

《肥料分级及要求》国家标准制定

编制说明（送审稿）

《肥料分级及要求》起草组

二〇一五年十一月

《肥料分级及要求》送审稿编制说明

1 任务来源

本国家标准制定任务由国家标准化委员会 2011 年第一批国家标准制修订计划（国标委综合[2011]57 号）下达，项目编号为：20110296-Q-606。本标准由中国石油和化学工业联合会提出，归口单位为全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）。

2 标准制定的意义

肥料是人类食物链的粮食。所以，肥料中的有害物质不仅直接影响环境和作物生长，还间接或者直接影响动物以及人类的健康，影响到居民的“餐桌”安全。也就是说肥料安全是食品安全的源头保证，把好肥料质量安全这一关是食品安全的前提和基础。

肥料包括化学肥料和有机肥料两类。目前化学肥料的主要有害物质为重金属、缩二脲以及氯化钠、氟化物等杂质盐类、矿物放射性和部分有机污染物，主要通过矿物原料、加工过程生成或者副产、使用废酸等途径进入。我国部分地区的磷矿重金属（如 Cd、Pb 等）含量较高，会造成作物重金属超标。

对于有机肥料，由于环境污染以及集约化农业的发展，大量污染物质进入畜禽粪便、城镇垃圾和城市污泥等有机肥资源中，导致有毒有害物质（重金属、有机污染物、病原菌等）不断积累，其长期使用将对土壤、水体和农产品质量安全带来威胁。据中国科学院南京土壤研究所对江苏省集约化养殖场畜禽粪便的调查资料，如果按欧盟绿色食品生产用有机肥标准来评判，则 Zn 超标 66%，最高达标准值的 8 倍；Cd 超标 40%，最高达标准值的 16 倍；Cu 超标 34%，最高达标准值的 25 倍；Cr 和 Ni 分别超标 14%；

Pb 超标 4%。即使按欧盟常用有机肥标准来评判,Zn 超标 52%,Cd 超标 20%,Cu 超标 26%,Cr 超标 10%。

目前,肥料生产用原料除了化肥生产所需要的煤炭、天然气、磷矿、钾盐、硫铁矿等矿物原料外,有机肥料的来源更为复杂和广泛,大量使用的是集约化养殖业的动物粪便以及以褐煤、风化煤、泥炭等矿物原料。另外,各类污泥、城市生活垃圾以及生物制药、味精、造纸、皮革等工业的下脚料也会作为有机肥料原料。但这些原料在含有营养的同时,也含有各类有害物质。如不允许使用,则造成废物大量堆积,同样会污染土壤和水环境;如不加管理的使用,则会直接造成对作物、粮食安全的危害,也会污染环境。通过肥料分级、分类管理,将不同品质的原料应用在不同的目的植物上,控制不宜使用的污染物通过肥料进入食物链,既可以避免环境污染和确保粮食安全,又可以合适的原料用在合适的植物上,保证肥料原料的有序、合理利用。

对国外肥料,特别是有机肥质量控制标准、有机肥生产过程中质量控制体系、以及有机肥施用过程中的技术规范调查研究表明,我国目前同发达国家相比有很大的差距,表现为:① 随着环境科学研究的进展以及对人体健康的日益关注,国际上对农业上施用的城市垃圾、污泥、以及畜禽粪便中有害物质的限量标准近年有较大幅度的加严,而我国标准比较落后;② 有些发达国家针对不同的土壤条件以及不同的作物,有不同的有机肥施用技术规范,而我国有机肥施用技术规范则至今未有,导致农民在有机肥施用过程中往往大量盲目施用有机肥,最高每亩达 8-10 吨;③ 发达国家有机肥的生产和使用过程中质量控制有一整套标准化的管理程序,包括产品的生产、包装、认证、标识等,有一批相关法规来规范有机肥产业,令该产业健康发展,而我国目前状况混乱。

随着我国加入 WTO，我国的农产品，尤其是有机食品和绿色食品进入国际市场所面临的绿色壁垒将日益增多，关于肥料中有害物质种类及其安全限量标准的研究和制订迫在眉睫。

国务院办公厅在 2013 年 1 月 23 日发布的《近期土壤环境保护和综合治理工作安排》中明确提出了严格控制新增土壤污染的工作任务。要求加大环境执法和污染治理力度，确保企业达标排放；严格环境准入，防止新建项目对土壤造成新的污染。定期对排放重金属、有机污染物的工矿企业以及污水、垃圾、危险废物等处理设施周边土壤进行监测，造成污染的要限期予以治理。规范处理污水处理厂污泥，完善垃圾处理设施防渗措施，加强对非正规垃圾处理场所的综合整治。科学施用化肥，禁止使用重金属等有毒有害物质超标的肥料，严格控制稀土农用。禁止在农业生产中使用含重金属、难降解有机污染物的污水以及未经检验和安全处理的污水处理厂污泥、清淤底泥、尾矿等。

简而言之，制定本标准的意义在于通过在明确提出各类有害物质检测方法和限量指标的基础上对肥料进行分级，以期：

- i) 控制有害物质通过肥料进入土壤和食物链的途径，确保粮食质量安全。
- ii) 按照有害物质的含量分级指导建立分对象施用等安全施肥规则。
- iii) 确保肥料可利用资源的有效利用，防止污染原料的非预期使用。
- iv) 提高我国肥料安全质量水平，提升生产企业资源节约和环境保护意识。

3 工作简况

标准任务下达以后，上海化工研究院、双赢集团有限公司、中化化肥有限公司、中农舜天肥业有限公司、江苏华昌化工股份有限公司、上海出

入境检验检疫局工业品与原材料中心等组成了起草小组，制定了具体的工作方案，起草了标准征求意见稿。先后在 2015 年 1 月“全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员 2014 年年会”、2015 年 4 月“全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会 2015 年第一次标准征求意见会议”、2015 年 9 月“全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会分会换届及 2015 年第二次标准征求意见会议”上进行广泛征求意见。此后，上海化工研究院召集云南省化工产品质量监督检验站、贵州省产品质量监督检验院、黑龙江省质量监督检测研究院、江苏省产品质量监督检验研究院、上海市出入境检验检疫局、金正大生态工程集团股份有限公司等单位进行《肥料分级及要求》国家标准实验室比对工作，在各单位的共同协助下，完成了送审材料。

4 技术内容

4.1 关于范围

本标准规定了肥料的分级，给出了各个等级的有害物质限量要求、试验方法、检验规则和标识要求。

本标准适用于各种工艺生产的各类有机肥料、化学肥料或者由化学肥料和有机肥料制成的商品肥料、以及微生物肥料和生物有机肥料。

4.2 关于要求

根据国外的研究经验，并结合中国的实际情况，将肥料分为生态级、大田级和园林级三个等级，生态级肥料可用于生态级作物、大田级作物和园林级作物，大田级肥料可用于大田级作物和园林级作物，园林级肥料只能用于园林级作物。考虑到肥料养分含量的要求，参考 NY 525-2012《有机肥料》农业行业标准中的总养分（氮+五氧化二磷+氧化钾）的质量分数（有机肥料以烘干基计） $\geq 5.0\%$ 作为本标准中肥料养分最低要求，此外还需符合相应的产品标准中的技术指标。

4.2.1 园林级肥料要求

按照本标准要求，园林级肥料指能提供一种或一种以上植物必需的营养元素，提高土壤肥力、有利于园林植物生长、土地整治、植被恢复的并可使用固体废物作为原料一类肥料。其原料可使用不能被判为危险废物的固体废物。此级别的肥料可以允许使用非危险废物的固体废物，因此适合依据GB 5085.1~GB 5058.6鉴别标准进行鉴别。其中依据GB 5085.3鉴别标准进行浸出毒性鉴别时，对铜（以总铜计）和锌（以总锌计）指标不做要求。此鉴别标准为鉴别肥料的最低要求，只有满足不具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性等任何一种危险特性的物质，才能当做肥料使用。

4.2.2 大田级肥料要求

按照本标准要求，大田级肥料指能提供一种或一种以上植物必需的营养元素，提高土壤肥力、维持持续稳定的农业生产和农产品安全的一类肥料。大田级肥料的原料不允许使用固体废物，不需依据 GB 5085.1~GB 5058.6 鉴别标准进行鉴别。

4.2.2.1 总镉、总汞、总砷、总铅、总铬含量的限值要求

不同国家对肥料尤其是有机肥料（如堆肥和农用污泥）中重金属的含量制定了相应的限量标准。欧洲各国对堆肥中重金属限量有各自的标准，要求不同（表1）。

表 1 欧洲国家对堆肥中重金属的限量标准 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

国家	规定	标准类型	Cd	Crtot	CrVI	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As
澳大利亚	Class A ⁻ (有机农业)	法定法令	0.7	70	—	70	0.4	25	45	200	—
	Class A (有机的、园林)		1	70	—	150	0.7	60	120	500	—
	Qu-Class B 限值 (园林绿化: 回收) (推荐数值) *		3	250	—	500 (400)	3	100	200	1800 (1200)	—
比利时	皇家法令 07.01.1998	法定法令	1.5	70	—	90	1	20	120	300	—
丹麦	法定顺序编号 49; 0. 06 2000 之 后的堆肥	法定法令	0.8	—	—	1000	0.8	30	120/ 60 私人 花园	4000	25
芬兰	农业部和林业部的决定	法定法令	3	—	—	600	2	100	150	1500	50
法国	NF COMPOST URBAIN	标准	3	—	—	—	8	200	800	—	—
德国	质量保证 RAL GZ-堆肥/分解	自愿品质保证服务	1.5	100	—	100	1	50	150	400	—
	生物废弃物条例 (Class I)	法定法令	1	70	—	70	0.7	35	100	300	—
	生物废弃物条例 (Class II)		1.5	100	—	100	1	50	150	400	—
希腊	固体废物管理的规范框架和总体 方案	法定法令	10	510	10	500	5	200	500	2000	15
爱尔兰	取得 EPA 同意的植物处理许可	自愿	1.5	100	—	100	1	50	150	350	15
	(Class I)	自愿	1	100	—	100	1	50	100	200	—
	(Class II)	自愿	1.5	150	—	150	1	75	150	400	—
意大利	技术法规 DCI 27/07/84(MSWC)	法定法令	10	500	10	600	10	200	500	2500	10
	对使用 MBTC 质量第一法令草案	草案→法令 法定法令	3	—	3	300	3	100	280	1000	—
	肥料法律 (L 748/84; amd03/98)	法定法令	1.5	—	0.5	150	1.5	50	140	500	—

	BWC/GC/SSC										
卢森堡	许可的植物		1.5	100	—	100	1	50	150	400	—
荷兰	BOOM 堆肥	法定法令	1	50	—	60	0.3	20	100	200	15
	非常干净的 BOOM 堆肥		0.7	50	—	25	0.2	10	65	75	5
葡萄牙	污泥法令（限值同样适用于 MSW）	法定法令	20	1000	—	1000	16	300	750	2500	—
西班牙	B. O. E. n°131. 02/06/1998	法定法令	10	400	—	450	7	120	300	1100	—
	西班牙的堆肥草案 Class AA	草案 法定法令	2	250	—	300	2	100	150	400	—
	（稳定的生物垃圾）Class A		5	400	—	450	5	120	300	1100	—
	泰罗尼亚的堆肥草案 Class A		2	100	0	100	1	60	150	400	—
	（稳定的生物垃圾）Class B		3	250	0	500	3	100	300	1000	—
瑞典	资源保证服务推荐数值	自愿	1	100	—	100	1	50	100	300	—
瑞士	verordnung über umweltgefährdende stoffe Nr. 814.013; 9 Juni 1986,; rev 28.12.01	法定法令	1	100	—	100	1	30	120	400	—
英国	农业有机肥料“生活垃圾堆肥”	法令（EC Reg2092/91）	0.7	70	0	70	0.4	25	45	200	—
	堆肥协会质量标签	自愿	15	100	—	200	1	50	150	400	—
欧盟生态标 签	土壤改良和生长介质	自愿	1	100	—	100	1	50	100	300	10
欧盟法规 （2092/91）	从源头分离的生物垃圾堆肥	自愿	0.7	70	—	70	0.4	25	45	200	—

表 2 澳大利亚堆肥中重金属限量标准比较 (mg·kg⁻¹)

	Cd	Cr _{tot}	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
堆肥							
Class A+→农业耕作	0.7	70	70	0.4	25	45	200
Class A→农业	1	70	150	0.7	60	120	500
Class B→土地复垦	3	250	400/500*	3	100	200	1200/1800
污泥							
质量污泥堆肥	2.0	70	300	2.0	60	100	1200
堆肥	3.0	300	500	5.0	100	200	2000
*Cu 和 Zn 的推荐/限值数值：如果堆肥中的浓度超过了推荐值，需在标签里声明。							

在我国，有机-无机复混肥料国家标准（GB 18877-2009）、有机肥料农业标准（NY525-2012）、进口有机肥料中有毒有害物质控制标准以及肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标（GB/T 23349-2009）对其中的重金属最高限量作了明确的要求，具体如下表：

表 3 我国不同标准中重金属限值要求 (mg·kg⁻¹)

元素	GB 18877-2009	NY525-2012	进口有机肥料控制标准		GB/T 23349
			一级	二级	
As	50	15	5	10	50
Cd	10	3	0.6	1.0	10
Pb	150	50	50	100	200
Cr	500	150	50	100	500
Hg	5	2	1.0	1.5	5

综合考虑国内外关于肥料中重金属的限制要求，并结合我国的情况，拟定大田级肥料的重金属要求参照 GB/T 23349-2009《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》中的相应要求。

4.2.2.2 总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈、氟化物（水溶性氟）、多环芳烃总量、石油烃总量、邻苯二甲酸酯类总量的限值要求

根据“十一五”土壤污染调查发现，土壤中总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈、氟化物（水溶性氟）、多环芳烃总量、石油烃总量、邻苯二

甲酸酯类总量等污染物的含量有所增加，故这 10 种有害物质也被列为大田级肥料的限值要求。

表 4 大田级肥料 10 种有害物质限量要求

序号	项目	含量限值
1	总镍	≤600 mg/kg
2	总钴	≤100 mg/kg
3	总硒	≤50 mg/kg ¹
4	总钒	≤325 mg/kg
5	总锑	≤25 mg/kg
6	总铊	≤2.5 mg/kg
7	氟化物（水溶性氟）	≤1.0 %
8	多环芳烃总量 ²	≤1.0 mg/kg
9	石油烃总量 ³	≤0.2 %
10	邻苯二甲酸酯类总量 ⁴	≤25 mg/kg

