按矩形分布计算,  $k = \sqrt{3}$ , 则由体积校准引入的标准不确定度为

$u_{25-1} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.017\ 32 \text{ mL}$ 。

3.2.2 由温度效应引入的不确定度 实验环境温度在  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  范围内波动, 按矩形分布计算,  $k = \sqrt{3}$ , 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ , 则由温度效应引入的标准不确定度根据下式计算,  $u_{25-2} = \frac{V \times \Delta T \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \frac{25 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.015\ 16 \text{ mL}$ 。

3.2.3 由重复读数引入的不确定度 将 25 mL 量瓶充满水, 进行 10 次定容和称定质量, 测得 10 次读数的标准偏差为 0.010 02, 即  $u_{25-3} = 0.010\ 02$ 。

3.2.4 合成由定容体积引入的相对标准不确定度 计算公式如下。

$$u_{25, \text{rel}} = \sqrt{u_{25-1, \text{rel}}^2 + u_{25-2, \text{rel}}^2 + u_{25-3, \text{rel}}^2} = \sqrt{\left(\frac{0.017\ 32}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.015\ 16}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.010\ 02}{25}\right)^2} = 0.001\ 004。$$

3.3 由待测元素质量浓度引入的标准不确定度  
待测元素测得浓度引入的不确定度来源于两方面，即标准溶液的配制和标准曲线的拟合。

3.3.1 由标准溶液配制引入的标准不确定度 标液配制引入的不确定度来源于连续稀释过程中由移液器和量瓶带来的不确定度以及标准物质本身的不确定度。

3.3.1.1 稀释过程中由量瓶带来的不确定度 在标准溶液配制中，使用了 10、50、100 mL 量瓶，按“3.2”项下评定方法，3 种规格 A 级量瓶容量的允许误差分别为  $\pm 0.020$ 、 $\pm 0.05$ 、 $\pm 0.10$ ，按矩形分布计算， $k = \sqrt{3}$ ，则由体积校准引入的标准不确定度分别为  $u_{10-1} = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.011\ 55\ \text{mL}$ ；  
 $u_{50-1} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028\ 87\ \text{mL}$ ； $u_{100-1} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.057\ 74\ \text{mL}$ 。

由温度效应引入的标准不确定度按“3.2.2”项下公式计算，分别为  $u_{10-2} = \frac{10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.006\ 062\ \text{mL}$ ； $u_{50-2} = \frac{50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.030\ 31\ \text{mL}$ ； $u_{100-2} = \frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.060\ 62\ \text{mL}$ 。

10、50、100 mL 量瓶分别充满水，进行 10 次定容和称定质量，测得 10 次读数的标准偏差分别为  $u_{10-3} = 0.004\ 583$ 、 $u_{50-3} = 0.015\ 15$ 、 $u_{100-3} = 0.013\ 30$ 。

10、50、100 mL 量瓶的相对标准不确定度分别为

$$u_{10, \text{rel}} = \sqrt{u_{10-1, \text{rel}}^2 + u_{10-2, \text{rel}}^2 + u_{10-3, \text{rel}}^2} = \sqrt{\left(\frac{0.011\ 55}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.006\ 062}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.004\ 583}{10}\right)^2} = 0.001\ 383；$$

$$u_{50, \text{rel}} = \sqrt{u_{50-1, \text{rel}}^2 + u_{50-2, \text{rel}}^2 + u_{50-3, \text{rel}}^2} = \sqrt{\left(\frac{0.028\ 87}{50}\right)^2 + \left(\frac{0.030\ 31}{50}\right)^2 + \left(\frac{0.015\ 15}{50}\right)^2} = 0.000\ 890\ 3；$$

$$u_{100, \text{rel}} = \sqrt{u_{100-1, \text{rel}}^2 + u_{100-2, \text{rel}}^2 + u_{100-3, \text{rel}}^2} = \sqrt{\left(\frac{0.057\ 74}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.060\ 62}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.013\ 30}{100}\right)^2} = 0.000\ 847\ 7。$$

