



# 土壤金属元素测量结果的不确定性与其关键影响因素

林健辉<sup>1,2,3</sup>, 卢嘉慧<sup>1,2,3</sup>, 梁诗捷<sup>1,2,3</sup>, 吴欣颖<sup>1,2,3</sup>, 杨旭楠<sup>1,2,3</sup>, 戴文举<sup>4</sup>,  
叶芳<sup>4,✉</sup>, 曾国驱<sup>1,2,3</sup>

1. 广东省科学院微生物研究所 (广东省微生物分析检测中心), 广州 510070; 2. 华南应用微生物国家重点实验室, 广州 510070; 3. 广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广州 510070; 4. 广东省农业环境与耕地质量保护中心 (广东省农业农村投资项目中心), 广州 510500

**摘要** 土壤检测是第三次全国土壤普查数据的核心来源, 而由于测量误差的存在, 导致测量结果具有不确定性, 并影响结果的可靠性。为提高检测结果的质量水平, 选取普查中的总铬、全锰、全铜、全锌、全镍、全钼、总镉和总铅指标开展不确定度评定, 研究影响不确定度大小的关键因素。结果表明, 土壤金属元素测量的关键不确定度分量来源于消解液的质量浓度  $\rho$  和测量重复性  $R$ 。减小  $\rho$  引入的不确定度可通过设置合理的标准曲线线性范围, 使  $\rho$  尽可能接近曲线最高点; 使用相关系数  $r$  值高的标准曲线; 使用更多的质量浓度点建立标准曲线和增加仪器信号采集次数等方法。减小  $R$  引入的不确定度可通过提高测量精密度的方法。通过优化, 土壤总镉的不确定度范围由  $(0.365 \pm 0.126) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ) 降低至  $(0.365 \pm 0.030) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ), 对于  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的筛选值, 不确定度的减小使土壤总镉在进行合格评价时得到更准确可靠的结果。该研究结果阐明了影响土壤金属元素测量的关键不确定度分量, 为实验室有效控制土壤金属元素的测量不确定度, 减小检测结果的分散性, 提高检测结果的质量水平提供了理论参考。

**关键词** 土壤金属元素; 关键不确定度分量; 标准曲线校正; 测量重复性; 合格评价

第三次全国土壤普查 (以下简称“三普”) 是继第二次全国土壤普查 43 年后对我国土壤的又一次全面体检, 对全面掌握我国土壤资源情况, 真实准确掌握土壤质量基础状况, 确保国家粮食安全具有重大意义<sup>[1-2]</sup>。土壤检测作为三普数据的核心来源, 是成果编制的重要基础, 是“全面体检”的重要保障<sup>[3-4]</sup>。然而, 测量由于误差的存在, 使得测量结果具有不确定性。1963 年, 测量不确定度的概念被提出, 用于说明测量结果的不确定性<sup>[5]</sup>, 其不关注“真值”的未知性, 而是通过定义一个量值区间来表达量值不完整的信息<sup>[6]</sup>。测量不确定度用于评估定量方法和检测结果的可靠性, 是国际社会推荐使用的评价测量活动的重要质量指标<sup>[7-9]</sup>。测量结果的可靠性很大程度上取决于其不确定度的大小, 不确定度越小, 说明测量水平越高, 测量结果的使用价值越大<sup>[10]</sup>。为确保三普数据的准确可靠, 有必要针对三普的测试指标开展不确定度评定, 分析不确定度的关键组成和来源, 明确土壤检测的关键点, 减小土壤检测结果的不确定性, 提高三普数据的质量水平。

目前, 有关不确定度的研究论文主要基于不同的检测方法和检测项目开展不确定度评定, 以土壤检测为例, 如波长色散 X 射线荧光法测定土壤砷的不确定度评定<sup>[11]</sup>; 电感耦合等离子体质谱法测定土壤金属元素的不确定度评定<sup>[12]</sup>; 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤全钾的不确定度评定<sup>[13]</sup> 等。然而, 该类研究主要集中在如何对既定的测试流程开展不确定度评定; 对于如何应用不确定度作为分析工具, 指导优化样品检测, 提高检测结果的质量水平, 却鲜有文献报道。

本研究从三普指标中占比最高的土壤微量元素和重金属入手, 对 ICP-MS 法测定土壤总铬、全锰、全铜、全锌、全镍、全钼、总镉和总铅开展不确定度评定, 通过分析各指标的关键不确定度分量及其内在规

收稿日期: 2024-06-03; 录用日期: 2024-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF1301203); “十四五”广东省农业科技创新九大主攻方向“揭榜挂帅”项目 (2023SDZG09)

第一作者: 林健辉 (1984—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为农业环境保护、污染物监测, [linjh@gddcm.cn](mailto:linjh@gddcm.cn) ✉通信作者: 叶芳 (1987—), 女, 硕士, 高级农艺师, 研究方向为农业环境保护、耕地质量提升, [305424258@qq.com](mailto:305424258@qq.com)

律, 研究影响不确定度大小的关键因素, 并据此指导检测方法的优化, 以期更好的控制不确定度的大小, 减小实验结果的分散性, 提高检测结果的质量水平, 如图1所示。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器

电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7800 型, 安捷伦科技 (中国) 有限公司); 万分位分析天平 (MS205DU 型, 瑞士梅特勒-托利多公司), 微波消解仪 (Mars 6 型, 美国 CEM 公司)。

### 1.2 实验材料

1) 标准品。多元素标准溶液 GNM-M2310367-2013, 其中锰  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 铬、镍、铜、锌和铅为  $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 钼和镉为  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 内标溶液 GNM-M062478-2013, 包含铍、锗、铟、镱、铯、钐和铷, 质量浓度为  $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 试剂。硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 为电子纯; 过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 和氢氟酸 ( $\text{HF}$ ) 为优级纯。