¹含硒肥料除外；
²多环芳烃总量指萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[g, h, i]芘和茚并[1, 2, 3-cd]芘共计16种物质总和；
³石油烃总量为C6~C36总和；
⁴邻苯二甲酸酯类总量为邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DnBP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DnOP）、邻苯二甲酸双2-乙基己酯（DEHP）、邻苯二甲酸丁基卞基酯（BBP）六种物质总和。

4.2.2.3 蛔虫卵死亡率和粪大肠菌值的要求

GB 18877-2009《有机-无机复混肥料》和 NY 884-2012《生物有机肥》均规定蛔虫卵死亡率≥95.0%、粪大肠菌值≤100 个/g，因此大田级肥料的蛔虫卵死亡率和粪大肠菌值也按此规定。

4.2.2.4 缩二脲的限值要求

GB 2440-2001《尿素及其测定方法》国家标准中规定农业用尿素缩二脲合格品的限值为 1.5%，故大田级肥料的缩二脲限值也规定为 1.5%。

4.2.2.5 三氯乙醛的限值要求

过磷酸钙等磷肥在生产时若使用了含三氯乙醛类等有机物的废硫酸，

会导致三氯乙醛类有机物进入磷肥，并随磷肥的施用带进农田造成土壤污染、危害农作物的生长。为杜绝此类事故的发生，对大田级肥料中的过磷酸钙含量规定为 $\leq 1.0 \text{ mg/kg}$ 。

4.2.3 生态级肥料要求

4.2.3.1 原料要求

按本标准要求，生态级肥料能提供一种或一种以上植物必需的营养元素，改善土壤性状、提高土壤肥力、不给生态系统带来负面作用、维持持续稳定的农业生产和生态安全的一类肥料。生态级肥料是比园林级肥料和大田级肥料要求更高级别的肥料，因此，本标准规定，所使用的基础肥料见表5列名，使用其它基础肥料应进行陆生植物生长试验，并且在一定暴露期间产生的不良改变与对照相比不大于25%（EC25）。

表5 基础肥料列名

序号	肥料原料	序号	肥料原料	序号	肥料原料
1	硫酸铵	15	农业用磷酸二氢钾	29	硫酸铜（农用）
2	尿素	16	农业用氯化钾	30	农业用硫酸锰
3	硝酸铵	17	农业用硫酸钾	31	硅肥
4	氰氨化钙	18	农业用硝酸钾	32	硼镁肥
5	农业用硝酸钙	19	硫酸钾镁肥	33	液体无水氨
6	农业用硝酸铵钙	20	磷酸一铵	34	硫包衣尿素
7	农业用氯化铵	21	磷酸二铵	35	脲醛缓释肥料
8	农业用碳酸氢铵	22	硝酸磷肥	36	硼砂
9	脲铵氮肥	23	硝酸磷钾肥	37	硼酸
10	尿素硝铵溶液	24	农业用硫酸镁	38	硫酸钾铵
11	过磷酸钙	25	农业用硫酸锌	39	硫磷酸铵
12	钙镁磷肥	26	腐植酸类肥料	40	农用改性硝酸铵
13	重过磷酸钙	27	海藻酸肥料	41	氨基酸类肥料
14	磷酸二氢钙	28	微量元素肥料		

4.2.3.2 总镉、总汞、总砷、总铅、总铬、总镍、总钴、总硒、总钒、

总镉、总汞、氟化物（水溶性氟）、石油烃总量、邻苯二甲酸酯类总量的限值要求

对于生态级肥料有害物质的限值指标，总镉、总汞、总砷、总铅、总铬的限量参考了 NY 525 《有机肥料》的限量要求；总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铊、氟化物（水溶性氟）、石油烃总量、邻苯二甲酸酯类总量这 9 项指标在参考 GB 15618 《农用地土壤环境质量标准》（征求意见稿）中的限值要求的基础上，并结合肥料的特性以及委员们的意见，将部分指标进行了修正，具体要求见表 6。

表6 生态级肥料要求

序号	项目名称	要求
1	总镉	≤3.0 mg/kg
2	总汞	≤2.0 mg/kg
3	总砷	≤15 mg/kg
4	总铅	≤50 mg/kg
5	总铬	≤150 mg/kg
6	总镍	≤300 mg/kg
7	总钴	≤40 mg/kg
8	总硒	≤25 mg/kg ¹
9	总钒	≤130 mg/kg
10	总锑	≤10 mg/kg
11	总铊	≤1.0 mg/kg
12	氟化物（水溶性氟）	≤0.5 %
13	石油烃总量 ³	≤0.1 %
14	邻苯二甲酸酯类总量 ⁴	≤10 mg/kg

¹含硒肥料除外；
²多环芳烃总量指萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[g, h, i]芘和茚并[1, 2, 3-cd]芘共计16种物质总和；
³石油烃总量为C6~C36总和；
⁴邻苯二甲酸酯类总量为邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DnBP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DnOP）、邻苯二甲酸双2-乙基己酯（DEHP）、邻苯二甲酸丁基卞基酯（BBP）六种物质总和。

欧盟在 2011 年成立了肥料中污染物评估和限量的工作组，从目前查

到的资料看，还未出台最终的限量要求，讨论中的重金属限量见表 7。

表 7 欧盟制定中的重金属限量（讨论值）

重金属	WG3 会议中提出的阈值	国家法规中的范围	EOW 标准中对堆肥提出的阈值
Cd*	1, 5	1,5-3	1,5
Cr (VI)	2	2 (DE, IT, EL)	n. a. (Cr total : 100)
Hg	2	1 (DE, AT) – 2 (PL)	1
Ni	90	50-120	50
Pb	140	100 (FIN, AT) – 200 (UK)	120
As	60	10-60	n.a.

*针对 P₂O₅ 含量低于 5%的产品¹

相比而言，欧盟对铬采用了六价铬的限量指标，本征求意见稿中生态级肥料的镉、汞、镍、铅、砷要求均严于欧盟讨论中的限量要求。

4.2.3.3 蛔虫卵死亡率和粪大肠菌值的要求

大田级肥料中蛔虫卵死亡率和粪大肠菌值的要求参考了 GB 18877-2009《有机-无机复混肥料》和 NY 884-2012《生物有机肥》中的规定，即规定蛔虫卵死亡率 $\geq 95.0\%$ 、粪大肠菌值 $\leq 100\%$ ，而生态级肥料是比大田级肥料更高级别的肥料，其中蛔虫卵死亡率和粪大肠菌值应比大田级肥料的要求更加严格，因此规定生态级肥料中蛔虫卵死亡率 $\geq 100\%$ 、粪大肠菌值 ≤ 100 个/g

4.2.3.4 缩二脲的限值要求

生态级肥料中关于缩二脲的限值要求是采用了 GB 2440-2001《尿素及其测定方法》国家标准中规定农业用尿素缩二脲优等品的要求，即

0.9%。

4.2.3.5 三氯乙醛的限值要求

生态级肥料中关于三氯乙醛的要求也规定为 ≤ 1.0 mg/kg。

4.2.3.6 多环芳烃的限值要求

有研究表明，堆肥中的多环芳烃含量会随着腐熟时间的增长而增高，从表 7 中可以看到，腐熟一个月的堆肥 16 种多环芳烃的含量为 991.1 ug/kg，而腐熟六个月的堆肥多环芳烃的含量将提高至 1227.4 ug/kg；使用绿色废弃物的堆肥中多环芳烃的含量仅为 685.4 ug/kg。我国也有研究者对 21 种不同肥料品种进行了多环芳烃的检测，结果表明：这 21 种肥料中，有 11 种肥料没有检测出多环芳烃，另外 10 种肥料均检测出不同程度的多环芳烃，含量分别为：5.54 ug/kg、8.10ug/kg、3.14ug/kg、10.77ug/kg、7.34ug/kg、79.04ug/kg、0.27ug/kg、3.12ug/kg、138.02ug/kg、0.83ug/kg。近日，欧盟向 WTO 秘书处通报了“修订化学品注册、评估、授权和限制的法规（EC） No 1907/2006（REACH 法规）的附件 XVII：关于多环芳烃”（G/TBT/N/EU/73）。此法规草案提议：如果与人的皮肤或口腔直接或长间接接触的橡胶或塑料部件在其正常或合理可预见使用条件下，包含任何一种超过 1mg/kg 的多环芳烃（PAHs）时，那么该产品应不得向公众提供或出售。根据表 8 数据可知，澳大利亚、卢森堡、丹麦、德国对堆肥中 16 种多环芳烃的限制指标为 3mg/kg-10mg/kg。根据上述信息，建议本标准生态级肥料中多环芳烃 ≤ 1.0 mg/kg。

表 8 堆肥中多环芳烃的含量 (ug/kg)

多环芳烃	在成堆的生活垃圾堆肥熟化时间			绿色垃圾堆肥	LSD _{p=0.05}
	1 个月	3 个月	6 个月		
茚并[1,2,3-cd]芘	108.7	135.0	121.9	65.3	15.7
苯并[ghi]芘	130.5	170.0	172.3	92.4	27.7
苯并(a)芘	131.8	137.1	154.0	103.9	24.1
苯并[b]荧蒹	92.7	191.2	217.8	76.5	26.1
二苯并[ah]蒽	nd*	nd	nd	nd	-
苯并[k]荧蒹	nd	nd	nd	nd	-
苯并[a]蒽	58.5	85.5	74.9	52.3	13.1
屈	49.0	55.5	62.1	28.7	9.9
荧蒹	30.1	23.4	34.1	7.1	5.9
芘	103.5	97.1	98.6	109.9	19.4
萘烯	39.5	50.7	61.8	16.8	10.7
萘	21.2	21.3	33.7	32.4	5.1
芴	96.5	101.5	110.4	68.4	16.8
菲	102.9	112.7	64.4	25.4	17.5
蒽	26.2	26.1	21.4	6.3	3.6
蔡	nd	nd	nd	nd	-
Σ PAHs	991.1	1207.1	1227.4	685.1	-
nd*—未检出					

4.2.3.7 抗生素的限值要求

有研究者对市面上8种商品有机肥进行了抗生素含量的测定,结果如下表所示。由表9可知,除磺胺类抗生素未被检出外,其他三种抗生素均有不同程度检出。此外,将从上海市场上抽取的40个有机肥料进行抗生素的检测,结果表明,有6个样品有土霉素检出,其最大含量为4mg/kg,1个样品有四环素检出,其含量为2.7 mg/kg,1个样品有土霉素和金霉素检出,金霉素含量为3.8 mg/kg。说明有机肥料中含有不同程度的抗生素残留。鉴于此,拟规定生态级肥料7中四环素类、磺胺类、氟喹诺酮类抗生素总量 ≤ 1.0 mg/kg。

表9 8种有机肥中抗生素残留的检测结果

名称	不同样品中抗生素残留量 (ug/kg)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
磺胺嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺噻唑	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺甲基嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺二甲异噁唑	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺二甲嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺氯哒嗪	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺二甲氧嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—
诺氟沙星	12.2	—	51.7	111.9	94.2	—	—	13.2
环丙沙星	33.6	52.2	141.0	50.4	—	134.4	24.6	34.5
恩诺沙星	101.5	35.4	244.2	24.3	28.2	225.5	—	106.8
氧氟沙星	39.8	12.9	142.2	360.6	—	122.4	20.4	130.3
四环素	21.6	92.4	27.1	13.9	27.5	27.3	—	91.8
强力霉素	28.7	403.2	—	21.4	—	—	—	—
土霉素	70.1	24.2	—	61.4	—	—	—	231.6
金霉素	—	—	—	—	—	—	—	—
—表示未检出；A、B、C样品产地为南京；D、E、F样品产地为镇江；G样品产地为淮安；H样品产地为日本。								

4.2.3.8 三聚氰胺的限值要求

表 10 列出了不同国家对食品中三聚氰胺的限值要求，我国规定对饲料原料和食品中三聚氰胺的限值为 2.5 mg/kg，目前世界各国均没有对肥料中三聚氰胺的限量要求。考虑到三聚氰胺的危害性以及肥料的非可食性，可将肥料中三聚氰胺的限量指标稍微放宽，建议生态级肥料中三聚氰胺的限值定为即 10 mg/kg。

表 10 各国对三聚氰胺的限值标准

国家/地区	品 名	限量
欧盟	含乳食品、高蛋白食品	2.5mg/kg
美国	乳及乳制品、含乳食品	0.25mg/kg
澳大利亚	婴儿配方奶粉	1.0mg/kg
	乳制品及含乳成分的食品	2.5mg/kg
新西兰	作为食品成分的原料	5 mg/kg（新西兰）
加拿大	婴儿配方奶粉和唯一营养来源食品	1.0mg/kg
	乳制品及含乳成分的食品	2.5mg/kg
中国香港	奶类以及供3~6个月以下/婴幼儿、孕妇及 供哺乳女性食用的食品	1.0mg/kg
	其他食物	2.5mg/kg
日本	乳制品及含乳成分的食品	不得检出（0.5mg/kg，LC— MS/MS）
韩国	乳制品及含乳成分的食品	不得检出（1mg/kg，LC— GC/MS）
泰国	奶粉、婴幼儿乳制品	1mg/kg
	含乳食品	2.5mg/kg
中国台湾	乳制品及含乳成分的食品、植物奶精	不得检出（0.05mg/kg LC— MS/MS）
马来西亚	婴幼儿食品	1mg/kg
	其他食品	2.5mg/kg
俄罗斯	食品	1mg/kg
新加坡	食品	2.5mg/kg
	婴幼儿食品	1mg/kg

4.2.4 安全要求

肥料是人们用以调节植物营养与培肥改土的一类物质，能促进和改善土壤-植物-动物系统中营养元素的平衡、交换与循环，并能提高土壤肥料，使作物生长茂盛。然而，市面上大量涌现的低劣肥料甚至假肥料造成了植物出苗率低、烧苗、减产、品质恶化等后果。为避免这些恶劣的后果，确保肥料对植物的安全性，引用了环保部《化学品测试方法》中 208《陆生

植物生长试验》，规定园林级肥料、大田级肥料和生态级肥料均应进行陆生植物生长试验，在一定暴露期间产生的不良改变与对照相比不大于 25% (EC25)。这是不同级别的肥料应达到的最低安全性要求。

其次，本标准规定，不得在肥料中人为添加对环境、农作物生长和农产品质量安全造成危害的激素、染色剂、着色剂等添加物；若添加植物生长激素，应在包装容器上标明，否则不得检出。

