

定,也符合原国家标准限值,故保留期限值;细菌内毒素检查法通过预实验结果得知,榄香烯注射液对厦门市鲎试剂实验厂有限公司的鲎试剂的干扰反应较大,对湛江安度斯生物有限公司和福州新北生化工业有限公司的鲎试剂无干扰浓度均为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。进行正式试验发现,样品稀释至2.5, 1.25, 0.312 5, $0.16\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 均对湛江安度斯生物有限公司鲎试剂存在干扰现象。因此不宜进行细菌内毒素检查,仍推荐使用热原检查法。

本品溶血与凝聚试验,原液给药未见溶血和凝聚反应,该浓度高于临床使用剂量,表明该浓度可行。

本品现行标准“国家食品药品监督管理局标准 YBH03322011”检查项下没有收载异常毒性,本研究增加了该检查项。结果 LD_{50} 为 $116.53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与临床剂量比 <20 ,采用 LD_{50} 下限的 $1/4(31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 为异常毒性检查限值。该仅为临床最大用药量的1.8倍,由于药物不良反应较大,安全范围较窄。考虑本品为抗肿瘤药物,本身存在一定的不良反应,临床使用时应严格控制用药剂量。

本研究发现本品1, 0.5及 $0.25\text{ mL}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个剂量均引起动物强烈的降压反应,无法建立降压物质检查标准。可能是该药对静脉内壁刺激作用有

关,不一定是由降压物质导致,提示临床应用时应注意滴注速度。

本品过敏反应检查,通过预实验发现给药后动物产生较强刺激反应,高浓度引起动物死亡,现使用 $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的供试品溶液,动物出现刺激性反应后症状消失,未发现动物死亡,致敏和激发剂量小于该途径的急性毒性反应剂量。因此使用该剂量起草标准。

REFERENCES

- [1] TAN G X H, N S K, XIE T. Status and progress of basic researches of elemene injection for anti-tumor [J]. Chin Clin Oncol(临床肿瘤学杂志), 2010, 15(3): 266-273.
- [2] WU Z B, MA S L. Progress of study on anti-tumor effect of elemene [J]. Chin Arch Tradit Chin Med(中华中医药学刊), 2011, 29(10): 2255-2257.
- [3] Ch.P(2010)Vol II (中国药典 2010 年版. 二部) [S]. 2010: Appendix 85-88, 93-214.
- [4] National Food and Drug Administration. The Guiding Principles of Drug(药物研究技术指导原则) [M]. Beijing: Chinese Medicine and Technology Press, 2005: 221.
- [5] ZHAN G J T. Modern Experimental Methods in Pharmacology(现代药理实验方法) [M]. Beijing: Beijing Medical University and Peking Union Medical College Press, 1998: 1818-1820.
- [6] WAN G W J. Newly reported adverse drug reactions induced by elemene injection [J]. J Pract Oncol(实用肿瘤杂志), 2013, 28(4): 388-390.

收稿日期: 2014-01-02

ICP-MS 测定斑蝥中砷、铅、镉、汞含量不确定度的研究

袁利杰, 郑子栋, 宋汉敏, 郭毅(河南省食品药品检验所, 郑州 450003)

摘要:目的 建立 ICP-MS 测定斑蝥中砷、铅、镉、汞含量不确定度的方法。方法 采用 ICP-MS 测定斑蝥中砷、铅、镉、汞含量,依据 JF1059-1999 确定不确定度的各个分量并合成测量不确定度。结果 斑蝥中砷、铅、镉、汞的含量分别为 (0.51 ± 0.03) , (0.24 ± 0.02) , (0.029 ± 0.002) , $(0.046\pm 0.005)\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。样品的消化、仪器的状态、曲线的拟合是斑蝥中常见有害元素含量分析的测量不确定度的主要因素。结论 选择合适的消解方法,确定仪器的状态,保证溶液的基体匹配是保证测量结果准确性的关键步骤。

关键词:斑蝥;重金属;电感耦合等离子体质谱;不确定度

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2014)11-1383-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2014.11.022

Evaluation of Uncertainty for Determination of As, Pb, Cd, Hg in Mylabris by ICP-MS