3.3.1.2 稀释过程中由移液器带来的不确定度  
标准曲线绘制时所使用移液器的量程有 0.01、0.05、0.1、0.5、1、2.5、5 mL，移液器检定规程<sup>[5]</sup>规定，其容量允许误差分别为  $\pm 8.0\%$ 、 $\pm 3.0\%$ 、 $\pm 2.0\%$ 、 $\pm 1.0\%$ 、 $\pm 1.0\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.6\%$ ，则由体积校准引入的相对标准不确定度分别为

$$u_{0.01-1, \text{rel}} = \frac{0.08}{\sqrt{3}} = 0.046\ 19；u_{0.05-1, \text{rel}} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.017\ 32；u_{0.1-1, \text{rel}} = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.011\ 55；$$

$$u_{0.5-1, \text{rel}} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 5.774 \times 10^{-3}；u_{1-1, \text{rel}} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 5.774 \times 10^{-3}；$$

$$u_{2.5-1, \text{rel}} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 2.887 \times 10^{-3}；u_{5-1, \text{rel}} = \frac{0.006}{\sqrt{3}} = 3.464 \times 10^{-3}。$$

由温度效应引入的标准不确定度按“3.2.2”项下公式计算，即

$$u_{0.01-2} = \frac{0.01 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 6.062 \times 10^{-6}\ \text{mL}；u_{0.05-2} = \frac{0.05 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 3.031 \times 10^{-5}\ \text{mL}；u_{0.1-2} = \frac{0.1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 6.062 \times 10^{-5}\ \text{mL}；$$

$$u_{0.5-2} = \frac{0.5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 3.031 \times 10^{-4}\ \text{mL}；u_{1-2} = \frac{1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 6.062 \times 10^{-4}\ \text{mL}；$$

$$u_{2.5-2} = \frac{2.5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 1.516 \times 10^{-3}\ \text{mL}；u_{5-2} = \frac{5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 3.031 \times 10^{-3}\ \text{mL}。$$

用上述移液器分别吸取不同体积的水，称定质量 10 次，测得各量程 10 次读数的标准偏差分别为  $u_{0.01-3} = 3.542 \times 10^{-5}$ 、 $u_{0.05-3} = 5.877 \times 10^{-5}$ 、 $u_{0.1-3} = 3.773 \times 10^{-4}$ 、 $u_{0.5-3} = 1.499 \times$

$10^{-3}$ 、 $u_{1-3}=1.888\times10^{-3}$ 、 $u_{2.5-3}=9.707\times10^{-3}$ 、 $u_{5-3}=9.526\times10^{-3}$ 。

合成移液器各量取体积引入的相对标准不确定度分别为

$$u_{0.01,\text{rel}}=\sqrt{u_{0.01-1,\text{rel}}^2+u_{0.01-2,\text{rel}}^2+u_{0.01-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(0.046\ 19)^2+\left(\frac{6.062\times10^{-6}}{0.01}\right)^2+\left(\frac{3.542\times10^{-5}}{0.01}\right)^2}=0.046\ 33\ ;$$

$$u_{0.05,\text{rel}}=\sqrt{u_{0.05-1,\text{rel}}^2+u_{0.05-2,\text{rel}}^2+u_{0.05-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(0.017\ 32)^2+\left(\frac{3.031\times10^{-5}}{0.05}\right)^2+\left(\frac{5.877\times10^{-5}}{0.05}\right)^2}=0.017\ 37\ ;$$

$$u_{0.1,\text{rel}}=\sqrt{u_{0.1-1,\text{rel}}^2+u_{0.1-2,\text{rel}}^2+u_{0.1-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(0.011\ 55)^2+\left(\frac{6.062\times10^{-5}}{0.1}\right)^2+\left(\frac{3.773\times10^{-4}}{0.1}\right)^2}=0.012\ 17\ ;$$