再次，当发生因肥料造成作物减产、绝产等质量纠纷时，应依据 GB 5085.1~GB 5085.6 鉴别标准进行鉴别，并按附录 A 进行陆生植物生长试验。

4.3 关于试验方法

4.3.1 外观

用目视法测定，外观应为粒状、粉状固体产品，液体或半固态膏状产品，无明显肉眼可见机械杂质。。

4.3.2 腐蚀性鉴别

按 GB 5085.1 危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别进行。按照 GB/T 1555.12-1995 的规定制备的浸出液， $\text{pH}>12.5$ 或者 $\text{pH}<2.0$ ；或者在 55°C 条件下，对 GB/T 699 中规定的 20 号钢材的腐蚀速率 $\geq 6.35\text{mm/a}$ ，则属于危险废物，不能作为肥料使用。

4.3.3 急性毒性初筛

按照 GB 5085.2 危险废物鉴别标准 急性毒性初筛进行，若：

经口摄取：固体 $\text{LD}_{50}\leq 200\text{mg/kg}$ ，液体 $\text{LD}_{50}\leq 500\text{mg/kg}$

经皮肤接触： $\text{LD}_{50}\leq 1000\text{mg/kg}$

蒸汽、烟雾或粉尘吸入：LC50≤10mg/L

符合上述条件之一，则属于危险废物，不能作为肥料使用。

4.3.4 浸出毒性鉴别

按照 GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别进行,按照 HJ/T 299 制备的浸出液中任何一种危害成分含量超过表 11 中所列的浓度限值，则属于危险废物，不能作为肥料使用。

表 11 浸出毒性鉴别标准值

序号	危害成分项目	浸出液汇总危害成分质量浓度限值/ (mg/L)
无机元素及化合物		
1	镉（以总镉计）	1
2	铅（以总铅计）	5
3	总铬	16
4	铬（六价）	5
5	烷基汞	不得检出 ¹
6	汞（以总汞计）	0.1
7	铍（以总铍计）	0.02
8	钡（以总钡计）	100
9	镍（以总镍计）	5
10	总银	5
11	砷（以总砷计）	5
12	硒（以总硒计）	1
13	无机氟化物（不包括氟化钙）	100
14	氰化物（以 CN ⁻ 计）	5
有机农药类		
15	滴滴涕	0.1
16	六六六	0.5
17	乐果	8
18	对硫磷	0.3
19	甲基对硫磷	0.2
20	马拉硫磷	5
21	氯丹	2
22	六氯苯	5
23	毒杀芬	3
24	灭蚁灵	0.05
非挥发性有机化合物		

25	硝基苯	20
26	二硝基苯	20
27	对硝基氯苯	5
28	2,4-二硝基氯苯	5
29	五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计)	50
30	苯酚	3
31	2,4-二氯苯酚	6
32	2,4,6-三氯苯酚	6
33	苯并[a]芘	0.0003
34	邻苯二甲酸二丁酯	2
35	邻苯二甲酸二辛酯	3
36	多氯联苯	0.002
挥发性有机化合物		
37	苯	1
38	甲苯	1
39	乙苯	4
40	二甲苯	4
41	氯苯	2
42	1,2-二氯苯	4
43	1,4-二氯苯	4
44	丙烯腈	20
45	三氯甲烷	3
46	四氯化碳	0.3
47	三氯乙烯	3
48	四氯乙烯	1
注：1“不得检出”指甲基汞<10ng/L，乙基汞<20ng/L。		

4.3.5 易燃性鉴别

按照 GB 5085.4 危险废物鉴别标准 易燃性鉴别进行，若液态肥料的闪点温度低于 60℃（闭杯试验），或者固体肥料在标准温度和压力（25℃，101.3kPa）下因摩擦或自发性燃烧而起火，经点燃后能剧烈而持续地燃烧并产生危害，则属于危险废物，不能作为肥料使用。

4.3.6 反应性鉴别

按照 GB 5085.5 危险废物鉴别标准 反应性鉴别进行，若肥料符合下列任何条件之一，则属于反应性危险废物，不能作为肥料使用：

4.3.6.1 具有爆炸性质

- 4.3.6.1.1 常温常压下不稳定，在无引爆条件下，易发生剧烈变化。
- 4.3.6.1.2 标准温度和压力下（25℃，101.3kPa），易发生爆轰或爆炸性分解反应。
- 4.3.6.1.3 受强起爆剂作用或在封闭条件下加热，能发生爆轰或爆炸反应。

4.3.6.2 与水或酸接触产生易燃气体或有毒气体

- 4.3.6.2.1 与水混合发生剧烈化学反应，并放出大量易燃气体和热量。
- 4.3.6.2.2 与水混合能产生足以危害人体健康或环境的有毒气体、蒸气或烟雾。
- 4.3.6.2.3 在酸性条件下，每千克含氰化物废物分解产生 $\geq 250\text{mg}$ 氰化氢气体，或者每千克含硫化物废物分解产生 $\geq 500\text{mg}$ 硫化氢气体。

4.3.6.3 废弃氧化剂或有机过氧化物

- 4.3.6.3.1 极易引起燃烧或爆炸的废弃氧化剂。
- 4.3.6.3.2 对热、振动或摩擦极为敏感的含过氧基的废弃有机过氧化物。

4.3.7 毒性物质含量鉴别

按照 GB 5085.6 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别进行，若肥料符合 GB 5085.6 第 4 项鉴别标准中任何条件之一，则属于危险废物，不能作为肥料使用。

4.3.8 总镉、总汞、总砷、总铅、总铬

按照 GB/T 23349 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标进行测定。

4.3.9 总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈

采用微波消解，电感耦合等离子体发射光谱法进行测定，具体测试方

法参照本标准附录 A。

4.3.10 石油烃总量

按 GB 5085.6 附录 O 进行。

4.3.11 氟化物（水溶性氟）

按 GB/T 29400 进行。

4.3.12 缩二脲

按GB/T 22924复混肥料(复合肥料)中缩二脲含量的测定进行，对于含硝态氮的肥料，建议采用分光光度法测定。尿素产品采用GB/T 2441.2 GB/T 2441.2 尿素的测定方法 第2部分：缩二脲含量 分光光度法进行测定。同时本标准还提供了ISO 18643 Fertilizers and soil conditioners - Determination of biuret content of urea-based fertilizers - HPLC method 供缩二脲的测定。

4.3.13 三氯乙醛

按GB/T 31266进行。

4.3.14 蛔虫卵死亡率

按GB/T 19524.2进行。

4.3.15 粪大肠菌群数

按GB/T 19524.1进行。

4.3.16 多环芳烃

按 GB/T XXXXX 肥料中多环芳烃含量的测定 气相色谱-质谱法进行。该标准规定了肥料中萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并（a）蒽、屈、苯并（b）荧蒽、苯并（k）蒽、苯并（a）芘、二苯并（a，h）

蒽、苯并（ghi）茚和茚并（1,2,3,-cd）芘共 16 种多环芳烃含量的的气相色谱-质谱测定方法。

4.3.17 抗生素

按 GB/T XXXXX 有机肥料中土霉素、四环素、金霉素与强力霉素的含量测定 高效液相色谱法进行，用于有机肥料、有机-无机复混肥料中土霉素、四环素、金霉素和强力霉素含量的测定。本方法检出限分别为：土霉素 0.75mg/kg，四环素 0.75 mg/kg，金霉素 1.0 mg/kg，强力霉素 0.75 mg/kg。

4.3.18 三聚氰胺

按 GB/T XXXXX 肥料中三聚氰胺含量的测定离子色谱法进行。适用于复混肥料(复合肥料)、有机-无机复混肥料、有机肥料、缓释肥料及其它氮磷钾肥料中三聚氰胺含量的测定，测定含量范围为 15.0 mg/kg～ 10^5 mg/kg。

4.3.19 邻苯二甲酸酯类总量

按 GB/T XXXXX 肥料中邻苯二甲酸之类增塑剂含量的测定 气相色谱-质谱法进行。

4.3.20 安全要求

按中国环保部化学品登记中心《化学品测试方法 生物系统效应卷》（第二版）208 陆生植物生长试验进行，园林级肥料、大田级肥料和生态级肥料均应进行陆生植物生长试验，并且在一定暴露期间产生的不良改变与对照相比不大于 25%（EC25）。

不得在肥料中人为添加对环境、农作物生长和农产品质量安全造成危

害的激素、染色剂、着色剂等非法添加物；若添加激素、染色剂、着色剂等添加物，需在肥料包装容器上标明，否则不得检出。

4.4 关于检验规则

4.4.1 本标准中指标合格判定，采用 GB/T 8170—2008 中“修约值比较法”。

4.4.2 采样和样品制备按相应的产品标准执行。

4.4.3 第五章中总养分、缩二脲按相应的产品标准规定确定检验项目分类，其它项目均为型式检验项目。

4.4.4 型式检验在下列情况时应进行测定：

- a) 在新产品投放市场前；
- b) 正式生产时，定期或积累到一定量后，每 2 年至少进行一次检验；
- c) 发生肥料质量事故和纠纷，进行调查时；
- d) 政府监督机构提出型式检验的要求时。

4.5 关于标识

4.5.1 各种工艺生产的各类有机肥料、化学肥料或者由化学肥料和有机肥料制成的商品肥料应在包装容器的主视面用大号字体标注“生态级”、“大田级”或“园林级”。

4.5.2 生态级肥料应在包装容器上注明所使用的原料名称。

4.5.3 其余应符合 GB 18382。

4.6 实施要求

本标准是首次制定，为了跟踪标准的实施情况，为将来修改完善标准搜集肥料中有害物质含量的数据，生产企业有义务将按本标准检验的数据提交给标准归口单位。

5 实验室比对试验结果

5.1 比对实验概述

5.1.1 《肥料分级及要求》国家标准实验室比对实验于 2015 年 10 月至 11 月组织实施，有 8 个实验室参加对 10 个样品每个进行 2 次平行测定。这 8 个实验室为：江苏省产品质量监督检验研究院、云南省化工产品质量监督检验站、黑龙江省质量监督检测研究院、金正大生态工程集团股份有限公司、贵州省产品质量监督检验院、上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心、上海化工研究院检测中心（以上实验室顺序不分先后）。

5.1.2 本次实验室比对工作共进行肥料中总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈、水溶性氟、邻苯二甲酸之类总量以及石油烃含量的测定。

5.1.3 本试验共选用 10 个肥料样品，肥料编号和名称分别为：S1-钙镁磷肥、S2-缓释掺混肥料、S3-稳定性肥料、S4-过磷酸钙、S5-脲醛缓释肥料、S6-中微量元素颗粒肥料、S7-有机肥料、S8-有机-无机复混肥料、S9-高含量磷酸二、S10-复合肥料。

5.1.4 对试验结果的精密度计算按 GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度 2 方法进行。

5.2 总镍测定结果统计

5.2.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总镍的测定，测定结果列于表 12，分析结果以 mg/kg 表示。

表 12 总镍测定的原始数据

实 验 室 i	水平 j																			
	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9		S10	
1	210	190	4.28	3.52	4.29	3.80	5.60	5.78	2.11	2.63	72.1	72.8	10.1	10.6	6.89	7.23	1.25	1.26	3.75	3.58
2	152	146	4.08	4.06	4.12	4.00	6.33	6.15	2.67	2.69	46.6	46.9	9.55	9.32	6.38	6.89	1.19	1.13	3.82	4.00
3	196	200	3.42	4.44	4.32	4.76	4.31	4.87	3.02	3.76	79.2	83.4	9.24	9.43	7.52	8.32	0	0	3.73	4.11
4	160	167	18.2	17.6	15.6	15.2	9.22	9.18	8.14	7.92	59.5	56.2	9.94	10.0	2.96	2.78	1.46	1.50	6.28	6.14
5	238	242	3.84	4.44	4.36	4.80	6.39	6.69	2.92	2.82	89.5	92.3	10.6	11.2	11.5	11.9	0.944	0.936	3.94	3.92
6	197	197	4.74	4.59	4.72	4.69	6.69	7.14	2.92	2.88	74.9	74.4	14.0	15.2	5.76	6.03	0.87	0.809	4.00	4.33
7	177	167	7.53	7.29	6.62	6.65	3.58	3.92	0	0	73.7	76.5	5.53	5.90	3.28	3.54	0	0	1.84	2.18
8	207	209	5.10	5.20	6.10	5.60	6.40	5.40	1.10	1.10	66.6	67.0	11.3	9.70	7.00	6.50	1.00	1.20	4.30	4.00

注：部分未检出的数据，为了方便数据统计，数值按“0”计算，下同。

5.2.2 单元平均值

对总镍测定的单元平均值列于表 13，分析结果以 mg/kg 表示。

表 13 总镍测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	200	3.90	4.05	5.69	2.37	72.5	10.4	7.06	1.26	3.67
2	149	4.07	4.06	6.24	2.68	46.8	9.44	6.64	1.16	3.91
3	198	3.93	4.54	4.59	3.39	81.3	9.34	7.92	0.00	3.92
4	164	17.9	15.4	9.20	8.03	57.9	9.97	2.87	1.48	6.21
5	240	4.14	4.58	6.54	2.87	90.9	10.9	11.7	0.940	3.93
6	197	4.67	4.71	6.92	2.90	74.7	14.6	5.90	0.840	4.17
7	172	7.41	6.64	3.75	0.00	75.1	5.72	3.41	0	2.01
8	208	5.15	5.85	5.90	1.10	66.8	10.5	6.75	1.10	4.15

5.2.3 单元内绝对差

对总镍测定的单元内绝对差列于表 14，分析结果以 mg/kg 表示。

表 14 总镍测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	20.00	0.76	0.49	0.18	0.52	0.70	0.50	0.34	0.01	0.17
2	6.00	0.02	0.12	0.18	0.02	0.30	0.23	0.51	0.06	0.18
3	4.00	1.02	0.44	0.56	0.74	4.20	0.19	0.80	0.00	0.38
4	7.00	0.60	0.40	0.04	0.22	3.30	0.06	0.18	-0.04	0.14
5	4.00	0.60	0.44	0.30	0.10	2.80	0.60	0.40	0.01	0.02
6	0.00	0.15	0.03	0.45	0.04	0.50	1.20	0.27	0.06	0.33
7	10.00	0.24	0.03	0.34	0.00	2.80	0.37	0.26	0.00	0.34
8	2.00	0.10	0.50	1.00	0.00	0.40	1.60	0.50	0.20	0.30