### 1.3 实验方法

土壤总铬、全锰、全铜、全锌、全镍、全钼、总镉和总铅的测定依据《第三次全国土壤普查技术规程规范》(修订版)<sup>[14]</sup>中规定的方法, 采用 ICP-MS 法进行检测。称取过  $0.149 \text{ mm}$  孔径尼龙筛的风干土壤样品  $0.1 \text{ g}$  (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ) 于微波消解管中, 用少量水润湿并加入  $4 \text{ mL}$  浓硝酸、 $1 \text{ mL}$  浓盐酸、 $1 \text{ mL}$  氢氟酸及  $1 \text{ mL}$  过氧化氢后, 进行微波消解, 消解后的样品于  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  赶酸, 至内容物尽干, 最后用纯水转移样品并定容至  $50 \text{ mL}$ , 待测。

### 1.4 分析方法

1) 仪器工作。射频发生器功率:  $1550 \text{ W}$ ; 雾化室: 石英同心雾化器; 雾化室温度:  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 雾化气: 氩气, 流量为  $1.09 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 碰撞气: 氦气, 流量为  $4.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 采样深度  $8.0 \text{ mm}$ , 信号的采集次数 3 次。

2) 标准工作液。使用 2% 硝酸配制标准系列工作液, 其中锰的质量浓度分别为  $0$ 、 $100$ 、 $200$ 、 $400$ 、 $600$ 、 $800$ 、 $1000$ 、 $1500$ 、 $2000$ 、 $5000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 铬、镍、铜、锌和铅的质量浓度分别为  $0$ 、 $10$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80$ 、 $100$ 、 $150$ 、 $200$ 、 $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 钼和镉的质量浓度分别为  $0$ 、 $1$ 、 $2$ 、 $4$ 、 $6$ 、 $8$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 样品测定。将质量浓度为  $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的内标溶液通过蠕动泵在线加入, 先测定系列标准工作液建立标准曲线, 再测定样品消解液。

## 2 不确定度评定

### 2.1 建立数学模型及不确定度来源分析

土壤金属元素含量按式 (1) 计算。

$$w = \frac{\rho \times V}{m \times w_{\text{dm}}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中:  $w$  为土壤金属元素的质量分数,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $\rho$  为试样中待测元素的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为消解后样品定容体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  为称取土壤的质量,  $\text{g}$ ;  $w_{\text{dm}}$  为土壤干物质的质量分数, 按式 (2) 计算, %。

$$w_{\text{dm}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $w_{\text{dm}}$  为土壤干物质的质量分数, %;  $m_0$  为带盖容器的质量,  $\text{g}$ ;  $m_1$  为带盖容器及风干土壤的总质量,  $\text{g}$ ;  $m_2$  为带盖容器及烘干土壤的总质量,  $\text{g}$ 。

根据实验方法与数学模型, 土壤金属元素测量的主要不确定度来源详见表 1。对土壤进行平行双样测

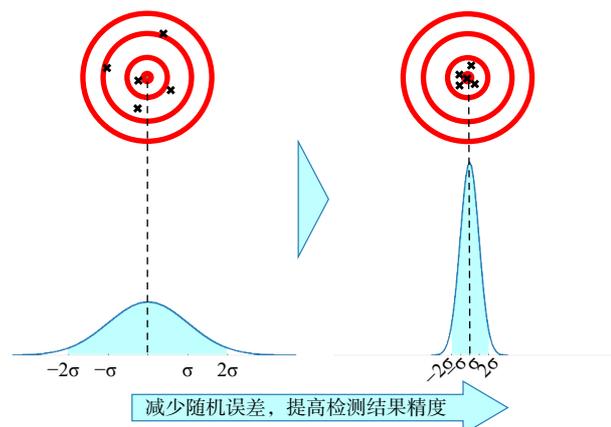


图1 减小不确定度以提高土壤金属元素检测结果的质量水平

Fig. 1 Reduce uncertainty to improve the quality of soil metal elements test

定, 其中二级分量  $w_A$  代表平行 A 样的测定结果, 其由标准曲线校正的质量浓度  $\rho_A$ 、消解液定容体积  $V$ 、称取样品质量  $m_A$  和土壤干物质  $w_{dm}$  的 4 项三级不确定度分量合成得到; 平行 B 样  $w_B$  与平行 A 样  $w_A$  类似。一级分量平均值  $\bar{w}$  由二级分量  $w_A$  和  $w_B$  合成得到, 其与另外两个一级分量测量重复性  $R$  和结果值修约 RND 合成后, 得到土壤金属元素  $w$  的合成不确定度。

## 2.2 量化不确定度分量

1) 质量浓度  $\rho_A/\rho_B$ 。  $\rho_A$  的不确定度来源于标准曲线校正。标准曲线使用线性最小二乘法拟合, 最小二乘法拟合的前提是假定横坐标值 (质量浓度  $\rho$ ) 的不确定度远小于纵坐标值 (仪器响应) 的不确定度, 即标准系列工作液的不确定度足够小以致可以忽略<sup>[15-16]</sup>。  $\rho_A$  的相对标准不确定度 (用  $u_{rel}$  表示) 见式 (3), 其中  $b$  为标准曲线的斜率;  $m$  为样品测试时的仪器信号采集次数,  $m=3$ ;  $n$  为标准曲线的质量浓度点数与仪器信号采集次数的乘积,  $n=10 \times 3=30$ ;  $s$  为标准曲线的残余标准差。  $u_{rel}(\rho_B)$  的计算参考  $u_{rel}(\rho_A)$ 。

$$u_{rel}(\rho_A) = \frac{s}{\rho_A b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3)$$

2) 定容体积  $V$ 。  $V$  的相对标准不确定度见式 (4), 其中  $a(V)$  为定容使用的容量瓶的允差, 取值参考《玻璃量具校准规程》(JJG 196—2006)<sup>[17]</sup>;  $\alpha$  为水体积膨胀系数, 取  $\alpha=2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\Delta t$  为实验室环境温度的变化幅度, 取  $\Delta t=\pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

$$u_{rel}(V) = \frac{\sqrt{\left(\frac{a(V)}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha \times V \times \Delta t}{\sqrt{3}}\right)^2}}{V} \quad (4)$$