YUAN Lijie, ZHENG Zhidong, SONG Hanmin, GUO Yi(Henan Institute for Food and Drug Control, Zhengzhou 450003, China)

作者简介: 袁利杰,女,硕士,主管药师

Tel: 18625569057

E-mail: yuanlij@126.com

ABSTRACT: OBJECTIVE To develop an evaluation method of the uncertainty of As, Pb, Cd, Hg in Mylabris by ICP-MS and find out the influencing factors of uncertainty. **METHODS** To determine the content of As, Pb, Cd and Hg in Mylabris by ICP-MS. The measurement uncertainty was confirmed according to JF1059-1999, and then the uncertainty was combined. **RESULTS** The amounts of As, Pb, Cd and Hg in Mylabris were (0.51 ± 0.03) , (0.24 ± 0.02) , (0.029 ± 0.002) and $(0.046 \pm 0.005) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The mainly influencing factors of uncertainty were the sample preparation, curve fitting and the state of the apparatus. **CONCLUSION** In order to get accurate and reliable results, the optional digestion method, optimization of the instrumental conditions and solutions matching should be chosen. The evaluation of uncertainty provided references for the accurate extent of analysis results.

KEY WORDS: Mylabris; heavy metal; ICP-MS; uncertainty

斑蝥为芫青科昆虫, 辛, 热, 有大毒, 归肝、胃、肾经^[1], 主要用于癥瘕、经闭、顽癣、痈疽不溃、恶疮死肌等病症的治疗。重金属元素是中药材质量的重要控制指标, 斑蝥作为广泛应用的中药材, 在其生长环境、人工饲养、加工炮制等过程中都可能受到重金属污染。中国药典 2010 年版一部标准在附录项下规定了部分重金属的测定方法, 包括原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 但对斑蝥品种未规定重金属元素的检查项目。测量不确定度^[2]是指表征合理地赋予被测量值的分散性, 是与测量结果相关联的参数。不确定度采用统计学的方法定量给出测量的分散性及可信区间, 是一个完整的定量分析结果的重要组成部分, 可用于评估定量方法的可靠性和测量结果的可信程度。ICP-MS 作为检测中药材中重金属的主要手段之一, 对其不确定度的评估也随之发展起来^[3-5], 但未见测定斑蝥中重金属含量的不确定度研究。现根据试验过程的数学模型, 分析不确定度的来源, 对不确定度分量进行计算, 并计算出铅、砷、镉、汞检测结果的合成不确定度及扩展不确定度。

1 仪器与试剂

XSeries2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司); CEM Mars xp 微波消解仪(美国 CEM 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)单元素标准溶液(TraceCERT, $1\,000\,\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); 混合内标溶液(美国 Agilent 公司, $1\,000\,\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); 标准工作液临用时用 5%硝酸逐级稀释; 斑蝥样品购于郑州中药材批发市场, 由河南省食品药品检验所副主任药师雷留成鉴定; 硝酸(分析纯); 超纯水。

2 方法

2.1 仪器工作参数及分析方法

优化的仪器工作参数: 正向功率 $1\,000\,\text{W}$, 采样深度 150 , 辅助气流量 $0.8\,\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器流量

$0.97\,\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 冷却气流量 $13.0\,\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 数据采集模式为跳峰, 测定点数/峰为 3。

测定采用标准曲线法, 同位素选择分别为: ^{75}As , ^{208}Pb , ^{114}Cd , ^{202}Hg , 并分别以 ^{72}Ge , ^{115}In , ^{209}Bi 作为内标。测定砷元素时, 为了消除 ArCl 的干扰, 采用 CCT 技术^[6], 用氢气与氦气的混合气体(93%氢气, 7%氦气)作为碰撞气体, 流量为 $7.0\,\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 测定镉元素, 由于试验中所用的国家标准物质(柑橘叶)含有锡元素, 所以笔者选择 ^{114}Cd 进行测定, 并加入了仪器自带的干扰方程($^{114}\text{Cd}^* = ^{114}\text{Cd} - 0.027\,07 \times ^{118}\text{Sn}$)消除锡元素的干扰; 在汞元素的测定中, 为避免低浓度汞在管路中的吸附, 加入 $500\,\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的金作为汞的解吸剂^[7]。