5.2.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作

图，得到 Mandel h 图和 k 图。

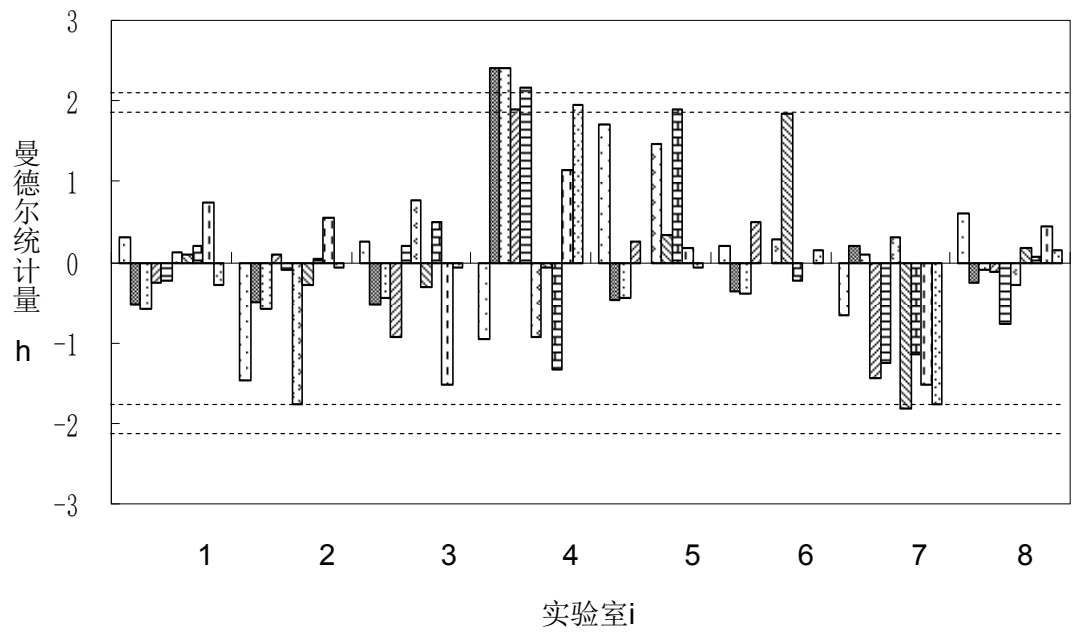


图 1 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

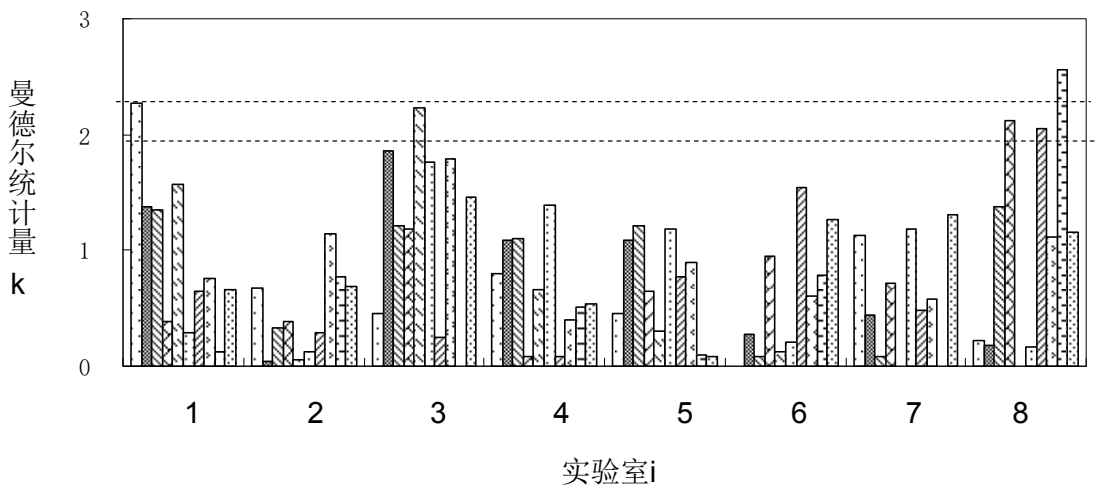


图 2 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 4 在水平 S2、S3、S5 各出现了离群值；实验室 4 在水平 S2 和 S10、实验室 2 在水平 S6、实验室 5 在水平 S8、实验室 7 在水

平 S7 各出现了岐离值。

K 图显示实验室 1、实验室 8 各在 1 个水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这两个实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 15。

表 15 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.644	0.238	0.237	0.175	0.623	0.390	0.529	0.400	0.815	0.267	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验临界值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 8 在水平 S9 表现为离群值，此结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 16。

表 16 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		1.465	1.714	0.7277	0.6937	Grubbs 检验统计量
S2; 7		0.521	2.401	3.1196	0.2174	
S3; 7		0.572	2.406	1.3249	0.2567	
S4; 8		1.448	1.905	0.9184	0.6402	
S5; 8		1.243	2.179	1.8531	0.5624	
S6; 8		1.751	1.473	0.3816	0.7024	
S7; 8		1.804	1.850	0.8108	0.7483	
S8; 8		1.336	1.887	0.8426	0.6472	
S9; 8		1.520	1.137	0.1470	1.5336	
S10; 8		1.748	1.951	0.9912	0.7628	
一个最大值或一个最小值	岐离值 (p=7)	2.020	2.020	2.020	2.020	Grubbs 检验临界值
		2.126	2.126	2.126	2.126	
	离群值 (p=7)	2.139	2.139	2.139	2.139	
		2.274	2.274	2.274	2.274	
两个最大值或两个最小值	岐离值 (p=7)	0.0708	0.0708	0.0708	0.0708	
		0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=7)	0.0308	0.0308	0.0308	0.0308	
		0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于 5%临界值的为岐离值。

Grubbs 检验表明没有离群值和岐离值。

5.2.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总镍含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 17，分析结果以%表示。

表 17 总镍含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	8	7	7	8	8	8	8	8	8	8
离群值	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值 m	191	4.75	4.92	6.10	2.92	70.7	10.1	6.53	0.847	4.00
重复性标准差 s_r	3.455	0.583	0.593	0.618	0.427	2.102	0.795	0.639	0.230	0.500
再现性标准差 s_R	28.733	1.322	1.054	1.683	2.366	13.773	2.496	2.777	0.580	2.336

5.2.6 精密度与 m 的关系

考察表 17 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0164m + 0.5002 \quad R^2 = 0.9620$$

$$s_R = 0.1478m + 1.2517 \quad R^2 = 0.9889$$

5.2.7 精密度结果

总镍测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0164m + 0.5002$

再现性标准差： $s_R = 0.1478m + 1.2517$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 2 个离群值而被剔除。

5.3 总钴测定结果统计

5.3.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总钴的测定，测定结果列于表 18，分析结果以 mg/kg 表示。

表 18 总钴测定的原始数据

实 验 室 i	水平 j																			
	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9		S10	
1	14.7	13.7	2.14	2.08	0.842	0.770	1.62	1.64	0.539	0.557	120	120	3.05	3.14	5.69	6.17	0.622	0.688	2.37	2.36
2	13.7	12.1	1.99	1.96	0.771	0.741	1.78	1.85	0.468	0.483	117	118	2.39	2.36	3.78	3.74	0.801	0.788	2.25	2.32
3	14.3	14.9	2.10	2.12	0.621	1.02	1.32	1.92	0.913	0.924	120	124	1.52	1.94	5.01	5.45	0	0	1.52	1.72
4	16.5	15.9	1.42	1.38	0.29	0.31	1.34	1.45	0	0	117.8	117.2	0	0	3.58	3.61	0	0	1.57	1.57
5	16.2	16.6	2.14	2.10	0.795	0.805	1.39	1.37	0.484	0.476	140	142	2.67	2.69	8.92	8.80	0.62	0.62	2.31	2.41
6	17.0	17.1	2.35	2.24	0.87	0.86	2.67	2.35	0.902	0.821	125	120	2.82	2.48	5.68	6.04	1.03	0.974	2.73	2.60
7	13.9	14.9	2.58	2.96	1.46	1.74	1.70	1.58	0.652	0.821	129	140	2.72	2.16	3.40	3.21	0	0	2.08	2.21
8	13.7	14.3	2.00	2.00	1.10	1.00	1.30	0.80	0.70	0.90	117	117	3.10	3.60	4.20	4.50	1.00	1.30	2.10	1.70

5.3.2 单元平均值

对总钴测定的单元平均值列于表 19，分析结果以 mg/kg 表示。

表 19 总钴测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	14.2	2.11	0.806	1.63	0.548	120	3.10	5.93	0.655	2.37
2	12.9	1.98	0.756	1.82	0.476	117	2.38	3.76	0.795	2.29
3	14.6	2.11	0.821	1.62	0.919	122	1.73	5.23	0	1.62
4	16.2	1.40	0.300	1.40	0.000	118	0.00	3.60	0	1.57
5	16.4	2.12	0.800	1.38	0.480	141	2.68	8.86	0.620	2.36
6	17.1	2.30	0.865	2.51	0.862	122	2.65	5.86	1.00	2.67
7	14.4	2.77	1.60	1.64	0.737	134	2.44	3.31	0	2.15
8	14.00	2.00	1.05	1.05	0.80	117.00	3.35	4.35	1.15	1.90

5.3.3 单元内绝对差

对总钴测定的单元内绝对差列于表 20，分析结果以 mg/kg 表示。

表 20 总钴测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	1.00	0.06	0.07	0.02	0.02	0.00	0.09	0.48	0.07	0.01
2	1.60	0.03	0.03	0.07	0.02	1.00	0.03	0.04	0.01	0.07
3	0.60	0.02	0.40	0.60	0.01	4.00	0.42	0.44	0.00	0.20
4	0.60	0.04	0.02	0.11	0.00	0.60	0.00	0.03	0.00	0.00
5	0.40	0.04	0.01	0.02	0.01	2.00	0.02	0.12	0.00	0.10
6	0.10	0.11	0.01	0.32	0.08	5.00	0.34	0.36	0.06	0.13
7	1.00	0.38	0.28	0.12	0.17	11.00	0.56	0.19	0.00	0.13
8	0.60	0.00	0.10	0.50	0.20	0.00	0.50	0.30	0.30	0.40

5.3.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作图，得到 Mandel h 图和 k 图。

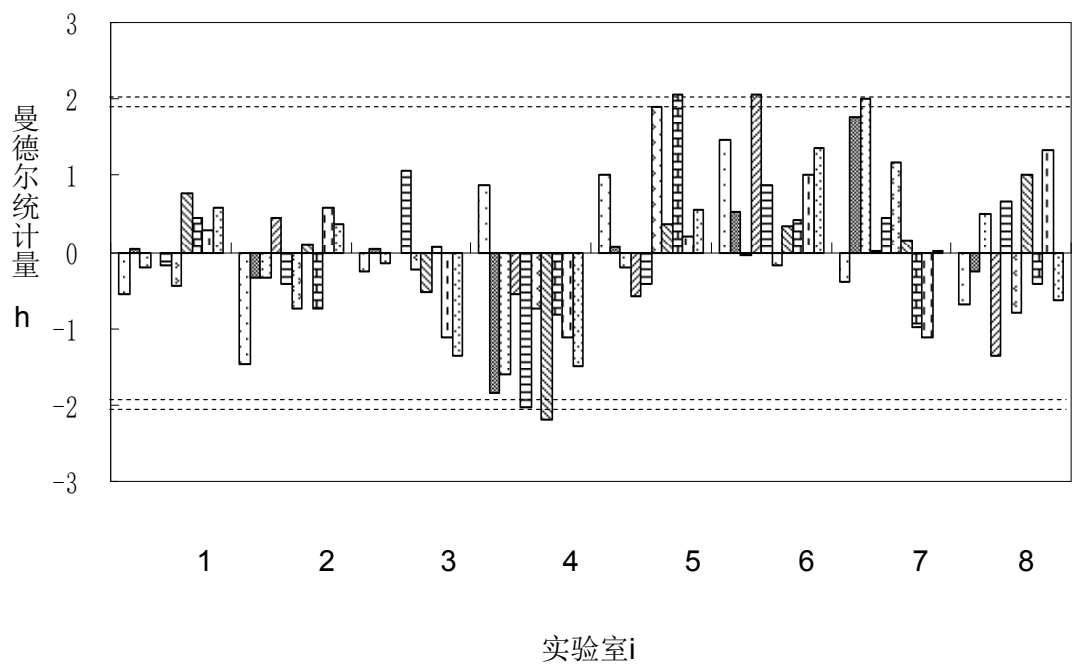


图 3 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

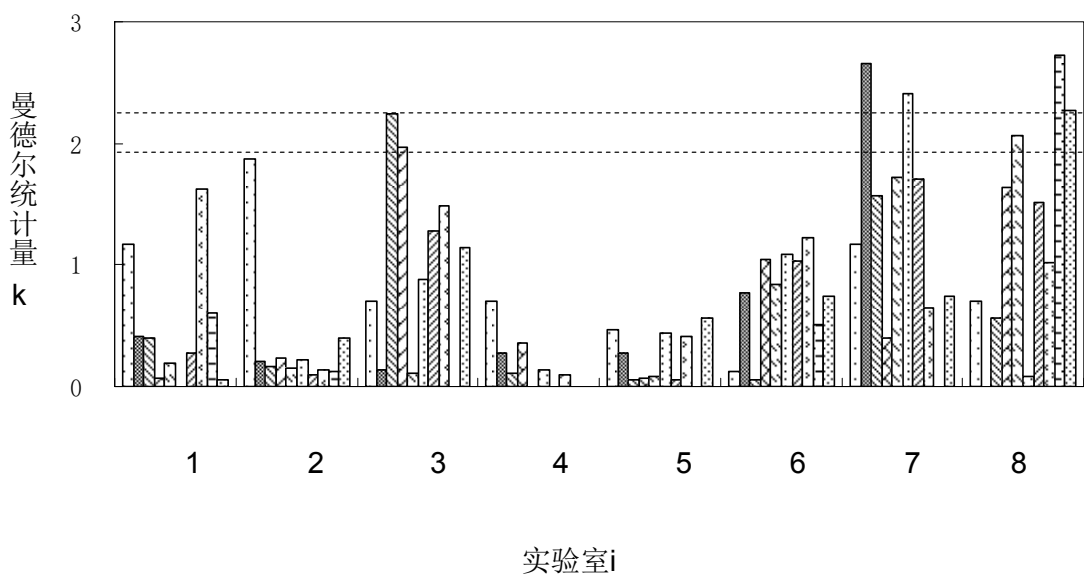


图 4 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 3 在水平 S7、实验室 6 在水平 S4 各出现了离群值；实验室 4 在水平 S2、实验室 5 在水平 S8、实验室 7 在水平 S3 各出现了歧