$$u_{0.5,\text{rel}}=\sqrt{u_{0.5-1,\text{rel}}^2+u_{0.5-2,\text{rel}}^2+u_{0.5-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(5.774\times10^{-3})^2+\left(\frac{3.031\times10^{-4}}{0.5}\right)^2+\left(\frac{1.499\times10^{-3}}{0.5}\right)^2}$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Cr,Ni})}=\sqrt{4\times u_{50,\text{rel}}^2+2\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.01,\text{rel}}^2+2\times u_{0.05,\text{rel}}^2+u_{0.1,\text{rel}}^2+2\times u_{0.5,\text{rel}}^2}=0.054\ 66\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Mn})}=\sqrt{u_{10,\text{rel}}^2+u_{50,\text{rel}}^2+4\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.05,\text{rel}}^2+u_{0.1,\text{rel}}^2+2\times u_{1,\text{rel}}^2+u_{2.5,\text{rel}}^2+u_{5,\text{rel}}^2}=0.023\ 87\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Co,Cd,Tl})}=\sqrt{3\times u_{50,\text{rel}}^2+4\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.01,\text{rel}}^2+2\times u_{0.05,\text{rel}}^2+u_{0.1,\text{rel}}^2+u_{0.5,\text{rel}}^2+2\times u_{1,\text{rel}}^2}=0.054\ 96\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Cu})}=\sqrt{u_{10,\text{rel}}^2+u_{50,\text{rel}}^2+4\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.05,\text{rel}}^2+2\times u_{0.1,\text{rel}}^2+u_{0.5,\text{rel}}^2+2\times u_{1,\text{rel}}^2}=0.026\ 85\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{As})}=\sqrt{u_{50,\text{rel}}^2+5\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.05,\text{rel}}^2+3\times u_{0.1,\text{rel}}^2+u_{0.5,\text{rel}}^2+u_{1,\text{rel}}^2}=0.028\ 82\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Ba})}=\sqrt{u_{50,\text{rel}}^2+4\times u_{100,\text{rel}}^2+u_{0.05,\text{rel}}^2+2\times u_{0.1,\text{rel}}^2+u_{0.5,\text{rel}}^2+u_{1,\text{rel}}^2}=0.026\ 11\ ;$$

$$u_{D,\text{rel}(\text{Pb})}=\sqrt{3\times u_{50,\text{rel}}^2+2\times u_{100,\text{rel}}^2+2\times u_{0.05,\text{rel}}^2+u_{0.1,\text{rel}}^2+2\times u_{0.5,\text{rel}}^2}=0.029\ 00\ 。$$

3.3.1.4 标准溶液本身的不确定度 查阅标准溶液证书可知，Cr、Mn、Co、Ni、Cd、Tl、Pb 标准溶液的相对扩展不确定度均为 0.5%，Ba 为 1%，Cu、As 均为 1 μg/mL，包含因子  $k$  均为 2，根据  $U=k\times u$ ，测得各元素标准溶液的相对标准不确定度如下。

$$u_{s,\text{rel}(\text{Cr,Mn,Co,Ni,Cd,Tl,Pb})}=\frac{u_{\text{rel}}}{k}=\frac{0.5\%}{2}=0.002\ 5\ ;$$

$$u_{s,\text{rel}(\text{Ba})}=\frac{u_{\text{rel}}}{k}=\frac{1\%}{2}=0.005\ ;\text{Cu、As 标准溶液质}$$

$$\text{量浓度均为 }1\ 000\ \mu\text{g/mL},\ u_{s,\text{rel}(\text{Cu,As})}=\frac{u_{\text{rel}}}{k\times C}=$$

$$\frac{1}{2\times1\ 000}=0.000\ 5\ 。$$

$$=0.006\ 534\ ;$$

$$u_{1,\text{rel}}=\sqrt{u_{1-1,\text{rel}}^2+u_{1-2,\text{rel}}^2+u_{1-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(5.774\times10^{-3})^2+\left(\frac{6.062\times10^{-4}}{1}\right)^2+\left(\frac{1.888\times10^{-3}}{1}\right)^2}=0.006\ 105\ ;$$

$$u_{2.5,\text{rel}}=\sqrt{u_{2.5-1,\text{rel}}^2+u_{2.5-2,\text{rel}}^2+u_{2.5-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(2.887\times10^{-3})^2+\left(\frac{1.516\times10^{-3}}{2.5}\right)^2+\left(\frac{9.707\times10^{-3}}{2.5}\right)^2}=0.004\ 876\ ;$$

$$u_{5,\text{rel}}=\sqrt{u_{5-1,\text{rel}}^2+u_{5-2,\text{rel}}^2+u_{5-3,\text{rel}}^2}=\sqrt{(3.464\times10^{-3})^2+\left(\frac{3.031\times10^{-3}}{5}\right)^2+\left(\frac{9.526\times10^{-3}}{5}\right)^2}=0.004\ 000\ 。$$