2.2 样品的制备

取斑蝥样品粉末约 $0.3\,\text{g}$, 置于聚四氟乙烯内管中, 加入 $7\,\text{mL}$ 浓硝酸和 $1\,\text{mL}$ 过氧化氢(30%), 进行微波消解。消解完全后, $130\,^{\circ}\text{C}$ 赶酸, 待消解液冷却至室温后, 将消解液转入 $25\,\text{mL}$ 样品瓶中, 用 5%硝酸稀释至刻度。

2.3 标准溶液样品的制备

精密量取砷、铅、镉、汞标准溶液适量, 用 5%硝酸稀释成砷、铅浓度分别为 0.5 , 1 , 2 , 4 , $10\,\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列标准溶液, 镉浓度为 0.1 , 0.2 , 0.4 , $1\,\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列标准溶液, 汞浓度为 0.2 , 1 , 2 , $4\,\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列标准溶液。取锗、铟、铋的内标标准溶液适量, 用 5%硝酸稀释成浓度为 $10\,\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的内标溶液, 内标在线加入。

3 测量结果及不确定度评定

3.1 数学模型及不确定度的来源

$$C_s = X_0 \times \frac{V}{W} \times 10^{-3}$$

其中: C_s 为供试品中各元素的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), X_0 为由标准曲线计算得到的供试品溶液中各元素的浓度($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$); V 为供试品溶液的体积(mL), W 为供试品重量(g)。

从测定方法和数学模型分析不确定度的主要来源包括：样品称重、样品消化、溶液制备、工作曲线拟合、测量重复性。

3.2 样品称量引入的不确定度 $u_{m,rel}$

主要来源于天平称量误差引入的不确定度 $u_{m(1),rel}$ 和称量的重复性引入的不确定度 $u_{m(2),rel}$ 。

① $u_{m(1),rel}$ 一般由天平校准证书显示给出允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ ，按矩形分布计算，则

$$u_{m(1),rel} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mg};$$

② $u_{m(2),rel}$ 由天平通过 10 次重复测量，计算得出的标准偏差为 0.5 mg ，按矩形分布计算，则 $u_{m(2),rel} = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg}$ ；供试

品取样为 0.3 g ，则合成由称量引入的相对标准不

$$u_{m,rel} = \frac{\sqrt{u_{m(1),rel}^2 + u_{m(2),rel}^2}}{m} = 9.83 \times 10^{-3}。$$

3.3 样品消化引入的不确定度 $u_{R,rel}$

由于样品消化、转移以及赶酸过程中导致各种元素损失或污染，本试验测得的砷、铅、镉、汞的加标回收率为 $95.6\% \sim 103.5\%$ ， $96.6\% \sim 105.7\%$ ， $92.6\% \sim 104.2\%$ ， $86.5\% \sim 94.5\%$ ，依据 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》，样品消化引入的不确定度通过回收率按照下式计算：

$$u_{R,rel} = \sqrt{\frac{(b_+ + b_-)^2}{12}} \quad (\text{回收率} > 100\% \text{ 时为 } b_+ = \text{回收率}$$

-100% ，回收率 $< 100\%$ 时为 $b_- = 100\% - \text{回收率}$)，结果见表 1。

表 1 样品消化引入的不确定度

Tab. 1 The uncertainty caused by sample digestion

项目	砷	铅	镉	汞
$b_+/\%$	3.5	5.7	4.2	5.5
$b_-/\%$	4.4	3.4	7.4	13.5
$u_{R,rel}$	0.022 8	0.026 3	0.033 5	0.054 8

3.4 溶液制备引入的不确定度 $u_{B,rel}$

3.4.1 标准溶液引入的不确定度 $u_{b,rel}$ 根据标准物质证书，砷、铅、镉、汞的含量均为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，不确定度均为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，包含因子 $k=2$ ，则相对标准不确定度为： $u_{b,rel}(\text{As,Pb,Cd,Hg}) = \frac{2}{1000 \times 2} = 1.0 \times 10^{-3}$ 。