离值。

K 图显示实验室 7、实验室 8 各在 2 个水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这两个实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 21。

表 21 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.441	0.877	0.626	0.483	0.527	0.723	0.363	0.331	0.922	0.643	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验临界值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 7 在水平 S2、实验室 8 在水平 S9 上表现为离群值，这些结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 22。

表 22 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		1.463	1.454	0.7534	0.5825	Grubbs 检验统计量
S2; 8		0.522	1.843	0.4039	0.5317	
S3; 8		2.007	1.590	1.2601	0.5722	
S4; 8		2.072	1.365	1.5336	0.5430	
S5; 8		1.061	2.023	0.2937	0.7651	
S6; 8		1.908	0.795	1.6231	0.1131	
S7; 8		1.015	2.192	0.1119	0.8116	
S8; 8		2.056	0.991	1.7224	0.5499	
S9; 8		1.325	1.124	0.6925	0.6174	
S10; 8		1.428	1.409	0.4162	0.7301	
一个最大值或一个最小值	岐离值 (p=8)	2.126	2.126	2.126	2.126	Grubbs 检验临界值
	离群值 (p=8)	2.274	2.274	2.274	2.274	
两个最大值或两个最小值	岐离值 (p=8)	0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=8)	0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于 5%临界值的为岐离值。

Grubbs 检验表明没有离群值和岐离值。

5.3.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总钴含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 23，分析结果以%表示。

表 23 总钴含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
离群值	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值 m	15.0	2.10	0.875	1.63	0.603	124	2.29	5.11	0.528	2.11
重复性标准差 s_r	0.967	0.362	0.234	0.319	0.194	2.784	0.378	0.565	0.182	0.363
再现性标准差 s_R	1.578	0.457	0.397	0.481	0.328	9.130	1.078	1.866	0.487	0.464

5.3.6 精密度与 m 的关系

考察表 23 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0202m + 0.3232 \quad R^2 = 0.9655$$

$$s_R = 0.0694m + 0.5565 \quad R^2 = 0.9796$$

5.3.7 精密度结果

总钴测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0202m + 0.3232$

再现性标准差： $s_R = 0.0694m + 0.5565$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中没有离群值和歧离值。

5.4 总硒测定结果统计

5.4.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总硒的测定，测定结果列于表 24，分析结果以 mg/kg 表示。

5.4.2 单元平均值

对总硒测定的单元平均值列于表 25，分析结果以 mg/kg 表示。

表 25 总硒测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0	0	0	0	0	26.8	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	20.7	1.91	0	0.458	0
3	6.61	0	0	0	0	10.5	3.32	0	0	0
4	25.6	0.655	0.485	13.59	0.12	36.8	6.73	2.80	0	1.45
5	0.180	0	0	0	0.2	17.9	2.74	0.43	0.140	0.140
6	1.38	0.0670	1.08	2.08	2.99	17.9	2.11	1.81	2.25	1.13
7	0	0	0	2.17	1.85	13.4	4.43	0	1.34	2.46
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.4.3 单元内绝对差

对总硒测定的单元内绝对差列于表 26，分析结果以 mg/kg 表示。

表 26 总硒测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-18.70	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70	0.10	0.00	0.07	0.00
3	0.60	0.02	0.40	0.00	0.00	0.60	0.61	0.00	0.00	0.00
4	0.58	0.01	0.02	0.46	0.00	-0.30	0.15	0.08	0.00	0.14
5	0.40	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.20	0.04	0.00	0.00	0.00
6	0.10	0.00	0.00	0.03	0.59	-0.30	0.38	0.69	0.01	0.01
7	1.00	0.38	0.28	0.18	0.06	0.60	0.38	0.00	0.03	0.25
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

5.4.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作

图，得到 Mandel h 图和 k 图。

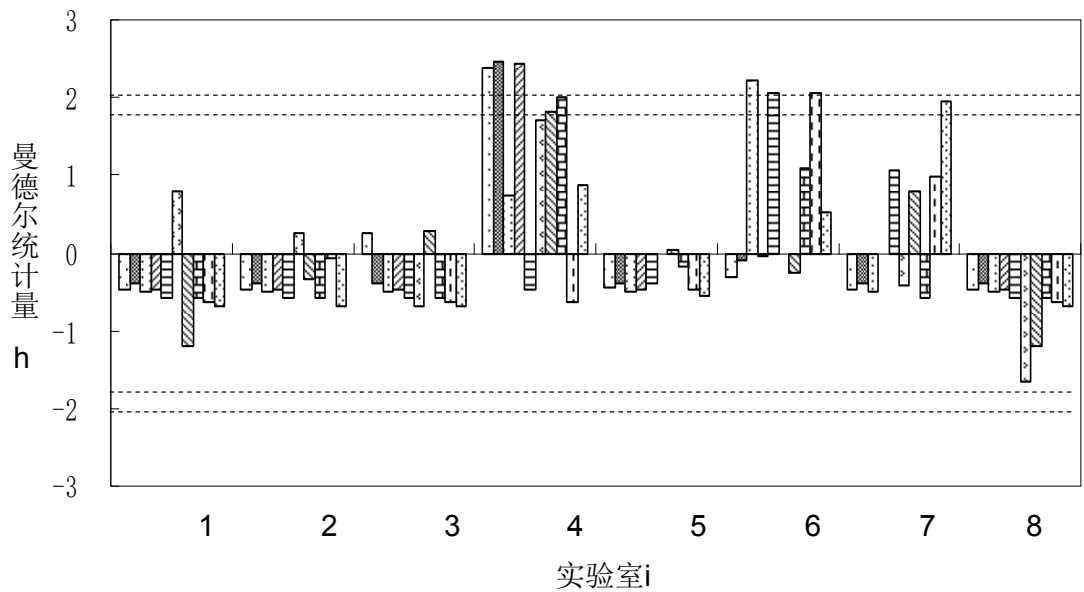


图 5 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

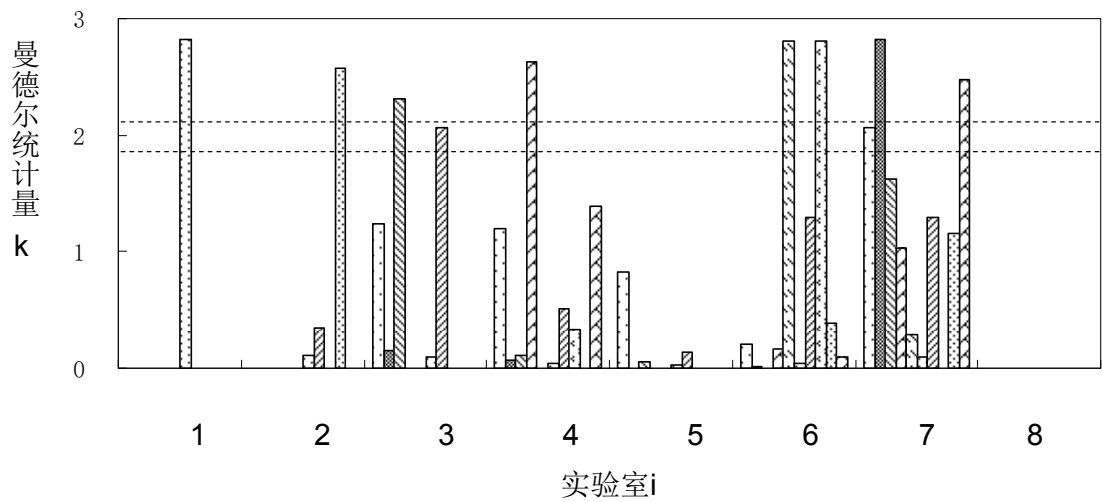


图 6 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 4 在水平 S1、S2、S4，实验室 6 在水平 S3 和 S9 各出现了离群值；实验室 4 在水平 S7 和 S8、实验室 6 在水平 S5 各出现了歧

离值。

K 图显示有 6 个实验室各在 1 个水平的重复性测试结果有较大的变异。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 27。

表 27 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.536	0.997	0.670	0.864	0.990	0.996	0.535	0.987	0.818	0.001	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验临界值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明有 6 个实验室各在 1 个水平上表现为离群值。

Grubbs 检验法

由于 S2、S3、S4、S8 这四个样品绝大多数硒含量未检出，且之前的 Mandel 和 Cochran 检验结果也不理想，故仅对 S1、S5、S6、S7、S9 和 S10 这 6 个样品进行 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 28。

表 28 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		0.473	2.394	1.1050	0.0027	Grubbs 检验统计量
S5; 8		0.566	2.057	0.8779	0.0041	
S6; 8		1.644	1.717	0.4180	0.3354	
S7; 8		1.185	1.818	0.4651	0.2757	
S8; 8		0.626	2.066	0.8507	0.0348	
S10; 8		0.694	1.942	0.8166	0.1677	
一个最大值或一个最小值	岐离值 (p=7)					Grubbs 检验临界值
		2.020	2.020	2.020	2.020	
	(p=8)	2.126	2.126	2.126	2.126	
	离群值 (p=7)					
		2.139	2.139	2.139	2.139	
两个最大值或两个最小值	(p=8)	2.274	2.274	2.274	2.274	
	岐离值 (p=7)					
		0.0708	0.0708	0.0708	0.0708	
	(p=8)	0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=7)					
		0.0308	0.0308	0.0308	0.0308	
	(p=8)	0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于 5%临界值的为岐离值。

Grubbs 检验表明在一个离群值检验中，S1 样品的最大值为离群值，剔除该值后再进行一个离群值检验，S1 样品的仍有一个最大值为离群值，

仍需剔除；在两个离群值检验中，S1、S5 和 S9 两个样品的两个最大值为离群值，剔除这些数据。在剔除 S1 的四个数据后，剩下的数据均为未检出，故不再对 S1 样品进行后续数据统计。

5.4.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总硒含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 29，分析结果以%表示。

表 29 总硒含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S5	S6	S7	S9	S10
实验室数	8	8	8	8	8
离群值	2	0	0	2	0
平均值 m	0.0533	18.0	2.65	0.0996	0.211
重复性标准差 s_r	0.067	1.060	0.407	0.091	0.133
再现性标准差 s_R	0.098	10.958	2.258	0.195	0.660

5.4.6 精密度与 m 的关系

考察表 29 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0529m + 0.1296 \quad R^2 = 0.9636$$

$$s_R = 0.5934m + 0.3426 \quad R^2 = 0.9968$$

5.4.7 精密度结果

总硒测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0529m + 0.1296$

再现性标准差： $s_R = 0.5934m + 0.3426$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 4 个离群值而被剔除。

5.5 总钒测定结果统计

5.5.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总钒的测定，测定结果列于表 30，分析结果以 mg/kg 表示。

表 30 总钒测定的原始数据

实 验 室 i	水平 j																			
	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9		S10	
1	63.4	71.8	7.59	7.46	14.8	14.8	37.9	41.7	4.96	5.18	36.1	35.1	13.9	17.3	43.2	43.8	0.817	0.709	13.6	13.4
2	59.0	56.3	5.50	5.61	13.5	13.1	40.0	37.0	4.39	4.40	28.1	27.1	9.38	9.13	34.5	33.9	0.699	0.706	10.9	11.2
3	67.8	68.0	5.62	5.54	12.6	12.9	37.2	39.4	4.02	4.64	33.0	32.9	10.3	10.8	32.0	33.4	0.823	1.05	10.1	10.5
4	64.4	64.6	4.92	4.78	12.42	12.32	36.3	36.4	3.33	3.18	31.5	31.7	6.73	6.81	31.6	32.3	0	0	9.50	9.43
5	79.5	78.5	8.85	8.93	15.6	15.5	46.2	46.0	5.80	5.88	42.0	42.0	29.6	30.0	50.5	51.9	0.498	0.502	16.2	16.2
6	93.4	93.9	8.99	8.90	16.1	16.1	48.0	47.5	5.78	5.85	44.3	43.4	14.2	14.0	42.6	42.7	0.819	0.887	14.9	14.7
7	74.2	78.9	6.45	6.65	13.5	14.1	39.1	38.4	5.21	4.71	39.8	41.8	12.5	13.3	38.8	37.8	1.45	1.78	12.6	13.7
8	61.4	60.6	6.1	6.6	19.3	18.9	38.3	38.1	4.4	4.0	17.3	16.5	9.3	9.2	34.1	33.7	0	0	11.1	10.6

5.5.2 单元平均值

对总钒测定的单元平均值列于表 31，分析结果以 mg/kg 表示。

表 31 总钒测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	67.6	7.53	14.8	39.8	5.07	35.6	15.6	43.5	0.763	13.5
2	57.7	5.56	13.3	38.5	4.40	27.6	9.26	34.2	0.703	11.1
3	67.9	5.58	12.8	38.3	4.33	33.0	10.6	32.7	0.937	10.3
4	64.5	4.85	12.4	36.4	3.26	31.6	6.77	32.0	0.000	9.47
5	79.0	8.89	15.6	46.1	5.84	42.0	29.8	51.2	0.500	16.2
6	93.7	8.95	16.1	47.8	5.82	43.9	14.1	42.7	0.853	14.8
7	76.6	6.55	13.8	38.8	4.96	40.8	12.9	38.3	1.62	13.2
8	61.0	6.35	19.1	38.2	4.20	16.9	9.25	33.9	0.000	10.9

5.5.3 单元内绝对差

对总钒测定的单元内绝对差列于表 32，分析结果以 mg/kg 表示。

表 32 总钒测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	8.40	0.13	0.00	3.80	0.22	1.00	3.40	0.60	0.11	0.20
2	2.70	0.11	0.40	3.00	0.01	1.00	0.25	0.60	0.01	0.30
3	0.20	0.08	0.30	2.20	0.62	0.10	0.50	1.40	0.23	0.40
4	0.20	0.14	0.10	0.10	0.15	0.20	0.08	0.70	0.00	0.07
5	1.00	0.08	0.10	0.20	0.08	0.00	0.40	1.40	0.00	0.00
6	0.50	0.09	0.00	0.50	0.07	0.90	0.20	0.10	0.07	0.20
7	4.70	0.20	0.60	0.70	0.50	2.00	0.80	1.00	0.33	1.10
8	0.80	0.50	0.40	0.20	0.40	0.80	0.10	0.40	0.00	0.50