3.3.1.3 合成各元素由稀释过程引入的相对标准不确定度 根据标准曲线配制过程中使用的各种规格移液器和容量瓶次数，合成相对标准不确定度分别为

$$u_{B,\text{rel}(\text{Cr,Ni})}=\sqrt{0.054\ 66^2+0.002\ 5^2}=0.054\ 72\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{Mn})}=\sqrt{0.023\ 87^2+0.002\ 5^2}=0.024\ 00\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{Co,Cd,Tl})}=\sqrt{0.054\ 96^2+0.002\ 5^2}=0.055\ 01\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{Cu})}=\sqrt{0.026\ 85^2+0.000\ 5^2}=0.026\ 85\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{As})}=\sqrt{0.028\ 82^2+0.000\ 5^2}=0.028\ 82\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{Ba})}=\sqrt{0.026\ 11^2+0.005^2}=0.026\ 58\ ;$$

$$u_{B,\text{rel}(\text{Pb})}=\sqrt{0.029\ 00^2+0.002\ 5^2}=0.029\ 11\ 。$$

3.3.2 标准曲线拟合引入的标准不确定度<sup>[6-7]</sup>

计 算 公 式 为

$$u_{L,\text{rel}} = \frac{S_R}{B \times C}$$

果见表 2。式中,  $S_R$  为标准曲线残差标准差;  $B$  为斜率;  $C$  为待测样品平均质量浓度;  $n$  为标准曲线点数;  $p$  为待测样品重复测定次数;  $C_0$  为回归曲线各点质量浓度的平均值;  $C_{0j}$  为回归曲线各点质量浓度;  $A_{aj}$  为各标准溶液实际响应值;  $A_j$  为回归曲线所测理论值。

$$\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(c - c_0)^2}{\sum_{j=1}^n (c_{0j} - c_0)^2}}, \text{ 其 中 } S_R = \sqrt{\frac{\sum (A_{aj} - A_j)^2}{n - 2}}, C_0 = \frac{\sum_{j=1}^n c_{0j}}{n}, A_j = a + bC_{0j}。 \text{ 结}$$