3) 称量质量  $m_A/m_B$ 。  $m_A$  的相对标准不确定度见式 (5), 其中  $a(m)$  为天平允差, 对万分之一天平,  $a(m)=0.5 \text{ mg}$ 。  $u_{rel}(m_B)$  的计算参考  $u_{rel}(m_A)$ 。

$$u_{rel}(m_A) = \frac{\sqrt{2}a(m)}{\sqrt{3}m_A} \quad (5)$$

4) 土壤干物质  $w_{dm}$ 。  $w_{dm}$  的相对标准不确定度见式 (6), 对万分之一天平,  $a(m)=0.5 \text{ mg}$ 。

$$u_{rel}(w_{dm}) = \sqrt{\frac{u^2(m_2) + u^2(m_0)}{(m_2 - m_0)^2} + \frac{u^2(m_1) + u^2(m_0)}{(m_1 - m_0)^2}} = \sqrt{\frac{4a^2(m)}{3(m_2 - m_0)^2} + \frac{4a^2(m)}{3(m_1 - m_0)^2}} \quad (6)$$

5) 测量重复性  $R$ 。  $R$  的相对标准不确定度见式 (7), 采用极差法计算, 对于平行双样测定, 极差系数  $C=1.13$ <sup>[18]</sup>。

$$u_{rel}(R) = \frac{u(R)}{\bar{w}} = \frac{|w_A - w_B|}{\bar{w} \times C \times \sqrt{2}} = \frac{|w_A - w_B|}{1.13 \times \sqrt{2} \times \bar{w}} \quad (7)$$

6) 结果值修约 RND。 RND 的相对标准不确定度详见式 (8), 其中  $a$  为结果值保留位数的修约间隔误差区间的半宽。

表 1 土壤金属元素不确定度分量的拆解

Table 1 Deconstruction of uncertainty components for soil metal elements

合成不确定度	一级不确定度分量	二级不确定度分量	三级不确定度分量
土壤金属元素 $w$	平均值 $\bar{w}$	平行 $w_A$	标准曲线校正的质量浓度 $\rho_A$
			消解液定容体积 $V$
			称取样品质量 $m_A$
			土壤干物质 $w_{dm}$
土壤金属元素 $w$	平均值 $\bar{w}$	平行 $w_B$	标准曲线校正的质量浓度 $\rho_B$
			消解液定容体积 $V$
			称取样品质量 $m_B$
			土壤干物质 $w_{dm}$
	测量重复性 $R$	—	—
	结果值修约 RND	—	—

$$u_{\text{rel}}(\text{RND}) = \frac{a}{\sqrt{3}\bar{w}} \quad (8)$$

### 2.3 不确定度分量的合成

1) 二级分量平行 A 样的不确定度合成。平行 A 样的标准不确定度 (用  $u$  表示) 由  $\rho_A$ 、 $V$ 、 $m_A$ 、 $w_{\text{dm}}$  的相对标准不确定度合成得到, 见式 (9)。平行 B 样不确定度合成同平行 A 样。

$$u(w_A) = u_{\text{rel}}(w_A) \times w_A = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_A) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(w_{\text{dm}})} \times w_A \quad (9)$$

2) 一级分量平均值  $\bar{w}$  的不确定度合成。平均值  $\bar{w}$  的相对标准不确定度由  $w_A$  和  $w_B$  的标准不确定度合成得到, 见式 (10)。

$$u_{\text{rel}}(\bar{w}) = \frac{u(\bar{w})}{\bar{w}} = \sqrt{\frac{u^2(w_A) + u^2(w_B)}{2\bar{w}^2}} \quad (10)$$

3) 土壤金属元素  $w$  合成不确定度。土壤金属元素  $w$  的相对合成标准不确定度 (用  $u_{\text{crel}}$  表示) 由平均值  $\bar{w}$ 、测量重复性  $R$  和结果值修约 RND 的相对标准不确定度合成得到, 见式 (11)。

$$u_{\text{crel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{w}) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(\text{RND})} \quad (11)$$

根据  $w$  的相对合成标准不确定度  $u_{\text{crel}}(w)$ , 可计算  $w$  的合成标准不确定度  $u_c(w)$  和扩展不确定度  $U(w)$ , 见式 (12) 和式 (13), 其中扩展不确定度  $U(w)$  中的  $k=2$ , 提供大约 95% 的置信概率。

$$u_c(w) = \bar{w} \times u_{\text{crel}}(w) \quad (12)$$

$$U(w) = k \times u_c(w) = 2 \times u_c(w) \quad (13)$$

对实际测试的土壤样品开展不确定度评定, 不确定度计算过程中主要的数据列于表 2 中。

## 3 结果与讨论

### 3.1 土壤金属元素测定中的关键不确定度分量

根据式 (9) 和式 (10), 将  $w_A$ 、 $w_B$  和  $\bar{w}$  的计算式代入式 (11), 可得到式 (14) 如下。

$$u_{\text{crel}}^2(w) = \frac{w_A^2}{2\bar{w}^2} \left[ u_{\text{rel}}^2(\rho_A) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(w_{\text{dm}}) \right] + \frac{w_B^2}{2\bar{w}^2} \left[ u_{\text{rel}}^2(\rho_B) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(m_B) + u_{\text{rel}}^2(w_{\text{dm}}) \right] + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(\text{RND}) \quad (14)$$

根据式 (14),  $u_{\text{crel}}^2(w)$  由 10 项不确定度分量组成, 包括 8 项三级分量  $\rho_{A/B}$ 、 $V$ 、 $m_{A/B}$  和  $w_{\text{dm}}$ , 2 项一级分量  $R$  和 RND, 将 10 项不确定度分量进行归一化处理<sup>[19]</sup> 并参考表 1 不确定度分量的拆解方法作图, 如图 2 所示。图 2 展示了不同金属元素测量中, 各项不确定度分量的占比情况, 可见不同金属元素不确定度分量的占比情况并不一致, 但主要的不确定度分量均集中在质量浓度  $\rho$  和测量重复性  $R$  这 2 项。