5.5.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作

图，得到 Mandel h 图和 k 图。

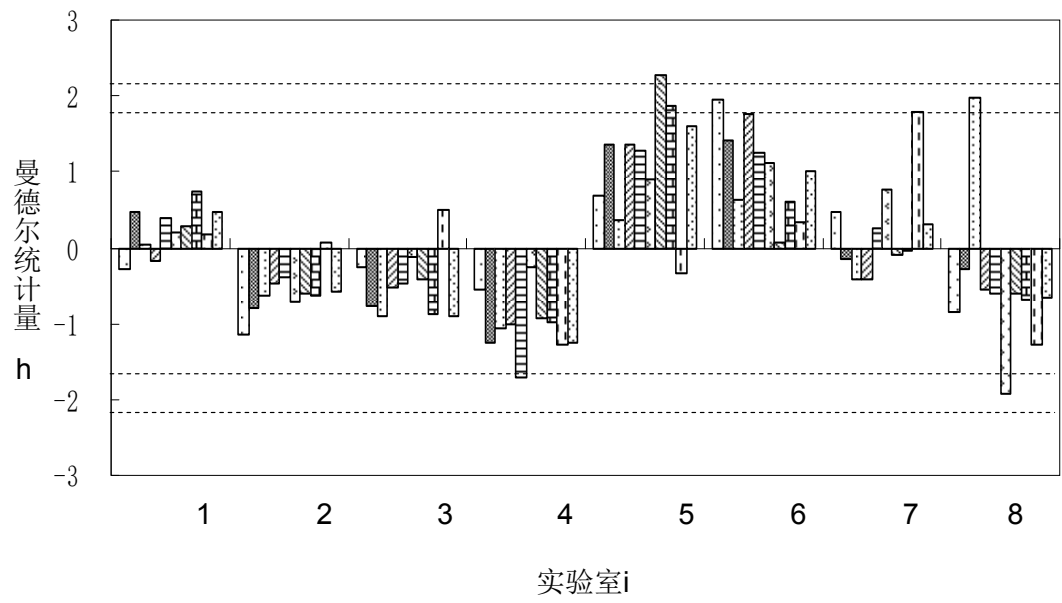


图 7 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

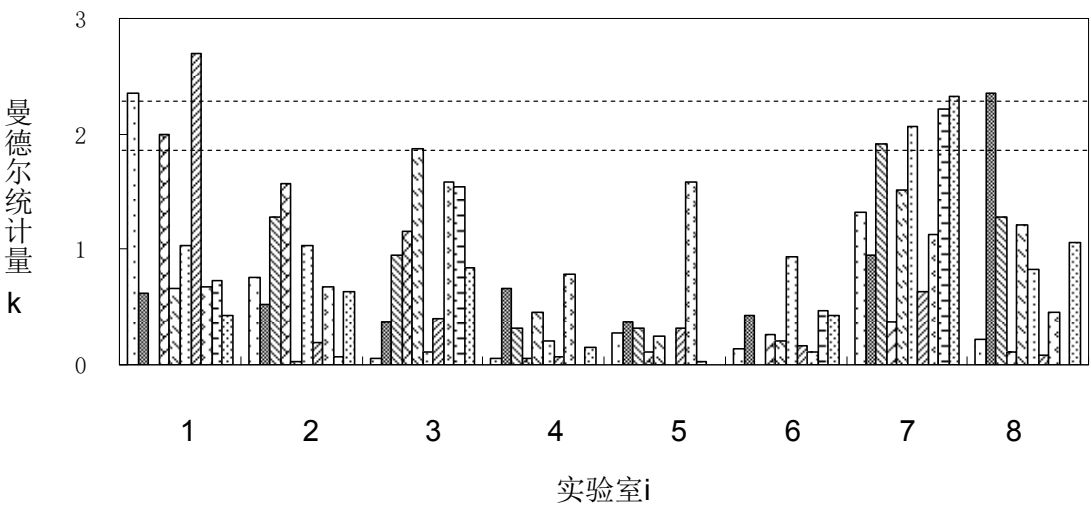


图 8 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 5 在水平 S7 出现了离群值；实验室 5 在水平 S8、实验室 6 在水平 S1 和 S4、实验室 7 在水平 S9、实验室 8 在水平 S6 各出现了岐离值。

K 图显示实验室 1、实验室 7、实验室 8 各在不同水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这些实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 33。

表 33 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.692	0.695	0.456	0.496	0.438	0.533	0.908	0.311	0.616	0.674	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验临界值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 1 在水平 S7 表现为离群值，此结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 34。

表 34 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		1.465	0.596	0.0063	0.0023	Grubbs 检验统计量
S2; 8		0.521	0.212	0.2536	0.1154	
S3; 8		0.572	0.107	0.0317	0.0110	
S4; 8		1.448	0.499	0.0106	0.0007	
S5; 8		1.243	0.201	0.0400	0.0391	
S6; 8		1.751	0.772	0.0146	0.0372	
S7; 8		1.804	0.329	2.0611	0.2663	
S8; 8		1.336	0.507	0.0287	0.0111	
S9; 8		1.520	0.733	0.4148	0.4131	
S10; 8		1.748	0.150	0.0405	0.0239	
一个最大或一个最小值	岐离值 (p=8)	2.126	2.126	2.126	2.126	Grubbs 检验临界值
	离群值 (p=8)	2.274	2.274	2.274	2.274	
两个最大或两个最小值	岐离值 (p=8)	0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=8)	0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于 5%临界值的为岐离值。

Grubbs 检验表明没有样品 S1、S3、S4、S5、S6 和 S8 的两个最大值和两个最小值均为离群值，S10 的两个最大值为离群值，剔除这些数据。

5.5.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总钒含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 35，分析结果以%表示。

表 35 总钒含量的平均值 \bar{m} 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
离群值	4	0	4	4	4	4	0	4	0	6
平均值 \bar{m}	69.1	6.78	14.4	38.8	4.69	35.2	13.5	37.3	0.671	11.4
重复性标准差 s_r	2.940	0.651	1.340	2.203	0.766	2.099	0.920	2.158	0.205	0.974
再现性标准差 s_R	5.577	1.607	1.383	2.203	2.787	4.326	7.210	4.388	0.545	1.745

5.5.6 精密度与 \bar{m} 的关系

考察表 35 中标准差与平均值 \bar{m} 的关系，发现随着 \bar{m} 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 与 \bar{m} 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0396\bar{m} + 0.5068 \quad R^2 = 0.9416$$

s_R 与 \bar{m} 没有关系，用其平均值表示：

$$s_R = 3.177$$

5.5.7 精密度结果

总钒测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0396\bar{m} + 0.5068$

再现性标准差： $s_R = 3.177$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测出 14 个离群值，这些数据予以剔除。

5.6 总锑测定结果统计

5.6.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总锑的测定，测定结果列于表 36，分析结果以 mg/kg 表示。

5.6.2 单元平均值

对总镉测定的单元平均值列于表 37，分析结果以 mg/kg 表示。

表 37 总镉测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	2.29	1.65	0.94	0.47	0.26	4.04	0.654	0.299	1.18	1.68
2	0.00	1.68	0.83	0.79	0.65	13.4	0.567	1.41	1.63	1.71
3	8.52	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	25.9	0.00	0.00	8.79	0.00	26.4	0.890	0.610	0.00	1.42
5	0.470	1.26	0.12	0.00	0.87	1.26	0.200	0.0	0.940	1.59
6	8.25	4.35	2.13	2.00	1.14	5.48	1.33	3.47	1.39	2.66
7	5.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.6.3 单元内绝对差

对总镉测定的单元内绝对差列于表 38，分析结果以 mg/kg 表示。

表 38 总镉测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0.47	0.27	0.02	0.95	0.51	0.97	0.07	0.60	0.85	0.50
2	0.00	0.03	0.18	0.05	0.02	0.60	0.02	0.12	0.06	0.06
3	1.01	0.02	0.40	0	0	0	0	0	0	0
4	0.40	0.00	0.02	0.05	0.00	0.13	0.12	0.02	0	0.09
5	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.06	0.03	0	0.02	0.04
6	0.35	0.09	0.01	0.53	0.27	0.61	0.22	0.24	0.01	0.42
7	0.24	0.38	0.28	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.6.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作

图，得到 Mandel h 图和 k 图。

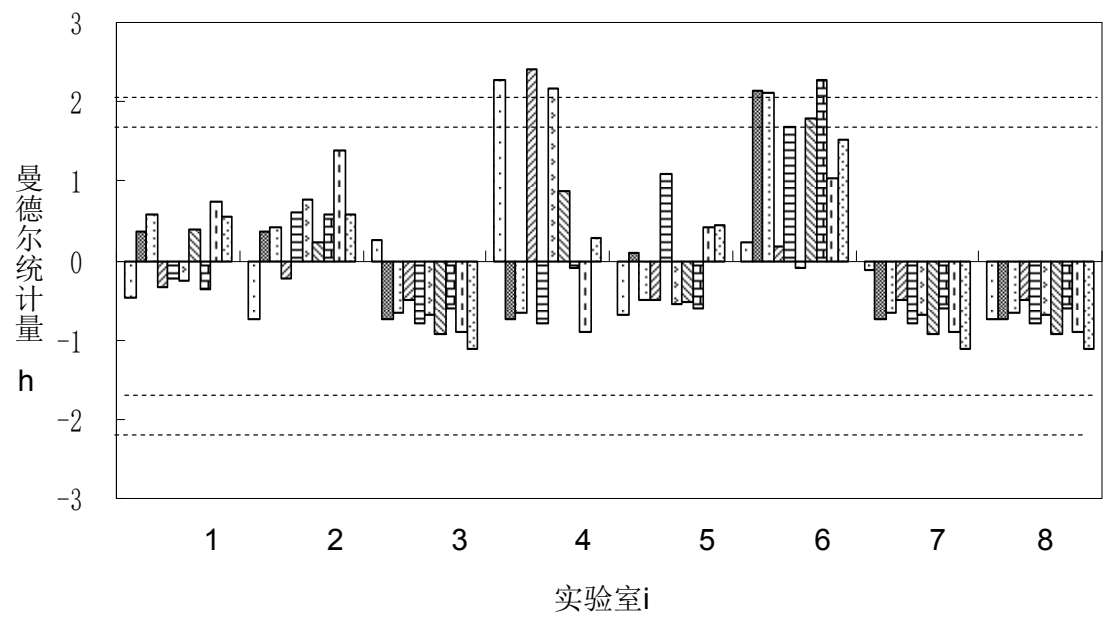


图 9 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

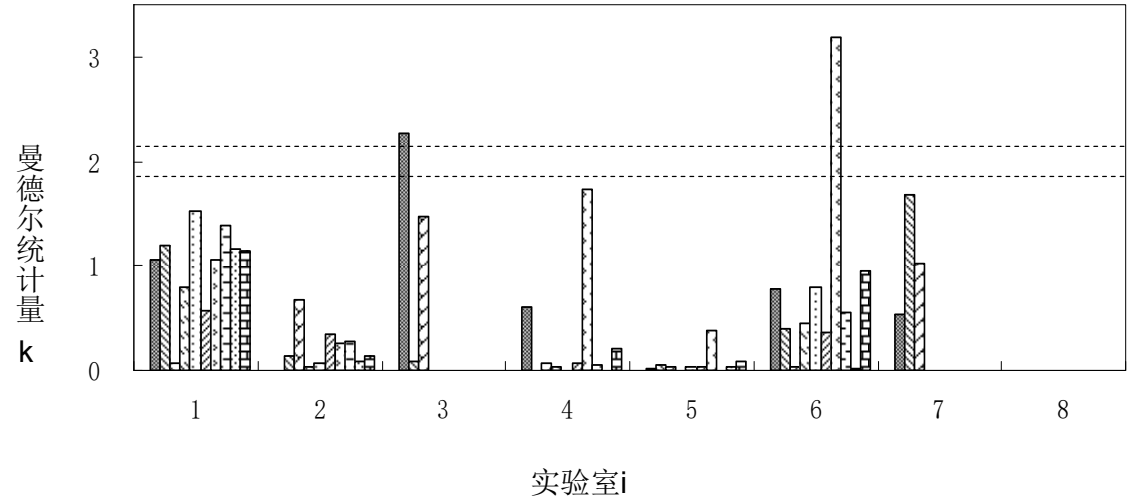


图 10 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 4 在水平 S1、S4、S6 各出现了离群值，实验室 6 在

水平 S2、S3、S8 各出现了离群值；实验室 6 在水平 S7 出现了岐离值。

K 图显示实验室 3、实验室 6 各在 1 个水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这两个实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 39。

表 39 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.140	0.637	0.586	0.758	0.782	0.556	0.700	0.831	0.994	0.569	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验临界值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 1 在水平 S9 表现为离群值，此结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 40。

表 40 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j: p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		0.732	2.263	0.7958	0.1086	Grubbs 检验统计量
S2; 8		0.737	2.135	0.7931	0.1797	
S3; 8		0.657	2.124	0.8357	0.1343	
S4; 8		0.498	2.410	1.0935	0.0226	
S5; 8		0.793	1.682	0.7605	0.2367	
S6; 8		0.680	2.161	0.8239	0.0471	
S7; 8		0.925	1.779	0.6738	0.2672	
S8; 8		0.596	2.264	0.8645	0.0314	
S9; 8		0.900	1.388	0.6911	0.4278	
S10; 8		1.124	1.517	0.5190	0.5201	
一个最大 值或 一个最小 值	岐离值 (p=7)	2.020	2.020	2.020	2.020	Grubbs 检验 临界值
		2.126	2.126	2.126	2.126	
	离群值 (p=7)	2.139	2.139	2.139	2.139	
		2.274	2.274	2.274	2.274	
两个最大 值或 两个最小 值	岐离值 (p=7)	0.0708	0.0708	0.0708	0.0708	
		0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=7)	0.0308	0.0308	0.0308	0.0308	
		0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。检验表明实验室 4 在 S4 水平上的数据为离群值，将此数据剔除后再次进行 Grubbs 检验，则没有离群值。

对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于

5%临界值的为歧离值。检验表明，在 S1、S4、S6 和 S8 水平上的两个最大值为离群值，这些数据予以剔除。

5.6.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总锑含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 41，分析结果以%表示。

表 41 总锑含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
离群值	2	0	0	3	0	2	0	2	0	0
平均值 m	2.71	1.12	0.502	0.158	0.364	1.80	0.455	0.151	0.641	1.13
重复性标准差 s_r	0.475	0.264	0.177	0.125	0.174	0.335	0.169	0.112	0.200	0.266
再现性标准差 s_R	3.389	1.524	0.774	0.363	0.556	2.032	0.506	0.267	0.726	1.025

5.6.6 精密度与 m 的关系

考察表 41 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$\begin{aligned} s_r &= 0.1343m + 0.1087 & R^2 &= 0.9918 \\ s_R &= 1.1691m + 0.0621 & R^2 &= 0.9704 \end{aligned}$$