表 2 各元素标准曲线拟合的不确定度

Tab. 2 Uncertainties of standard curves fitting for various elements

| 质量浓度/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Cr        |          | Co        |          | Ni        |          | Cd         |            | Tl           |          |
|----------------------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|------------|------------|--------------|----------|
|                                              | $A_{aj}$  | $A_j$    | $A_{aj}$  | $A_j$    | $A_{aj}$  | $A_j$    | $A_{aj}$   | $A_j$      | $A_{aj}$     | $A_j$    |
| 0. 1                                         | —         | —        | 0. 019 4  | 0. 019 0 | —         | —        | 0. 001 2   | 0. 000 776 | 0. 002 2     | 0. 002 2 |
| 0. 5                                         | —         | —        | 0. 091 8  | 0. 084 2 | —         | —        | 0. 004 2   | 0. 003 816 | 0. 011 1     | 0. 010 9 |
| 2                                            | 0. 172 1  | 0. 160 6 | 0. 346 8  | 0. 328 7 | 0. 103 6  | 0. 101 4 | 0. 023 8   | 0. 015 216 | 0. 042 9     | 0. 043 3 |
| 5                                            | 0. 389 9  | 0. 377 8 | 0. 826 3  | 0. 817 7 | 0. 225 4  | 0. 226 8 | 0. 037 7   | 0. 038 016 | 0. 108 7     | 0. 108 1 |
| 10                                           | 0. 772 9  | 0. 739 8 | 1. 690 8  | 1. 632 7 | 0. 460 8  | 0. 435 8 | 0. 076 6   | 0. 076 016 | 0. 215 7     | 0. 216 1 |
| 20                                           | 1. 460 4  | 1. 463 8 | 3. 228 2  | 3. 262 7 | 0. 870 4  | 0. 853 8 | 0. 150 1   | 0. 152 016 | 0. 431 3     | 0. 432 1 |
| 50                                           | 3. 693 6  | 3. 635 8 | —         | —        | 2. 171 7  | 2. 107 8 | —          | —          | —            | —        |
| 100                                          | 7. 218 4  | 7. 255 8 | —         | —        | 4. 156 7  | 4. 197 8 | —          | —          | —            | —        |
| $S_R$                                        | 0. 039 13 |          | 0. 035 44 |          | 0. 040 86 |          | 0. 004 419 |            | 0. 000 583 1 |          |
| $B$                                          | 0. 072 4  |          | 0. 163 0  |          | 0. 041 8  |          | 0. 007 6   |            | 0. 021 6     |          |
| $n$                                          | 6         |          | 6         |          | 6         |          | 6          |            | 6            |          |
| $p$                                          | 6         |          | 6         |          | 6         |          | 6          |            | 6            |          |
| $C_0$                                        | 31. 17    |          | 6. 267    |          | 31. 17    |          | 6. 267     |            | 6. 267       |          |
| $C$                                          | 19. 375 2 |          | 3. 304 7  |          | 10. 401 7 |          | 4. 876 8   |            | 0. 644 2     |          |
| $u_{L,\text{rel}}$                           | 0. 016 6  |          | 0. 039 7  |          | 0. 058 9  |          | 0. 069 5   |            | 0. 027 8     |          |

| 质量浓度/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Mn         |            | Cu        |          | As         |           | Ba        |          | Pb        |          |
|----------------------------------------------|------------|------------|-----------|----------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                                              | $A_{aj}$   | $A_j$      | $A_{aj}$  | $A_j$    | $A_{aj}$   | $A_j$     | $A_{aj}$  | $A_j$    | $A_{aj}$  | $A_j$    |
| 0. 5                                         | —          | —          | —         | —        | 0. 008 1   | 0. 006 44 | —         | —        | —         | —        |
| 1                                            | —          | —          | —         | —        | 0. 012 6   | 0. 012 64 | —         | —        | —         | —        |
| 2                                            | —          | —          | —         | —        | 0. 024 7   | 0. 025 04 | —         | —        | —         | —        |
| 5                                            | —          | —          | —         | —        | 0. 061 5   | 0. 062 24 | —         | —        | 0. 161 5  | 0. 159 8 |
| 10                                           | —          | —          | —         | —        | 0. 124 9   | 0. 124 24 | —         | —        | 0. 311 5  | 0. 314 8 |
| 20                                           | —          | —          | —         | —        | —          | —         | —         | —        | 0. 590 4  | 0. 624 8 |
| 50                                           | —          | —          | 5. 705    | 6. 25    | —          | —         | 0. 081 1  | 0. 085 3 | 1. 471 2  | 1. 554 8 |
| 100                                          | —          | —          | 11. 653 3 | 11. 795  | —          | —         | 0. 160 9  | 0. 170 3 | 3. 154 1  | 3. 104 8 |
| 200                                          | —          | —          | 24. 222 5 | 22. 885  | —          | —         | 0. 326 6  | 0. 340 3 | —         | —        |
| 500                                          | 18. 969 5  | 19. 855 7  | 57. 632 1 | 56. 155  | —          | —         | 0. 870 9  | 0. 850 3 | —         | —        |
| 1 000                                        | 38. 176 4  | 39. 705 7  | 110. 655  | 111. 605 | —          | —         | 1. 732 7  | 1. 700 3 | —         | —        |
| 2 000                                        | 77. 870 6  | 79. 405 7  | —         | —        | —          | —         | —         | —        | —         | —        |
| 2 500                                        | 101. 386   | 99. 255 7  | —         | —        | —          | —         | —         | —        | —         | —        |
| 5 000                                        | 198. 811   | 198. 505 7 | —         | —        | —          | —         | —         | —        | —         | —        |
| $S_R$                                        | 1. 836     |            | 1. 315    |          | 0. 001 134 |           | 0. 024 27 |          | 0. 059 49 |          |
| $B$                                          | 0. 039 7   |            | 0. 110 9  |          | 0. 012 4   |           | 0. 001 7  |          | 0. 031 0  |          |
| $n$                                          | 5          |            | 5         |          | 5          |           | 5         |          | 5         |          |
| $p$                                          | 6          |            | 6         |          | 6          |           | 6         |          | 6         |          |
| $C_0$                                        | 2 200      |            | 370       |          | 3. 70      |           | 370       |          | 37        |          |
| $C$                                          | 2 073. 952 |            | 137. 412  |          | 1. 154     |           | 380. 661  |          | 12. 183   |          |
| $u_{L,\text{rel}}$                           | 0. 013 5   |            | 0. 058 2  |          | 0. 054 4   |           | 0. 022 7  |          | 0. 108    |          |