3.4.2 溶液稀释引入的不确定度 $u_{D,rel}$

①引入的校准不确定度 $u_{V(1),rel}$ ，JJG196-2006

《常用玻璃量器检定规程》规定， 20°C 时 250，200，100，50，25，20 mL 的 A 级量瓶和 1 mL、100 μL 移液器的允许误差分别为 ± 0.15 ， ± 0.15 ， ± 0.10 ， ± 0.05 ， ± 0.03 ， $\pm 0.03 \text{ mL}$ 和 ± 1 ， $\pm 0.1 \mu\text{L}$ 。

假设为矩形分布，用公式 $u_{V(1),rel} = \frac{k}{\sqrt{3}}$ 计算，引入

的校准不确定度分别为 0.087，0.087，0.058，0.029，0.017，0.017，0.000 58，0.000 058 mL。

②引入的温度不确定度 $u_{V(2),rel}$ ，实验中环境温度在 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 范围内变动，水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (可忽略)，假设为矩形分布，由温度差异引入的不确定度用公式 $u_{V(2),rel} = \frac{V \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$

计算，250，200，100，50，25 mL 的量瓶和 1 mL，100 μL 移液器因温度差异引入的不确定度分别为 0.091，0.073，0.036，0.018，0.009，0.007，0.000 36，0.000 036 mL。

③引入的体积重复性不确定度 $u_{V(3),rel}$ ，分别对 250，200，100，50，25，20 mL 的量瓶和 1 mL，100 μL 移液器加水进行 10 次定容称量，得到标准偏差分别为 0.005，0.008，0.011，0.025，0.046，0.051，0.001 8，0.000 2 mL，即引入的不确定度 $u_{V(3),rel}$ 分别为 0.005，0.008，0.011，0.025，0.046，0.051，0.001 8，0.000 2 mL。

④合并以上各不确定度分量，用公式 $u_{V,rel} = \frac{\sqrt{u_{V(1),rel}^2 + u_{V(2),rel}^2 + u_{V(3),rel}^2}}{V}$ 计算，由 250，

200，100，50，25，20 mL 的量瓶和 1 mL，100 μL 移液器引入的相对不确定度 $u_{V,rel}$ 分别为 5.0×10^{-4} ， 5.7×10^{-4} ， 6.9×10^{-4} ， 8.5×10^{-4} ， 2.0×10^{-3} ， 2.7×10^{-4} ， 1.9×10^{-3} ， 2.1×10^{-3} 。

⑤稀释过程引入的不确定度 $u_{D,rel}$ ，砷标准溶液系列浓度稀释过程中，100 mL 量瓶使用 3 次，20，50，200 mL 量瓶和 1 mL 移液器各使用 1 次，100 μL 移液器使用 5 次；铅标准溶液系列浓度稀释过程中，100 mL 量瓶使用 3 次，50 mL 量瓶和 1 mL 移液器使用 2 次，25 mL 量瓶使用 1 次，100 μL 移液器使用 4 次；镉标准溶液稀释过程中，250 mL 量瓶使用 2 次，200，50 mL 量瓶使用 1 次，100 μL 移液器使用 5 次；汞标准溶液稀释过程中，250，

25 mL 量瓶使用 2 次, 200, 50 mL 量瓶使用 1 次, 100 μ L 移液器使用 8 次, 样品溶液稀释过程中

25 mL 量瓶使用 1 次。所以砷, 铅, 镉, 汞稀释引入的相对标准不确定度:

$$u_{D,rel(As)} = \sqrt{3 \times u_{100,rel}^2 + u_{200,rel}^2 + u_{50,rel}^2 + u_{20,rel}^2 + u_{25,rel}^2 + u_{L(1),rel}^2 + 5 \times u_{L(0.1),rel}^2} = 4.0 \times 10^{-5}$$

$$u_{D,rel(Pb)} = \sqrt{3 \times u_{100,rel}^2 + 2 \times u_{50,rel}^2 + 2 \times u_{25,rel}^2 + 2 \times u_{L(1),rel}^2 + 4 \times u_{L(0.1),rel}^2} = 3.6 \times 10^{-5}$$

$$u_{D,rel(Cd)} = \sqrt{2 \times u_{250,rel}^2 + u_{200,rel}^2 + u_{50,rel}^2 + u_{20,rel}^2 + u_{25,rel}^2 + 2 \times u_{L(1),rel}^2 + 5 \times u_{L(0.1),rel}^2} = 4.3 \times 10^{-5}$$

$$u_{D,rel(Hg)} = \sqrt{2 \times u_{250,rel}^2 + u_{200,rel}^2 + u_{50,rel}^2 + 3 \times u_{25,rel}^2 + 8 \times u_{L(0.1),rel}^2} = 4.9 \times 10^{-5}$$