比较各指标合成相对标准不确定度  $u_{\text{crel}}(w)$  及其不确定度分量  $u_{\text{crel}}^2$  的组成, 如图 3 所示。从图 3(a) 可见, 各金属元素的合成相对标准不确定度大小不一, 其中总镉最大, 全锰最小, 分析其中不确定度分量的组成情况, 如图 3(b), 可见总镉和全锰合成相对标准不确定度的差异, 主要体现在不确定度分量  $\rho$  和  $R$  的差异上,  $\rho$  和  $R$  越大, 导致不确定度越大, 因此  $\rho$  和  $R$  是影响不确定度大小的关键分量。其他的不确定度分量如称样量  $m$ , 与称量天平的精度和称样量的大小有关, 从图 3(b) 中可见, 各金属元素中不确定度分量  $m$  的大小不变, 当合成不确定度较小时, 会导致其在合成不确定度中的占比提高 (如图 2(b) 和图 2(e)), 反之则占比降低, 但由于其不确定度较小 (本例中计算得到的  $u_{\text{crel}}(m)$  以百分数计仅约 0.4%), 其对合成不确定度的影响十分有限。

### 3.2 质量浓度 $\rho$ 不确定度的影响因素

待测元素质量浓度  $\rho$  的不确定度来源于标准曲线的校正, 根据标准曲线的线性范围, 计算不同质量浓度下的标准不确定度及相对标准不确定度, 并作图, 如图 4 所示。图 4 以总铬为例, 随着质量浓度的增加, 铬的标准不确定度  $u(\rho)$  随着质量浓度的升高, 呈先下降再升高的趋势,  $u(\rho)$  在 100~200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  间最低; 而相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho)$  则随着质量浓度的升高而不断降低, 在质量浓度最高点时最低。根据式 (9),  $w_A$  的不确定度由  $u_{\text{rel}}(\rho_A)$  合成得到, 因此当质量浓度值越接近标准曲线最高点,  $u_{\text{rel}}(\rho)$  越低, 此时合成得到的

表 2 土壤金属元素不确定度计算过程中的主要数据  
Table 2 Main data in the process of calculating the uncertainty of soil metal elements

金属元素	平行	$u_{rel}(\rho)$	$u_{rel}(V)$	$u_{rel}(m)$	$u_{rel}(w_{dm})$	$u_{rel}(w)$	$u(w)/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$u(w)/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$u_{rel}(R)$	$u_{rel}(RND)$	$\bar{w}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$u_{rel}(w)$	$u_c(w)/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$U(w)/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
总铬	A	$1.154\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$1.221\times 10^{-2}$	1.029	1.03	$1.23\times 10^{-2}$	$1.75\times 10^{-3}$	$3.43\times 10^{-4}$	$1.24\times 10^{-2}$	1.0	2.0
	B	$1.162\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$1.230\times 10^{-2}$	1.034							
全锰	A	$6.044\times 10^{-3}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$7.245\times 10^{-3}$	6.458	6.47	$7.27\times 10^{-3}$	$1.57\times 10^{-3}$	$3.24\times 10^{-4}$	$7.44\times 10^{-3}$	7	14
	B	$6.086\times 10^{-3}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$7.290\times 10^{-3}$	6.482							
全镍	A	$2.955\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$2.982\times 10^{-2}$	1.250	1.25	$3.00\times 10^{-2}$	$4.44\times 10^{-3}$	$6.91\times 10^{-4}$	$3.03\times 10^{-2}$	1.3	2.6
	B	$2.991\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$3.017\times 10^{-2}$	1.256							
全铜	A	$3.393\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$3.416\times 10^{-2}$	1.292	1.30	$3.44\times 10^{-2}$	$5.56\times 10^{-3}$	$7.67\times 10^{-4}$	$3.49\times 10^{-2}$	1.3	2.6
	B	$3.440\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$3.464\times 10^{-2}$	1.299							
全锌	A	$6.062\times 10^{-3}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$7.260\times 10^{-3}$	0.7649	0.766	$7.29\times 10^{-3}$	$4.64\times 10^{-3}$	$2.75\times 10^{-3}$	$9.07\times 10^{-3}$	1	2
	B	$6.130\times 10^{-3}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$7.327\times 10^{-3}$	0.7662							
全钼	A	$4.603\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$4.620\times 10^{-2}$	$5.457\times 10^{-2}$	$5.47\times 10^{-2}$	$4.61\times 10^{-2}$	$6.31\times 10^{-3}$	$2.43\times 10^{-3}$	$4.66\times 10^{-2}$	0.06	0.12
	B	$4.579\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$4.596\times 10^{-2}$	$5.484\times 10^{-2}$							
总镉	A	0.172 8	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	0.172 8	$6.260\times 10^{-2}$	$6.28\times 10^{-2}$	0.172	$7.90\times 10^{-3}$	$7.92\times 10^{-4}$	0.172	0.063	0.126
	B	0.171 4	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	0.171 5	$6.290\times 10^{-2}$							
总铅	A	$2.417\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.918\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$2.450\times 10^{-2}$	0.639 1	0.641	$2.39\times 10^{-2}$	$3.30\times 10^{-2}$	$1.08\times 10^{-3}$	$4.08\times 10^{-2}$	1.1	2.2
	B	$2.303\times 10^{-2}$	$5.468\times 10^{-4}$	$3.937\times 10^{-3}$	$5.572\times 10^{-4}$	$2.337\times 10^{-2}$	0.642 7							