3. 3. 3 供试品溶液中待测元素质量浓度  $X_0$  的合成

标准不确定度 将“3. 3. 1. 5”和“3. 3. 2”项下

不确定度进行合成, 得到相对标准不确定度

$$u_{X0,\text{rel}} = \sqrt{u_{B,\text{rel}}^2 + u_{L,\text{rel}}^2}, \text{ 结果见表 3。}$$

表 3 待测元素质量浓度的合成标准不确定度

Tab. 3 Combined standard uncertainties of concentrations of tested elements

| 项目           | Cr      | Mn      | Co      | Ni      | Cu      | As      | Cd      | Ba      | Tl      | Pb      |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $u_{B,rel}$  | 0.054 7 | 0.024 0 | 0.055 0 | 0.054 7 | 0.026 8 | 0.028 8 | 0.055 0 | 0.026 6 | 0.055 0 | 0.029 1 |
| $u_{L,rel}$  | 0.016 6 | 0.013 5 | 0.039 7 | 0.058 9 | 0.058 2 | 0.054 4 | 0.069 5 | 0.022 7 | 0.027 8 | 0.108 0 |
| $u_{X0,rel}$ | 0.057 2 | 0.027 5 | 0.067 8 | 0.080 4 | 0.064 1 | 0.061 6 | 0.088 6 | 0.035 0 | 0.061 6 | 0.112 0 |

3.4 回收率引入的不确定度 在供试品溶液制备过程中, 由于消解不完全、转移损失等原因, 导致样品中待测元素不能完全进入溶液, 故制备过程引入的不确定度用回收率考察。显著性检测<sup>[8]</sup>用于确定平均回收率与最佳估计值 100% 是否有显著性差异, 若有, 则回收率不确定度应计入总不确定度合成中; 若无, 则可忽略不计。检测统计数据  $t$  计

算公式为  $t = \frac{|1 - \overline{\text{Rec}}|}{u_{\overline{\text{Rec}}}}$ , 所得结果与 95% 置信度,  $n - 1$  ( $n = 6$ ) 自由度的双边临界值  $t_{\text{crit}}$  比较, 若  $t \geq t_{\text{crit}}$ , 则  $\overline{\text{Rec}}$  与 1 有显著性差异。式中,  $\overline{\text{Rec}}$  为 6 份回收率的平均值,  $u_{\overline{\text{Rec}}}$  为回收率平均值的标准不确定度, 按  $u_{\overline{\text{Rec}}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$  计算, 结果见表 4。

表 4 回收率的不确定度

Tab. 4 Uncertainties of recoveries

| 元素                              | Cr      | Mn      | Co      | Ni      | Cu      | As      | Cd      | Ba      | Tl      | Pb      |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\overline{\text{Rec}}/\%$      | 93.67   | 96.41   | 95.75   | 96.37   | 103.30  | 96.51   | 97.84   | 101.10  | 102.82  | 102.76  |
| $u_{\overline{\text{Rec}}}$     | 0.009 4 | 0.019 2 | 0.012 1 | 0.008 8 | 0.003 9 | 0.008 6 | 0.007 7 | 0.023 3 | 0.003 0 | 0.006 5 |
| $t$                             | 6.73    | 1.87    | 3.51    | 4.12    | 8.46    | 4.06    | 2.81    | 0.47    | 9.40    | 4.25    |
| $t_{\text{crit}}$               | 2.57    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| $u_{\overline{\text{Rec}},rel}$ | 0.010 0 | —       | 0.012 6 | 0.009 1 | 0.003 8 | 0.008 9 | 0.007 9 | —       | 0.002 9 | 0.006 3 |