5.6.7 精密度结果

总锑测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.1343m + 0.1087$

再现性标准差： $s_R = 1.1691m + 0.0621$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 10 个离群值而被剔除。

5.7 总铊测定结果统计

5.7.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对总铊的测定，测定结果列于表 42，分析结果以 mg/kg 表示。由表 42 可知，实验室 4 测试的数据明显偏高，因此此实验室的数据不可信，将此实验室剔除。此外，S1、S4、S5、S7、S8、S9 和 S10 这 7 个样品的总铊含量基本未检出，因此这 7 个样品的数据不参加后续统计。

5.7.2 单元平均值

对总铊测定的单元平均值列于表 43，分析结果以 mg/kg 表示。

表 43 总铊测定的单元平均值

实验室 i	水平 j		
	S2	S3	S6
1	0.24	0.97	55.55
2	0.45	0.88	41.10
3	1.19	1.71	77.95
5	0.19	0.63	44.20
6	0.00	1.07	87.30
7	1.47	2.38	72.10
8	0.00	0.00	0.00

5.7.3 单元内绝对差

对总铊测定的单元内绝对差列于表 44，分析结果以 mg/kg 表示。

表 44 总铊测定的单元内绝对差

实验室 i	水平 j		
	S2	S3	S6
1	0.47	0.23	0.90
2	0.04	0.06	1.80
3	0.02	0.40	-2.90
4	-0.61	0.02	2.00
5	0.00	0.01	-0.80
6	0.00	-0.22	0.60
7	0.38	0.28	-3.80
8	0.00	0.00	0.00

5.7.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作图，得到 Mandel h 图和 k 图。

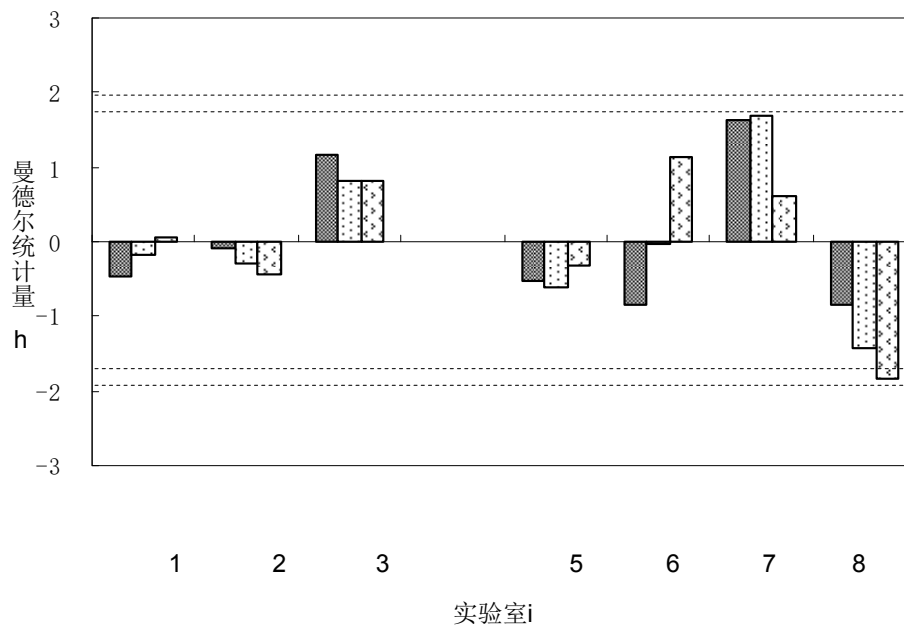


图 11 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

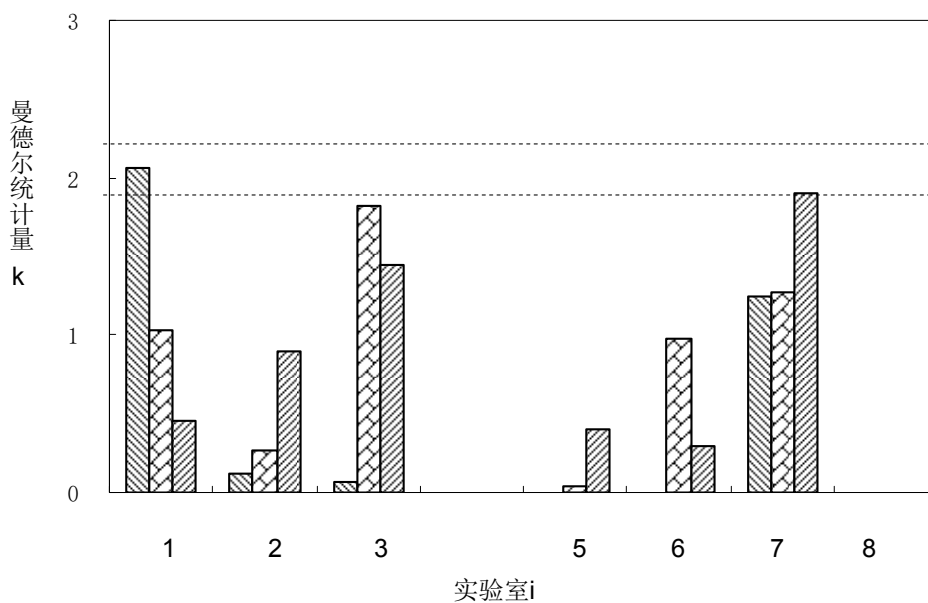


图 12 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 8 在水平 S6 出现了歧离值。

K 图显示有 2 个实验室各在 1 个水平的重复性测试结果有较大变异。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 45。

表 45 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S2	S3	S6	检验类型
C	0.501	0.470	0.264	检验统计量
岐离值 (p=7)	0.838	0.838	0.838	检验临界值
离群值 (p=7)	0.727	0.727	0.727	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。Cochran 检验表明没有离群值和岐离值。

Grubbs 检验法

对单元平均值进行检验，结果列于表 46。

表 46 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S2; 7		0.859	1.640	0.656	0.069	Grubbs 检验统计量
S3; 7		1.426	1.686	0.236	0.107	
S6; 7		1.837	1.131	0.233	0.550	
一个最大值或 一个最小值	岐离值 (p=7)	2.020	2.020	2.020	2.020	Grubbs 检验临界值
	离群值 (p=7)	2.139	2.139	2.139	2.139	
两个最大值或 两个最小值	岐离值 (p=7)	0.0708	0.0708	0.0708	0.0708	
	离群值 (p=7)	0.0308	0.0308	0.0308	0.0308	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。

对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于 5%临界值的为岐离值。

Grubbs 检验表明在一个离群值检验中，未发现离群值在两个离群值检验中，S2 的两个最大值为离群值，此两个数据需剔除。

5.7.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中总铈含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 47，分析结果以%表示。

表 47 总铈含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S2	S3	S6
实验室数	7	7	7
离群值	2	0	0
平均值 m	0.176	1.091	54.029
重复性标准差 s_r	0.0176	0.0779	1.9640
再现性标准差 s_R	0.211	0.790	29.446

5.7.6 精密度与 m 的关系

考察表 47 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0359m + 0.0249$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$s_R = 0.5421m + 0.1567$$

$$R^2 = 1$$

5.7.7 精密度结果

总铊测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0359m + 0.0249$

再现性标准差： $s_R = 0.5421m + 0.1567$

上述结论是通过有 7 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 2 个离群值而被剔除。

5.8 水溶性氟测定结果统计

5.8.1 原始数据

有 8 个实验室参加了对水溶性氟的测定，测定结果列于表 48，分析结果以 mg/kg 表示。

表 48 水溶性氟测定的原始数据

实 验 室 i	水平 j																			
	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9		S10	
1	574	606	2670	2640	9100	9070	6640	6520	4640	4680	91.1	83.3	426	389	1660	1600	2790	2860	8090	8900
2	140	150	826	811	3448	3156	887	906	1254	1242	25.5	26.6	143	132	269	245	1780	1840	4229	4528
3	1640	1680	7010	6710	19100	17900	7540	7970	8960	8590	96	122	651	711	2670	2660	5610	5390	20900	20300
4	196	188	1090	1130	2890	2780	1700	1690	1840	1790	58.1	60.2	240	223	925	917	1310	1320	400	4120
5	285	261	1240	1240	4040	4120	1100	1120	1830	1830	28.9	29.3	130	134	456	444	1630	1660	4670	4570
6	1412	1452	7847	7856	23811	23730	8973	9095	105	110	11118	11549	642	688	4112	4073	10157	10145	41895	41346
7	230	232	1238	1263	3892	3689	789	809	1432	1304	57.4	57.7	160	161	264	279	714	646	2220	2010
8	94.2	95.1	1580	1594	3850	3770	1080	1055	1652	1589	184	181	260	249	540	554	1632	1622	3831	3793

5.8.2 单元平均值

对水溶性氟测定的单元平均值列于表 49，分析结果以 mg/kg 表示。

表 49 水溶性氟测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	590	2655	9085	6580	4660	87.2	408	1630	2825	8495
2	145	819	3302	897	1248	26.1	138	257	1810	4379
3	1660	6860	18500	7755	8775	109	681	2665	5500	20600
4	192	1110	2835	1695	1815	59.2	232	921	1315	2260
5	273	1240	4080	1110	1830	29.1	132	450	1645	4620
6	1432	7852	23771	9034	108	11334	665	4093	10151	41621
7	231	1251	3791	799	1368	57.6	161	272	680	2115
8	94.7	1587	3810	1068	1621	183	255	547	1627	3812

5.8.3 单元内绝对差

对水溶性氟测定的单元内绝对差列于表 50，分析结果以 mg/kg 表示。

表 50 水溶性氟测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	32	30	30	120	40	7.8	37	60	70	810
2	10	15	292	19	12	1.1	11	24	60	299
3	40	300	1200	430	370	26	60	10	220	600
4	8	40	110	10	50	2.1	17	8	10	3720
5	24	0	80	20	0	0.4	4	12	30	100
6	40	9	81	122	5	431	46	39	12	549
7	2	25	203	20	128	0	1	15	68	210
8	0.9	14	80	25	63	3	11	14	10	38

5.8.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k ，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作图，得到 Mandel h 图和 k 图。

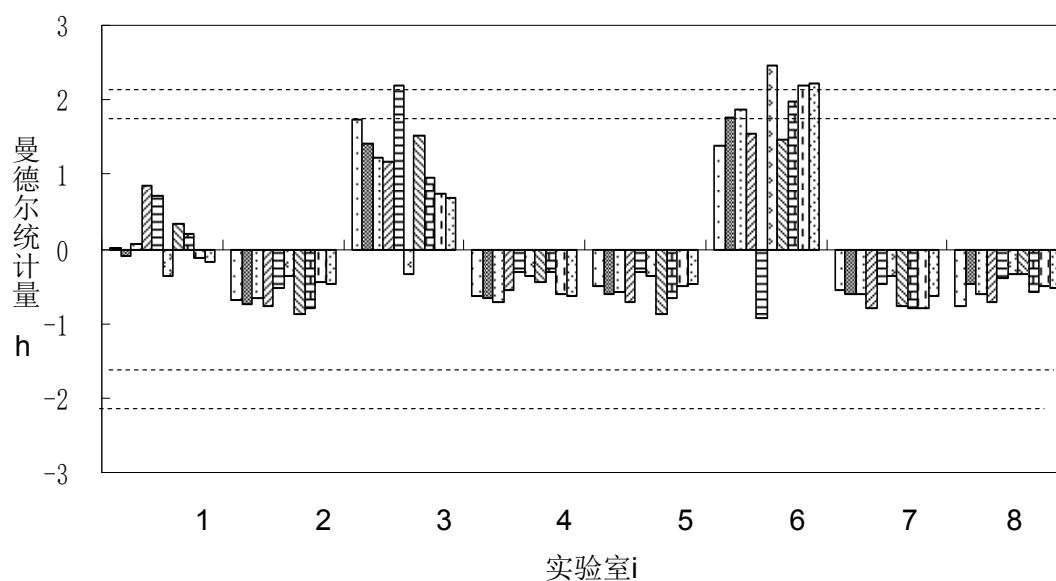


图 13 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

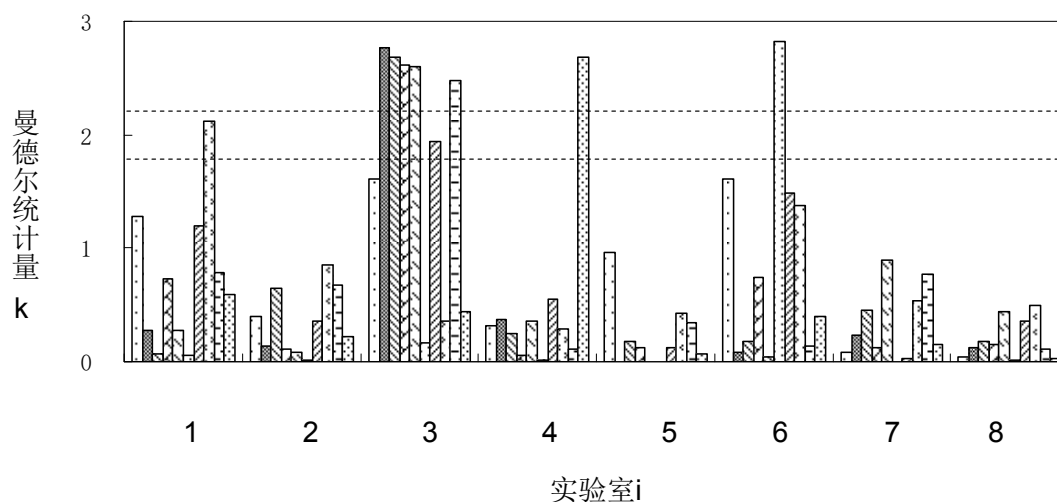


图 14 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 3 在水平 S5，实验室 6 在水平 S6、S9、S10 各出现了离群值；实验室 6 在水平 S2、S3、S8 各出现了岐离值。

K 图显示实验室 3、实验室 4 和实验室 6 各在不同水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这些实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 51。

表 51 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验类型
C	0.322	0.961	0.901	0.856	0.848	0.996	0.472	0.560	0.771	0.904	检验统计量
岐离值 (p=8)	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	0.794	检验 临界 值
离群值 (p=8)	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	0.680	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 3 在水平 S2、S3、S4、S5、S6 以及实验室 4 在水平 S10 表现为离群值，这些结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 52。