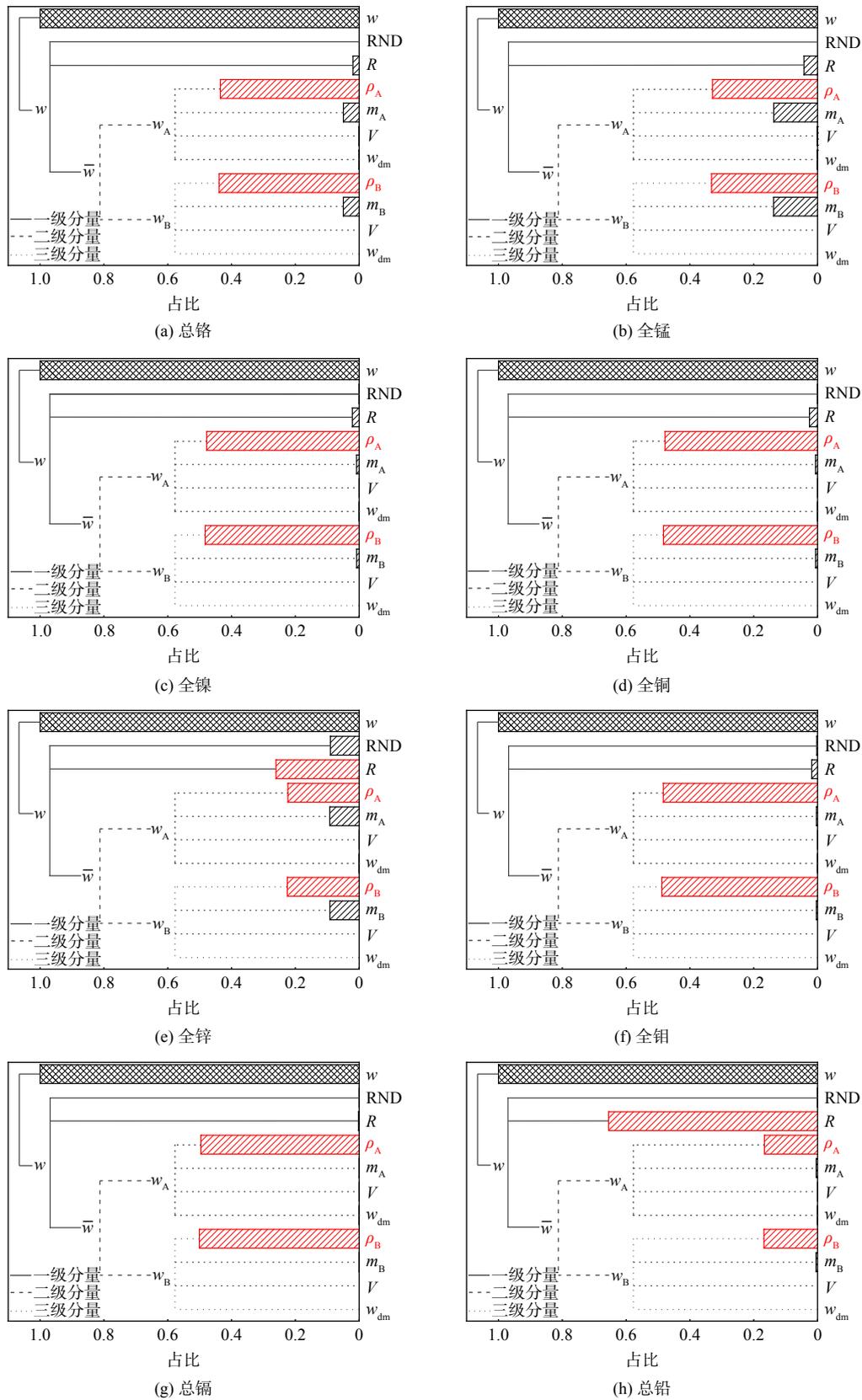


图2 土壤不同金属元素不确定度分量的拆解及其占比

Fig. 2 Deconstruction of uncertainty components and their percentages of different metal elements in soil

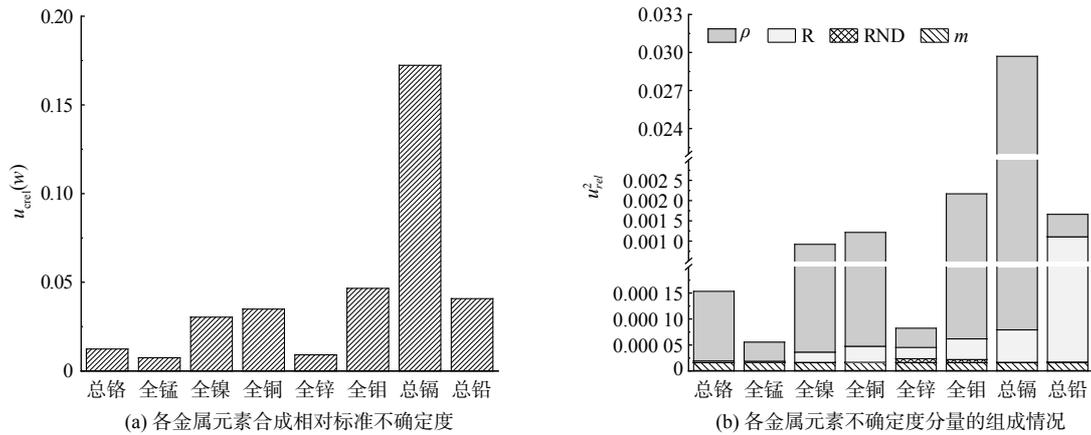


图 3 土壤不同金属元素合成相对标准不确定度及其不确定度分量

Fig. 3 Combined relative standard uncertainties and their uncertainty components of different metal elements in soil

$u_{rel}(w)$  越低。对于标准曲线校正，目前普遍认为在曲线中间点附近的质量浓度最准确，也有文献建议尽量使待测元素的质量浓度位于标准曲线的中间位置<sup>[20-21]</sup>。从标准不确定度  $u(\rho)$  的角度来说，这是一个正确的判断，而从减小检测结果不确定度的角度出发，由于  $w$  并非由  $u(\rho)$  而是由  $u_{rel}(\rho)$  合成得到，因此应尽量使待测元素的质量浓度位于标准曲线的最高点附近，而非中间点附近。

图 5 展示了不同金属元素间  $u_{rel}(\rho)$  的关系，在相同比值 (待测元素的质量浓度与标准曲线最高点的比值) 下， $u_{rel}(\rho)$  从大到小排列为全铜 > 全镍 > 总铬 > 总铅 > 总锌 > 总镉 > 全钼 > 全锰，结合标准曲线的  $r$  值可知， $u_{rel}(\rho)$  与  $r$  值成反比关系， $r$  值越接近 1， $u_{rel}(\rho)$  越低。 $r$  为相关系数， $r$  越接近 1，代表因变量和自变量的相关性越好，因此通过标准曲线计算得到的结果的不确定度也越小。