3.5 多份样品重复测定引入的不确定度<sup>[9]</sup> “1.3.3” 项下结果按公式  $u_{\text{rep},rel} = \frac{S}{c \times \sqrt{n}}$  计算相对

标准不确定度, 式中  $n = 6$ ,  $C$  为待测元素平均含有量 (mg/kg), 结果见表 5。

表 5 重复性的不确定度

Tab. 5 Uncertainties of reproducibilities

| 元素                   | Cr      | Mn      | Co      | Ni      | Cu      | As      | Cd      | Ba      | Tl      | Pb      |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $u_{\text{rep},rel}$ | 0.021 1 | 0.008 3 | 0.007 2 | 0.009 3 | 0.011 6 | 0.012 0 | 0.008 5 | 0.013 9 | 0.012 0 | 0.030 4 |

3.6 供试品溶液中各元素含有量的合成标准不确定度 “3.1” ~ “3.5” 项下各不确定度分量计算结果的汇总见表 6。供试品溶液中各元素含有量的合成标准不确定度按公式  $u_{c,rel} =$

$\sqrt{u_{m,rel}^2 + u_{25,rel}^2 + u_{X0,rel}^2 + u_{\overline{\text{Rec}},rel}^2 + u_{\text{rep},rel}^2}$  计算, 式中  $u_c = C \times u_{c,rel}$ 。置信概率为 95% 时, 取包含因子  $k = 2$ , 扩展不确定度  $U = 2 \times u_c$ , 结果见表 7。

表 6 各元素的相对标准不确定度

Tab. 6 Relative standard uncertainties of various elements

| 来源   | 项目                              | Cr        | Mn        | Co        | Ni        | Cu        |
|------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 取样   | $u_{m,rel}$                     | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 |
| 定容   | $u_{25,rel}$                    | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 |
| 测得浓度 | $u_{X0,rel}$                    | 0.057 2   | 0.027 5   | 0.067 8   | 0.080 4   | 0.064 1   |
| 回收率  | $u_{\overline{\text{Rec}},rel}$ | 0.010 0   | —         | 0.012 6   | 0.009 1   | 0.003 8   |
| 重复性  | $u_{\text{rep},rel}$            | 0.021 1   | 0.008 3   | 0.007 2   | 0.009 3   | 0.011 6   |
| 来源   | 项目                              | As        | Cd        | Ba        | Tl        | Pb        |
| 取样   | $u_{m,rel}$                     | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 | 0.002 041 |
| 定容   | $u_{25,rel}$                    | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 | 0.001 004 |
| 测得浓度 | $u_{X0,rel}$                    | 0.061 6   | 0.088 6   | 0.035 0   | 0.061 6   | 0.112     |
| 回收率  | $u_{\overline{\text{Rec}},rel}$ | 0.008 9   | 0.007 9   | —         | 0.002 9   | 0.006 3   |
| 重复性  | $u_{\text{rep},rel}$            | 0.012 0   | 0.008 5   | 0.013 9   | 0.012 0   | 0.030 4   |

表 7 各元素的扩展不确定度  
Tab. 7 Expanded uncertainties of various elements

| 项目                       | Cr      | Mn      | Co      | Ni      | Cu      | As      | Cd      | Ba      | Tl      | Pb    |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| $u_{c,rel}$              | 0.061 8 | 0.028 8 | 0.069 4 | 0.081 5 | 0.065 3 | 0.063 4 | 0.089 4 | 0.037 7 | 0.062 9 | 0.116 |
| $C/(mg \cdot kg^{-1})$   | 2.284   | 237.9   | 0.388 0 | 1.227   | 16.17   | 0.133 1 | 0.563 4 | 43.51   | 0.075 2 | 1.433 |
| $u_c/(mg \cdot kg^{-1})$ | 0.141   | 6.85    | 0.026 9 | 0.100   | 1.056   | 0.008 4 | 0.050 4 | 1.64    | 0.004 7 | 0.166 |
| $U/(mg \cdot kg^{-1})$   | 0.28    | 14      | 0.054   | 0.20    | 2.1     | 0.017   | 0.10    | 3.3     | 0.009 4 | 0.33  |

