



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX/ISO 6650:2023

肥料中正丁基硫代磷酰三胺和双氰胺的 同时测定 高效液相色谱法

Simultaneous Determination of N-(n-Buthyl)thiophosphoric triamide and
dicyandiamide by high performance liquid chromatography

(ISO 6650:2023, IDT)

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2024-09-29)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件等同采用国际标准ISO 6650:2023《肥料、有益物质和土壤调理剂 肥料中正丁基硫代磷酸三胺和双氰胺的同时测定 高效液相色谱法》。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口。

本文件起草单位：上海化工院检测有限公司、上海化工研究院有限公司、四川省化工质量安全检测研究院、贵州省产品质量检验检测院、河南心连心化肥检测有限公司等

本文件主要起草人：

肥料中正丁基硫代磷酰三胺和双氰胺的同时测定 高效液相色谱法

1 范围

本文件规定了肥料中正丁基硫代磷酰三胺(NBPT)和双氰胺(DCD)同时测定的高效液相色谱法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 3696 分析实验室用水 规格和试验方法 (Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

注: GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法 (ISO 3696:1987, MOD)

ISO 8157 肥料、土壤调理剂和有益物质 术语 (Fertilizers, soil conditioners and beneficial substances — Vocabulary)

注: GB/T 6274—2016 肥料和土壤调理剂 术语 (ISO 8157:1984, NEQ)

ISO 8358 固体肥料 用于化学和物理分析的样品制备 (Solid fertilizers — Preparation of samples for chemical and physical analysis)

3 术语和定义

ISO 8157界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

ISO和IEC用于标准化的术语数据库网址如下:

— ISO在线浏览平台: <http://www.iso.org/obp>

— IEC电工词典: <http://www.electropedia.org/>

3.1

正丁基硫代磷酰三胺 N-buthylthiophosphorus triamide; NBPT

具有重要的商业和实用价值的农用脲酶抑制剂,外观为白色结晶固体。

注1: 美国化学文摘登记CAS号 94317-64-3。

3.2

双氰胺 dicyandiamide; DCD

一种硝化抑制剂,同时也是一种缓释氮源,水溶解度为4%~5%。

注2: $C_2H_4N_4$ (美国化学文摘登记CAS号 471-58-5)

4 方法提要

本分析方法基于液相色谱法,利用紫外特征吸收检测被分离的化合物。

5 试剂

除非另有规定，均使用分析纯试剂，实验用水为ISO 3696中规定的电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的水。

5.1 乙腈，色谱纯。

5.2 正丁基硫代磷酸三胺（NBPT），纯度 $\geq 98\%$ 。

5.3 双氰胺（DCD），纯度 $\geq 99\%$ 。

5.4 标准储备溶液

5.4.1 NBPT 标准储备溶液（1000 mg/L）

称取 250 mg（精确至 0.1 mg）NBPT（5.2）于 250 mL 容量瓶中，加水溶解后稀释至刻度。

5.4.2 DCD 标准储备溶液（1000 mg/L）

称取 250 mg（精确至 0.1 mg）DCD（5.3）于 250 mL 容量瓶中，加水溶解后稀释至刻度。

5.5 标准工作溶液

按照表 1 中确定的浓度比例范围，在容量瓶中配制同时含有 NBPT（5.2）和 DCD（5.3）的混合标准工作溶液。混合标准工作溶液的浓度范围可以根据试样溶液中的待测化合物浓度范围进行适当调整。

表1 标准工作溶液的制备

标准工作溶液系列	NBPT (mg/L)	DCD (mg/L)
空白对照	0	0
标准工作溶液1	5.0	1.0
标准工作溶液2	10.0	2.5
标准工作溶液3	25.0	10.0
标准工作溶液4	50.0	25.0
标准工作溶液5	100.0	100.0

6 仪器和材料

一般实验室仪器和下列仪器。

6.1 高效液相色谱仪（HPLC）：配有光电二极管阵列检测器（PDA，双波长或多波长），或配有紫外检测器。

6.2 分析天平：感量 0.1 mg。

6.3 超声波清洗器。

6.4 水相滤膜：0.45 μm ，以及配套过滤针筒。

7 分析步骤

7.1 通用

做两份试料的平行测定。

7.2 试样的制备

对于固体样品，按 ISO 8358 规定将样品多次缩分后取出约 100 g，研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛，混合均匀置于洁净干燥带盖样品瓶中。对于液体样品，摇晃混匀后倾倒出 100 mL，置于洁净干燥带盖样品瓶中。