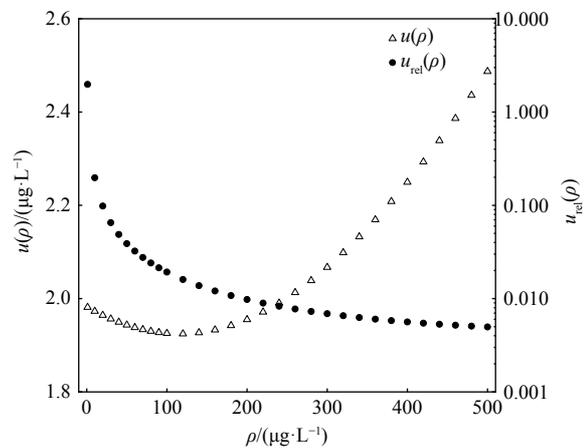


图 4 总铬在不同质量浓度下的标准不确定度与相对标准不确定度

Fig. 4 Standard uncertainties and relative standard uncertainties of total chromium at different mass concentrations

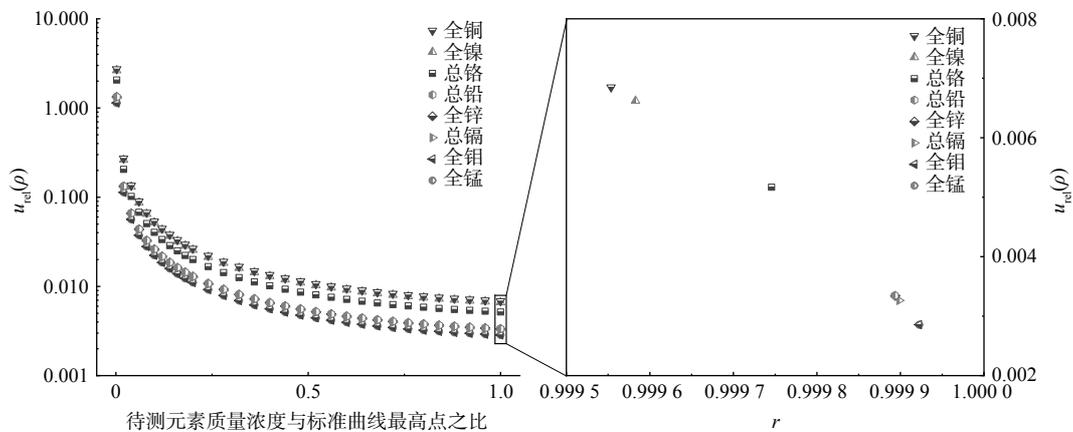


图 5 土壤不同金属元素的相对标准不确定度

Fig. 5 Relative standard uncertainties of different metal elements in soil

此外,根据式(3), $n$ 与 $u_{\text{rel}}(\rho)$ 成反比, $n$ 为标准曲线的质量浓度点数与仪器信号采集次数的乘积,即增加标准曲线的点数或增加仪器信号采集次数,可以降低 $u_{\text{rel}}(\rho)$ 。图6以总铬为例,展示了不同 $n$ 值下的相对标准不确定度,可见 $n$ 越大, $u_{\text{rel}}(\rho)$ 越小。

综上,要控制减小待测元素质量浓度 $\rho$ 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho)$ ,在测试的过程中应关注以下3点。

- 1) 合理设置标准曲线最高点,使消解液的待测金属元素浓度尽可能接近最高点。
- 2) 标准曲线的相关系数 $r$ 尽可能接近1。
- 3) 使用更多的质量浓度点建立标准曲线,以及增加仪器信号采集次数。

### 3.3 测量重复性 $R$ 不确定度的影响因素

测量重复性的不确定度依据式(7)计算,对于平行双样,一般使用相对偏差(RD)计算精密度,结合式(7),可通过RD计算 $u_{\text{rel}}(R)$ ,如式(15)所示。

$$u_{\text{rel}}(R) = \frac{|w_A - w_B|}{1.13 \times \sqrt{2} \times \bar{w}} = \frac{\sqrt{2} \times \frac{|w_A - w_B|}{2\bar{w}}}{1.13} = \frac{\sqrt{2}RD}{1.13} \quad (15)$$

可见,相对偏差越大, $u_{\text{rel}}(R)$ 越大。根据式(15),相对偏差每增大1%,相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$ 增大1.25%,当相对偏差达到8%时, $u_{\text{rel}}(R)$ 达到10%。因此,提高测量精密度,同样是降低土壤金属元素测量不确定度的关键的因素。但值得注意的是,相比于标准曲线校正引入的不确定度可以通过测量程序优化,对于精密度的提高,更考验实验室对环境条件的控制和实验人员技术水平的高低。此外,精密度也反映了样品本身的均匀性情况。

### 3.4 减小测量不确定度在实际土壤样品测试中的意义

本研究测得土壤镉的质量分数为 $0.365 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,扩展不确定度 $U(w)=0.126 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ),根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)<sup>[22]</sup>,水田镉在 $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ 范围时的筛选值为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据《判定规则和符合性声明指南》(CNAS-GL015:2022)<sup>[23]</sup>,在进行合格评定时,需要考虑不确定度的影响。当土壤镉浓度为 $(0.365 \pm 0.126) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ )时,虽然 $0.365 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的结果小于筛选值 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但结合不确定度后,其浓度区间在 $0.239 \sim 0.461 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (95%置信限)范围内,由于有部分范围超过了 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,此时无法对其进行合格评价,或者说评价为合格时,误判的概率超过5% (按正态分布,误判的概率约29%),具有较大的误判风险。从另一个角度解释,如在此不确定度下分别进行10次样品检测,将出现3个超标结果和7个合格结果。可见,不确定度的大小体现了检测结果质量水平的高低,特别是当结果接近标准筛选值时,不确定度的大小将直接影响合格评价。