3.7 测定结果 ICP-MS 法测定黄连中 10 种重金属元素含有量 ( $n = 6$ ) 分别为 Cr ( $2.28 \pm 0.28$ )mg/kg、Mn ( $238 \pm 14$ )mg/kg、Co ( $0.388 \pm 0.054$ ) mg/kg、Ni ( $1.23 \pm 0.20$ ) mg/kg、Cu ( $16.2 \pm 2.1$ ) mg/kg、As ( $0.133 \pm 0.017$ ) mg/kg、Cd ( $0.56 \pm 0.10$ )mg/kg、Ba ( $43.5 \pm 3.3$ )mg/kg、Tl ( $0.075\ 2 \pm 0.009\ 4$ ) mg/kg、Pb ( $1.43 \pm 0.33$ )mg/kg。

4 讨论

不确定度评定的关键是数学模型的建立以及不确定度来源的分析和选择。当影响因素众多并存在层层嵌套时，列出因果图（图 1）有利于理清各个因素之间的从属关系，避免最后合成标准不确定度时漏算或重复计算。

从各不确定度分量汇总表来看，结果的不确定度主要来自于待测元素测得质量浓度  $X_0$ 。而其又来自标准曲线配制的不确定度和拟合的不确定度。在标准曲线配制中，当选用移液器的较小量程时，由于其容量允许误差大，引入的不确定度也大，导致最后合成的不确定度分量较高，故在配制过程中应尽量选择较大量程，并减少稀释步骤，以提高系列标准溶液的准确度。标准曲线拟合结果表明，当其各点质量浓度的平均值与待测元素质量浓度越接近时，引入的不确定度越小，故若对测量结果的准确性有较高要求，则应选取标准曲线上合适的点，以减少引入的不确定度。

文献 [10] 报道，回收率引入的不确定度参照 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》中的“5.8”节进行计算，由于该版本技术规范已过期，

故本实验参照 CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》81 页中的偏差研究进行评定。根据  $t$  检验的结果，决定是否将回收率引入的不确定度算

入总不确定度合成中，当需考虑时，根据  $u = \frac{S}{\sqrt{n}}$

计算，但该方法可能使回收率引入的不确定度偏小，因为当回收率标准偏差  $S$  较小时，该值也将随之降低。另外，这只反映了回收率数据彼此的离散程度，并未反映其与最佳估计值 100% 之间的差距，所以对回收率引入的不确定度的估算还需作进一步探讨。

参考文献：

[ 1 ] 李 冰，杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京：地质出版社，2005：1.  
[ 2 ] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京：中国计量出版社，2012：1.  
[ 3 ] JJF 1059.1-2012，测量不确定度评定与表示[S].  
[ 4 ] JJF 196-2006，常用玻璃量器检定规程[S].  
[ 5 ] JJF 646-2006，移液器检定规程[S].  
[ 6 ] 陈 佳，乔 菲，金红宇，等. ICP-MS 法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定[J]. 药物分析杂志，2013，3(12)：2176-2182.  
[ 7 ] 王欣美，王 柯，季 申. ICP-MS 法测定中药中铜、砷、镉、汞、铅含量的不确定度评定[J]. 齐鲁药事，2012，31(3)：136-140.  
[ 8 ] CNAS-GL06，化学分析中不确定度的评估指南[S].  
[ 9 ] 郑巧玲. ICP 元素分析的不确定度评定探讨[J]. 化工管理，2015(2)：99.  
[10] 袁利杰，郑子栋，宋汉敏，等. ICP-MS 测定斑蝥中砷、铅、镉、汞含量不确定度的研究[J]. 中国现代应用药学，2014，31(11)：1383-1387.