表 52 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j: p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 8		0.779	1.749	1.9570	0.1427	Grubbs 检验统计量
S2; 8		0.750	1.759	0.7511	0.0347	
S3; 8		0.720	1.873	0.7137	0.0505	
S4; 8		0.799	1.536	0.7296	0.2781	
S5; 8		0.925	2.194	0.8526	0.0413	
S6; 8		0.367	2.475	2.8813	0.3571	
S7; 8		0.887	1.528	0.3481	0.0741	
S8; 8		0.795	1.985	0.7979	0.1082	
S9; 8		0.792	2.193	0.8042	0.2289	
S10; 8		0.644	2.224	1.3275	0.0318	
一个最大 值或 一个最小 值	岐离值 (p=7)	2.020	2.020	2.020	2.020	Grubbs 检验 临界值
		2.126	2.126	2.126	2.126	
	离群值 (p=7)	2.139	2.139	2.139	2.139	
		2.274	2.274	2.274	2.274	
两个最大 值或 两个最小 值	岐离值 (p=7)	0.0708	0.0708	0.0708	0.0708	
		0.1101	0.1101	0.1101	0.1101	
	离群值 (p=7)	0.0308	0.0308	0.0308	0.0308	
		0.0563	0.0563	0.0563	0.0563	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。检验表明实验室 6 在 S6 水平上的数据为离群值，将此数据剔除后再次进行 Grubbs 检验，则没有离群值。

对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；小于

5%临界值的为歧离值。检验表明，在 S2、S3、S10 水平上的两个最大值为离群值，这些数据予以剔除。

5.8.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中水溶性氟含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 53，分析结果以%表示。

表 53 水溶性氟含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
离群值	0	2	2	0	0	1	0	0	0	2
平均值 m	577	1444	4484	3617	2678	78.7	334	1354	3194	4280
重复性标准差 s_r	6.006	10.968	19.330	15.036	12.937	2.370	4.567	9.200	14.129	18.886
再现性标准差 s_R	619.2	643.3	2297.2	3526.8	2778.8	54.5	227.3	1379.7	3173.0	3002.8

5.8.6 精密度与 m 的关系

考察表 53 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.0035m + 2.7374$$

$$R^2 = 0.9655$$

$$s_R = 0.7175m + 188.76$$

$$R^2 = 0.797$$

5.8.7 精密度结果

水溶性氟测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.0035m + 2.7374$

再现性标准差： $s_R = 0.7175m + 188.76$

上述结论是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 7 个离群值而被剔除。

5.8.8 国内外不同磷铵样品水溶性氟含量数据比对

对 International Fertilizer Industry Association (IFA) 提供的 5 个磷铵样品与中国的磷铵样品进行水溶性氟含量的测试，结果如表 54 所示：

表 54 国内外磷铵中水溶性氟含量比对

样品名称	来源	水溶性氟含量 (mg/kg)
DAP - Central Florida	IFA	8047
Analytical Grade Map	IFA	未检出
MAP	IFA	2342
DAP MOP Blend	IFA	6124
MAP Base Homogenous N-P-S	IFA	5636
高含量磷酸二铵	中国	3194

5.9 邻苯二甲酸酯类总量测定结果统计

5.9.1 原始数据

有 6 个实验室参加了对邻苯二甲酸酯类总量的测定，测定结果列于表 55，分析结果以 mg/kg 表示。

表 55 邻苯二甲酸酯类总量测定的原始数据

实 验 室 i	水平 j																			
	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9		S10	
1	0	0	0	0	5.14	5.4	5.66	5.02	5.32	5.22	5.14	5.28	4.85	4.83	4.87	4.87	0	0	4.79	5.16
2	5.04	5.3	5.18	5.08	4.6	4.83	5.69	6.04	5.18	4.95	6	6.12	6.64	6.47	5.57	5.64	4.47	4.28	4.11	4.04
3	0.273	0.333	1.06	1.2	1.17	1.14	0.803	0.778	1.16	1.38	0.804	0.746	1.33	1.28	1.24	1.23	1.2	1.12	1.08	1.08
6	0.082	0.078	0.42	0.474	0.524	0.552	0.381	0.375	0.23	0.227	0.214	0.206	0.273	0.283	0.721	0.721	0.197	0.197	0.334	0.339
7	0.087	0.074	0.746	0.684	0.179	0.185	0.189	0.201	0.345	0.308	0.513	0.491	0.985	1.05	1.19	1.27	0.042	0.029	0.448	0.472
8	0	0	1.37	1.05	0.37	0.09	0	0	0.66	0.31	0.15	0.04	0.11	0.12	1.05	0.38	0	0	0.31	0.17

5.9.2 单元平均值

对邻苯二甲酸酯类总量测定的单元平均值列于表 56，分析结果以 mg/kg 表示。

表 56 邻苯二甲酸酯类总量测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0.00	0.00	5.27	5.34	5.27	5.21	4.84	4.87	0.00	4.98
2	5.17	5.13	4.72	5.87	5.07	6.06	6.56	5.61	4.38	4.08
3	0.30	1.13	1.16	0.79	1.27	0.78	1.31	1.24	1.16	1.08
6	0.08	0.45	0.54	0.38	0.23	0.21	0.28	0.72	0.20	0.34
7	0.08	0.72	0.18	0.20	0.33	0.50	1.02	1.23	0.04	0.46
8	0.00	1.21	0.23	0.00	0.49	0.10	0.12	0.72	0.00	0.24

5.9.3 单元内绝对差

对邻苯二甲酸酯类总量测定的单元内绝对差列于表 57，分析结果以 mg/kg 表示。

表 57 邻苯二甲酸酯类总量测定的单元内绝对差

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0.00	0.00	0.26	0.64	0.10	0.14	0.02	0.00	0.00	0.37
2	0.26	0.10	0.23	0.35	0.23	0.12	0.17	0.07	0.19	0.07
3	0.06	0.14	0.03	0.03	0.22	0.06	0.05	0.01	0.08	0.00
6	0.00	0.05	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
7	0.01	0.06	0.01	0.01	0.04	0.02	0.07	0.08	0.01	0.02
8	0.00	0.32	0.28	0.00	0.35	0.11	0.01	0.67	0.00	0.14

5.9.4 一致性和离群值的检查

用 Mandel 的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平,计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k , 以每个实验室的不同水平为一组进行描点作图, 得到 Mandel h 图和 k 图。

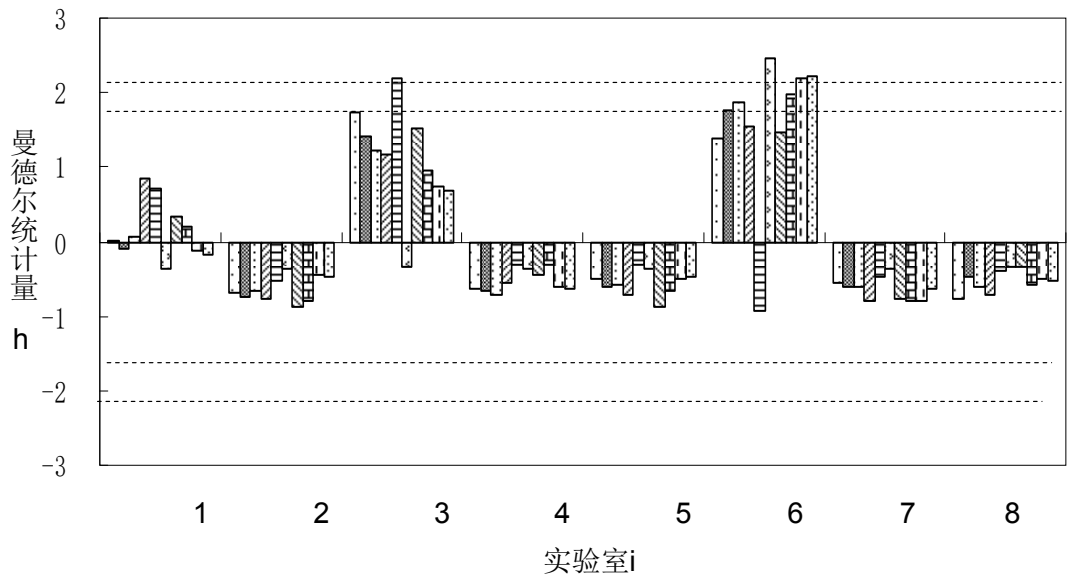


图 15 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

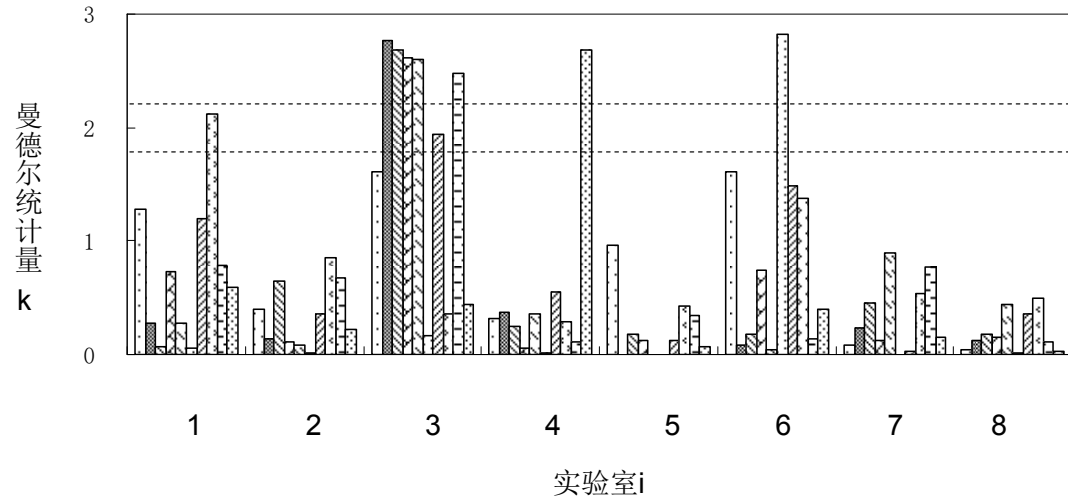


图 16 按实验室进行分组的实验室内一致性 Mandel 统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%及 5%时 Mandel h 和 k 统计量的临界值。

h 图显示实验室 2 在水平 S_1 、 S_2 、 S_9 各出现了离群值。

K 图显示实验室 1、实验室 2 各在不同水平的重复性测试结果有较大的变异，暂时保留这些实验室的数据。

Cochran 检验法：

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 58。

表 58 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	检验 类型
C	0.947	0.738	0.391	0.769	0.521	0.392	0.798	0.975	0.846	0.845	检验 统计 量
岐离值 (p=6)	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	检验 临界 值
离群值 (p=6)	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	0.781	

如果检验统计量大于 5%临界值但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为岐离值；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目为离群值。

Cochran 检验表明实验室 2 在水平 S1 以及实验室 8 在水平 S8 表现为离群值，这些结果暂时予以保留。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，结果列于表 59。

表 59 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 j; p		单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
S1; 6		0.452	2.038	0.5359	40.5248	Grubbs 检验统计量
S2; 6		0.772	1.982	0.1413	3.5817	
S3; 6		0.784	1.392	0.6410	0.3461	
S4; 6		0.766	1.379	0.6794	0.3383	
S5; 6		0.783	1.318	0.6508	0.3489	
S6; 6		0.750	1.436	0.6810	0.3351	
S7; 6		0.833	1.566	0.6129	0.3381	
S8; 6		0.753	1.442	0.6588	0.3368	
S9; 6		0.555	1.972	0.8150	0.2466	
S10; 6		0.771	1.480	0.6643	0.3401	
一个最大值或一个最小值	岐离值 (p=5)	1.715	1.715	1.715	1.715	Grubbs 检验临界值
		1.887	1.887	1.887	1.887	
	离群值 (p=5)	1.764	1.764	1.764	1.764	
		1.973	1.973	1.973	1.973	
两个最大值或两个最小值	岐离值 (p=5)	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	
		0.0349	0.0349	0.0349	0.0349	
	离群值 (p=5)	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	
		0.0116	0.0116	0.0116	0.0116	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验，大于 1%临界值的为离群值；大于 5%临界值的为岐离值。检验表明实验室 2 在 S1 和 S2 水平上的数据为离群值，将此数据剔除后再次进行 Grubbs 检验，则没有离群值。

对两个离群观察值的 Grubbs 检验，小于 1%临界值的为离群值；检验

表明未发现离群值。

5.9.5 总平均值与标准差的计算

对每个样品中邻苯二甲酸酯类总量含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果列于表 60，分析结果以%表示。

表 60 邻苯二甲酸酯类总量含量的平均值 m 、 s_r 、 s_R 的计算值

样品/水平	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
实验室数	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
离群值	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值 m	0.0927	0.700	2.02	2.09	2.11	2.14	2.35	2.40	0.961	1.86
重复性标准差 s_r	0.108	0.296	0.410	0.418	0.419	0.422	0.443	0.447	0.283	0.394
再现性标准差 s_R	0.146	0.494	2.357	2.751	2.418	2.746	2.703	2.248	1.731	2.122

5.9.6 精密度与 m 的关系

考察表 59 中标准差与平均值 m 的关系，发现随着 m 值的增加标准差也在增加，它们之间可能存在一定的函数关系。经拟合发现 s_r 、 s_R 与 m 存在线性关系，关系式如下：

$$s_r = 0.13m + 0.1464 \quad R^2 = 0.9376$$

$$s_R = 1.0993m + 0.1331 \quad R^2 = 0.8829$$

5.9.7 精密度结果

邻苯二甲酸酯类总量测量方法的精密度（以 mg/kg 表示）表述如下：

重复性标准差： $s_r = 0.13m + 0.1464$

再现性标准差： $s_R = 1.0993m + 0.1331$

上述结论是通过有 6 个实验室参与的一致水平试验获得的。在 Grubbs 检验中共检测到 2 个离群值而被剔除。

5.10 石油烃测定结果统计

5.10.1 原始数据

有 2 个实验室参加了对石油烃的测定，测定结果平均值列于表 61，分析结果以 mg/kg 表示。

表 61 石油烃测定的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	1097	939	698	761	472	366	626	459	655	366
8	841	407	443	190	549	513	6114	777	244	521

由于只有两个实验室进行了石油烃含量的测定，故后续统计分析不再进行。

6 参考文献

GB 15618 农用地土壤环境质量标准征求意见稿（具体见环保部官网）

GB/T 6274 肥料和土壤调理剂 术语

GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度 2 方法

中国环保部化学品登记中心《化学品测试方法 生物系统效应卷》(第二版)

208 陆生植物生长试验

标准起草小组

2015 年 11 月