3.4.3 合成溶液制备引入的相对标准不确定度

根据公式 $u_{B,rel} = \sqrt{u_{b,rel}^2 + u_{D,rel}^2}$, 计算所得砷, 铅, 镉, 汞 4 种元素溶液制备引入的相对标准不确定度均为 1.0×10^{-3} 。

3.5 拟合标准曲线引入的不确定度 $u_{c,rel}$

砷, 铅, 镉, 汞的标准曲线方程与相关系数分别为: $Y=2\ 250.00C+23.27$, $r=1.000\ 0$; $Y=96\ 033.04C+9\ 089.32$, $r=0.999\ 6$; $Y=16\ 358.49C+54.11$, $r=1.000\ 0$; $Y=7\ 316.86C+300.71$, $r=1.000\ 0$; 其中 Y 代表响应值, C 代表浓度, r 为相关系数。根据《化学分析中不确定度的评估指南》, 由标准曲线拟合引入的标准不确定度由下式计算(结果见表 2):

$$u_{c,rel} = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{oi} - \bar{C})^2}} \quad (\text{其中}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - Y_{\text{理论值}}]^2}{n-2}})$$

其中 b 为曲线斜率, S_R 为标准曲线的剩余标准差, n 为标准曲线的点数, p 为待测样品的重复测定次数($p=6$), C_0 为样品平均质量浓度($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), $\bar{C}$ 为标准溶液平均浓度($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), C_{oi} 为各标准溶液浓度值, 结果见表 2。

3.6 结果的重复性引入的不确定度 $u_{p,rel}$

对同一份样品溶液进行 10 次重复性测定, 计算其平均值 $\bar{C}$ 和标准偏差 S 。按照 A 类不确定度评定, 各元素由重复性引入的相对标准不确定度

$$u_{p,rel} = \frac{S}{\bar{C} \times \sqrt{10}}, \text{ 结果见表 3。}$$

表 2 标准曲线拟合引入的不确定度

Tab. 2 The uncertainty caused by standard curve fitting

项目	砷			铅			镉			汞		
	浓度 C	Y 真实值	Y 理论值	浓度 C	Y 真实值	Y 理论值	浓度 C	Y 真实值	Y 理论值	浓度 C	Y 真实值	Y 理论值
	0.5	1 185	1 148	0.2	28 527	28 296	0.1	1 654	1 689	0.2	1 785	1 764
	1	2 284	2 273	1	105 018	105 122	0.2	3 328	3 323	1	7 592	7 618
	2	4 537	4 523	2	203 847	201 155	0.4	6 626	6 592	2	14 838	14 934
	5	11 267	11 273	4	393 735	393 221	1.0	16 386	16 399	4	29 607	29 568
	10	22 519	22 523	10	968 998	969 420	/	/	/	/	/	/
$\bar{C}/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	3.7			3.44			0.425			1.8		
$C_0/\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.526			0.624			0.183			0.283		
SR	23.91			1 607.23			35.56			77.22		
b	2 250			96 033.04			16 358.49			7 316.86		
$u_{c,rel}$	0.007 1			0.011 77			0.001 6			0.008 8		

表 3 结果重复性引入的不确定度

Tab. 3 The uncertainty caused by repeatability

项目	砷	铅	镉	汞
$\bar{C}$	1.584	0.610	0.189	0.277
S	0.066	0.075	0.014	0.011
$u_{p,rel}$	0.013	0.039	0.023	0.012

3.7 合成所有的不确定度

根据以上评定, 将以上六项不确定度用方和根法合成, 得总不确定度 $u_{rel}(C_s)$, $u(C_s)=u_{rel}(C_s) \times C_s$, 假设置信概率为 0.95 时, 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度按公式 $U=k \times u(C_s)$ 计算, 结果见表 4。