从图3(b)可见,本文案例中土壤镉的主要不确定度分量为质量浓度 $\rho$ ,其原因在于土壤消解液的镉浓度较低,仅约 $0.17 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而标准曲线的线性范围为 $0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,由此导致了 $\rho$ 的相对标准不确定度较高。通过移除镉的标准曲线中浓度较高的点,调整线性范围至 $0 \sim 4.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,重新计算不确定度,得到结果为 $(0.365 \pm 0.030) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ),即镉的结果在 $0.335 \sim 0.395 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (95%置信限)范围内,此时评价镉的结果为合格,其概率 $>95\%$ ,误判概率 $<5\%$ 。图7展示了不确定度优化前后镉的不确定度范围,对比原来的不确定度,优化后的不确定度更小,数据更集中,此时镉浓度 $>0.4$ 的概率仅约0.9%,即评价镉为合格的概率 $>99\%$ ,对比原来的评价,此时的评价更准确可靠。

综上所述,在进行土壤金属检测时,线性范围的设置十分关键,合适的线性范围能很大程度减小土壤金属元素测量结果的不确定度。特别是对于有标准筛选值的土壤金属元素,如GB 15618-2018中的铬、镍、铜、锌、镉和铅,标准曲线的浓度范围可根据筛选值的大小进行设置,这对目标元素质量分数位于筛选值附

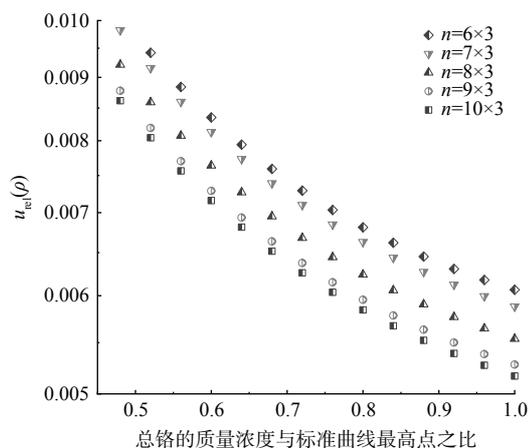


图6 总铬标准曲线在不同 $n$ 值下的相对标准不确定度  
Fig. 6 Relative standard uncertainties of total chromium standard curves at different values of  $n$

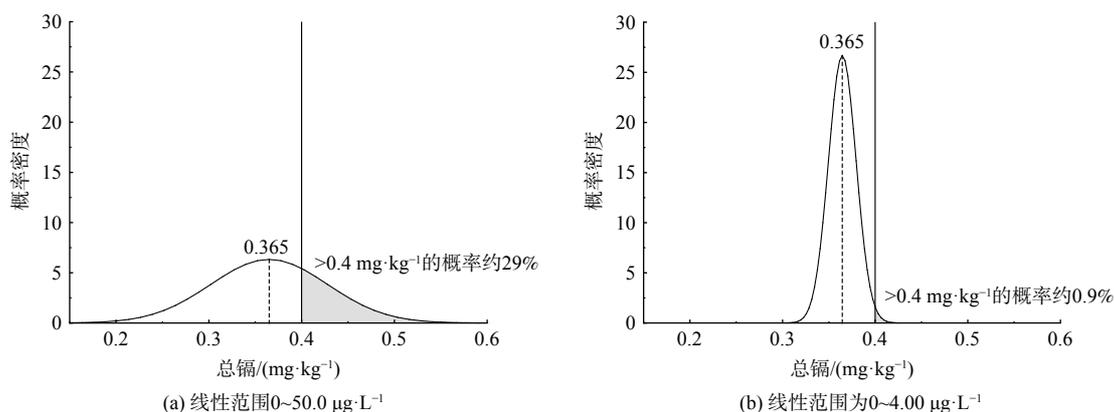


图7 总镉线性范围调整前后的不确定度范围的变化

Fig. 7 Change in uncertainty range before and after linear range adjustment for total cadmium

近样品，能进行更准确可靠的评价。表3给出当土壤称样量为0.1 g，定容体积为50 mL，采用ICP-MS法测定时，各金属元素合适的标准曲线最高点质量浓度的设置，在实际的土壤检测过程中，实验室应根据自身情况设置合适的线性范围。

#### 4 结论

1) 对土壤金属元素开展测量不确定度评定，其中的关键不确定度分量为消解液的质量浓度 $\rho$ 和测量重复性 $R$ ，减小上述2项不确定度分量的大小，能有效减小土壤金属元素的测量不确定度。

2) 不确定度分量 $\rho$ 来源于标准曲线校正，要控制减小 $\rho$ 的相对标准不确定度，一是合理设置标准曲线最高点，使得待测消解液的浓度尽可能接近最高点；二是尽量使用相关系数 $r$ 值较高的标准曲线；三是使用更多的数据点建立标准曲线，以及增加仪器信号采集次数。

3) 不确定度分量 $R$ 受测量精密的影响，相对偏差每增大1%， $R$ 的相对标准不确定度增大大约1.25%，因此，提高测量精密度，能够有效降低不确定度分量 $R$ 。

4) 测量不确定度的大小体现了检测结果质量水平的高低，特别是当结果接近标准筛选值时，具有较大的误判风险；减小测量不确定度，能够使测量结果的离散程度更小，增加合格评价时的准确性和可靠性。

表3 土壤金属元素标准曲线最高点质量浓度的设置

Table 3 Mass concentration setting of the highest point of the soil metal element standard curve

金属元素		标准曲线最高点质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			
		$\text{pH}\leq 5.5$	$5.5<\text{pH}\leq 6.5$	$6.5<\text{pH}\leq 7.5$	$\text{pH}>7.5$
镉	水田	0.8	1.0	1.5	2.0
	其他	0.8	0.8	0.8	1.5
铅	水田	200	250	350	600
	其他	175	225	300	425
铬	水田	625	625	750	875
	其他	375	375	500	625
铜	果园	375	375	500	500
	其他	125	125	250	250
镍		150	175	250	475
锌		500	500	625	750