表 4 不确定度评定结果

Tab. 4 The result of uncertainty measurement

项 目	砷	铅	镉	汞
称量 $u_{m,rel}$	0.000 983	0.000 983	0.000 983	0.000 983
样品消化 $u_{R,rel}$	0.022 8	0.026 3	0.033 5	0.054 8
溶液制备 $u_{B,rel}$	0.001	0.001	0.001	0.001
标准曲线 $u_{C,rel}$	0.007 1	0.011 77	0.001 6	0.008 8
重复测定 $u_{p,rel}$	0.013	0.039	0.023	0.012
合并六项不确定度 $u_{rel}(C_s)$	0.027	0.049	0.041	0.057
含量结果 $C_s/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.51	0.24	0.029	0.046
$u(C_s)/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.014	0.012	0.0012	0.0026
扩展不确定度 $U/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.028	0.024	0.002	0.005
样品结果 $C/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.51 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.029 ± 0.002	0.046 ± 0.005

4 讨论

以砷元素为例，ICP-MS 法测定斑螫中砷元素含量的不确定度分量对合成标准不确定度的贡献见图 1。

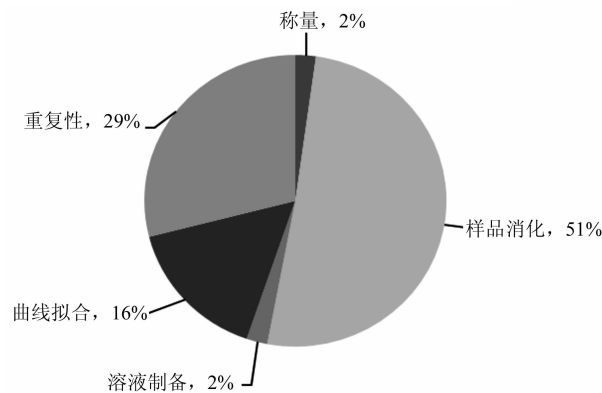


图 1 不确定度来源分析图

Fig. 1 Analysis on uncertainty of each component of source

由图 1 可见，样品消化过程引起的不确定度最大，其次是仪器的重复性。样品的消化在整个试验过程中至关重要，选择合适的消解程序及赶酸条件等操作可提高测定的准确性；仪器的重复性不确定度来源于测量仪器的性能和精度，在实际工作中，需对仪器进行核查和维护，对 ICP-MS 来说，试验前用调谐液进行仪器的校正，保证仪器处在最佳工作状态，是保证试验结果准确可靠的基础；标准曲线拟合引入的不确定度对最终不确定度结果贡献也较大，在试验中要尽量保证样

品溶液和标准溶液的基体匹配。当然，操作者也要不断提高自身素质，才能满足分析科学发展的需要。

REFERENCES

[1] Ch.P(2010)Vol I (中国药典 2010 年版. 一部)[S]. 2010: 311.

[2] LI S A, SHI C Y, LIU F, et al. Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement(测量不确定度评定与表示. JJF 1059-1999) [S]. Bureau of Quality and Technology Supervision of the People's Republic of China, 1999.

[3] WEI X H, WEI Y J, CHEN Y X, et al. The evaluation of the uncertainty of quantitative determination of copper in high purity indium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Inorganic Anal Chem(中国无机分析化学), 2011, 1(2): 50-53.

[4] WU Y, CHEN Y P, LIN Y P, et al. Uncertainty estimation in process of copper and manganese determination in mineral water by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Guangdong Trace Elem Scie(广东微量元素科学), 2012, 19(12): 17-23.

[5] LIU D, CHEN C, WANG Q, et al. The evaluation of the uncertainty of quantitative determination of plumbum in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Sci Surv(环境科学导刊), 2010, 29(6): 95-98.

[6] CHEN H M, CHEN D Y, JING M, et al. ICP-MS with octopole reaction system applied to isotopic analysis of iron in human fecal samples [J]. J Hygiene Res(卫生研究), 2005, 34(5): 603-606.

[7] ALLIBONE J, FATEMIAN E, WALKER P J. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent [J]. J Anal Atom Spectrom, 1999(14): 235-239.

收稿日期: 2014-01-16