#### 参考文献

- [1] 陈春秀, 阳路芳, 雷建容, 等. 关于做好第三次全国土壤普查内业质控的几点思考[J]. 中国农业综合开发, 2023(8): 16-17.
- [2] 郝士横, 吴香源, 吴克宁. 科学施策、问计大地——浅论做好第三次全国土壤普查的四要素[J]. 中国农业综合开发, 2024(2): 34-36.
- [3] 全国土壤普查办内业工作组. 全国土壤普查内业工作2023年重点任务[J]. 中国农业综合开发, 2023(4): 15-17.
- [4] 李琪, 李继福, 巩细民, 等. 抓牢检测环节 打好成果基础 湖北省第三次土壤普查试点内业测试经验分享[J]. 中国农业综合开发, 2024(4): 21-23.
- [5] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 5版. 北京: 中国质检出版社, 2006: 3.
- [6] 张诗诗, 王薇, 赵海建, 等. 临床化学检验中精密度、正确度、总误差和测量不确定度的讨论[J]. 临床检验杂志, 2017, 35(9): 641-643.
- [7] 陆明, 范国荣, 汪杨, 等. 测量不确定度在药品领域的应用[J]. 医药导报, 2013, 32(8): 1053-1057.
- [8] 王丽楠, 杨美华, 陈建民. 不确定度分析在药物研究中的应用[J]. 中草药, 2008, 39(3): 464-467.
- [9] 陆明, 范国荣, 汪杨, 等. 测量不确定度在药品检测领域的研究进展[J]. 中国药事, 2013, 27(5): 485-492.
- [10] 丁海峰, 姚尧, 张琪, 等. 医学实验室目标测量不确定度的选择[J]. 数理医药学杂志, 2023, 36(10): 762-767.
- [11] 杨永建, 夏莎莎, 李红华, 等. 波长色散X射线荧光法测定土壤中的砷及不确定度评定[J]. 环境工程学报, 2024, 18(2): 609-613.
- [12] 陈灿, 刘慧娟, 曹俊, 等. 响应面法优化土壤和沉积物中多种金属元素测定及其不确定度评定[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(9): 1142-1147.

- [13] 张丽萍, 王久荣, 许丽卫, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤全钾不确定度的评定与表示[J]. 中国土壤与肥料, 2021(2): 343-347.
- [14] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室. 第三次全国土壤普查技术规程规范(修订版)[EB/OL]. [2024-05-29]. <http://www.moa.gov.cn/ztzl/dscqgtipc/zywj/202307/P020230720371072116980.pdf>.
- [15] Ellison S, Williams A. Eurachem/CITAC guide: quantifying uncertainty in analytical measurement[M]. 3rd Edition. ISBN: 978-0-948926-30-3. 2012: 76-77.
- [16] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL-006: 2019[S/OL]. [2024-05-29]. <https://www.cnas.org.cn/images/rkgf/sysrk/rkzn/2019/04/18/84DF453E2EE8DB5F212967680DA1A89A.pdf>.
- [17] 全国流量容量计量技术委员会. 玻璃量具校准规程: JJG 196-2006[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2006.
- [18] 全国法制计量管理计量技术委员会. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2012.
- [19] 林健辉, 卢嘉慧, 吴欣颖, 等. 受控堆肥条件下可降解材料最终需氧生物分解能力测定的不确定度评定研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(9): 140-147.
- [20] 卢秋, 姚苏芝, 梁晓曦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定固体废物中镉的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2024, 33(3): 115-120.
- [21] 朱叶萌, 黎雄才, 王刚. 火焰原子吸收光谱法测定配合饲料中铜、铁和锰含量的不确定度评定[J]. 饲料工业, 2024, 45(9): 115-120.
- [22] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618-2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [23] 中国合格评定国家认可委员会. 判定规则和符合性声明指南: CNAS-GL015: 2022[S/OL]. [2024-05-29]. <https://www.cnas.org.cn/images/rkgf/sysrk/rkzn/2022/01/20/1642668363321027957.pdf>.

(责任编辑: 金曙光)

## Uncertainty in soil metal element measurements and its key influencing factors

LIN Jianhui<sup>1,2,3</sup>, LU Jiahui<sup>1,2,3</sup>, LIANG Shijie<sup>1,2,3</sup>, WU Xinying<sup>1,2,3</sup>, YANG Xunan<sup>1,2,3</sup>, DAI Wenju<sup>4</sup>, YE Fang<sup>4,\*</sup>, ZENG Guoqu<sup>1,2,3</sup>

1. Institute of Microbiology, Guangdong Academy of Sciences (Guangdong Detection Center of Microbiology), Guangzhou 510070, China; 2. State Key Laboratory of Applied Microbiology Southern China, Guangzhou 510070, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangzhou 510070, China; 4. Protection Center of Agricultural Environment and Cultivated Land Quality of Guangdong Province (Guangdong Rural Investment Center), Guangzhou 510500, China

\*Corresponding author, E-mail: [305424258@qq.com](mailto:305424258@qq.com)

**Abstract** Soil testing is the cornerstone of data for the Third National Soil Condition Census. However, the presence of measurement errors introduces uncertainty and affects the reliability of the results. To enhance the quality of testing outcomes, an evaluation of uncertainty was conducted for total chromium, manganese, copper, zinc, nickel, molybdenum, cadmium and lead in the survey, focusing on the factors that influence the magnitude of uncertainty. The findings indicated that the key components of uncertainty in soil metals measurements stem from the mass concentration of the digestion solution ( $\rho$ ), and the measurement repeatability ( $R$ ). The uncertainty introduced by  $\rho$  could be reduced by appropriate establishing a linear range for the standard curve to ensure that  $\rho$  was as close as possible to the highest point of the curve; using a standard curve with a higher Pearson correlation coefficient ( $r$ ); employing more mass concentration points to establish standard curves and increasing the number of instrument signal acquisitions. The uncertainty introduced by  $R$  could be reduced by improving measurement precision. Through optimization, the uncertainty range for total cadmium was reduced from  $(0.365 \pm 0.126) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ) to  $(0.365 \pm 0.030) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $k=2$ ). For the screening value of  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , the reducing uncertainty led to more accurate and reliable results in the conformity assessment of total cadmium in soils. This study clarified the key components of uncertainty affecting the measurement of soil metals, providing a theoretical reference for laboratories to effectively control the measurement uncertainty of soil metals, reduce the dispersion of test results, and enhance the quality level of the outcomes.

**Keywords** soil metal elements; the key components of uncertainty; standard curve calibration; measurement repeatability; conformity assessment