7.3 待测试液的制备

称取适量（0.1 g~3 g，精确至 0.1 mg）研磨好的待测试样置于 250 mL 容量瓶中，加入 100 mL 纯水，超声提取 20 min 后待其冷却，再用纯水稀释至刻度。取摇匀后的部分溶液过 0.45 μm 水相滤膜（6.4）过滤。

7.4 高效液相色谱条件

7.4.1 色谱柱：250 mm×4.6 mm C18 反相色谱柱。

7.4.2 进样量：10 μL。

7.4.3 检测器：光电二极管阵列检测器（PDA，推荐采用波长 214 nm 检测 DCD，采用波长 205 nm 检测 NBPT），或波长可设置为 214 nm 的紫外检测器。

7.4.4 洗脱液：为乙腈（5.1）和纯水的混合溶液，梯度程序见表 2。

表2 梯度洗脱程序

时间（min）	乙腈（%）	水（%）
0	5	95
3	5	95
10	25	75
16	25	75
17	5	95
31	5	95

7.4.5 流动相流速：1.0 mL/min。

7.5 标准工作溶液和样品试液的测定

7.5.1 标准工作溶液的测定

按表 1 所示，使用 NBPT 和 DCD 标准储备溶液（5.4）配制混合标准工作溶液。以测试中得到的峰面积对应 NBPT 和 DCD 的浓度分别绘制标准曲线。

7.5.2 样品试液的测定

在与测定标准工作溶液同样的条件下测定空白溶液和样品试液。根据保留时间对 NBPT 和 DCD 分别进行定性，利用标准工作曲线得到 NBPT 和 DCD 的浓度，见附录 A。。

推荐在 214 nm 波长条件下检测 DCD，在 205 nm 波长条件下检测 NBPT。在高效液相色谱仪仅配备了单波长紫外检测器的情况下，推荐采用 214 nm 波长条件检测 NBPT 和 DCD。

空白溶液除不加试料外，按照与待测样品试液相同的步骤处理。

如果待测样品试液中任意一种待测化合物的响应值（峰面积）超过了标准工作曲线的线性校准范围，应对样品试液进行适当稀释后另行测定。

8 结果计算和表述

8.1 通用

试样中 NBPT 和 DCD 的质量分数, w , 以百分比 (%) 表示, 按式 (1) 计算,

$$w = \frac{\rho \times V \times f}{m \times 10000} \dots\dots\dots (1)$$

式 (1) 中:

ρ —— 试样溶液中 NBPT 或 DCD 的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

V —— 试样溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

f —— 试样溶液的稀释倍数;

m —— 试样质量, 单位为克 (g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果, 计算结果保留三位有效数字。

8.2 精密度

8.2.1 国际实验室间比对

国际实验室间比对试验结果详见附录 B。

8.2.2 重复性

DCD 的重复性限值 r , 为 $0.067 w - 0.014$, 以质量分数计。

NBPT 的重复性限值 r , 为 $0.074 w - 0.011$, 以质量分数计。

8.2.3 再现性

DCD 的再现性限值 R , 为 $0.160 w - 0.021$, 以质量分数计。

NBPT 的再现性限值 R , 为 $0.137 w + 0.034$, 以质量分数计。

9 检测报告

检测报告应至少包括以下信息:

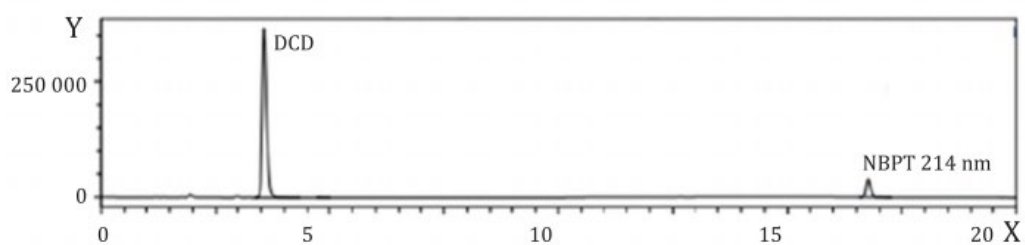
- a) 完整识别样品所需的所有信息;
- b) 所使用的标准 (包含年代号);
- c) 参考本文件使用的具体测定方法;
- d) 所获的测定结果 (如有必要建议提供每个被测物质的信噪比、仪器检测限以及回收率);
- e) 采样日期和采样程序 (如有信息);
- f) 测试完成日期;
- g) 是否满足重复性限的要求;
- h) 任何偏离本文件的操作;
- i) 任何观察到的非常规现象;
- j) 本文件中未指定或视为可选的所有操作细节, 连同执行本文件所规定方法时发生的任何可能影响测定结果的情况及细节。

附录 A

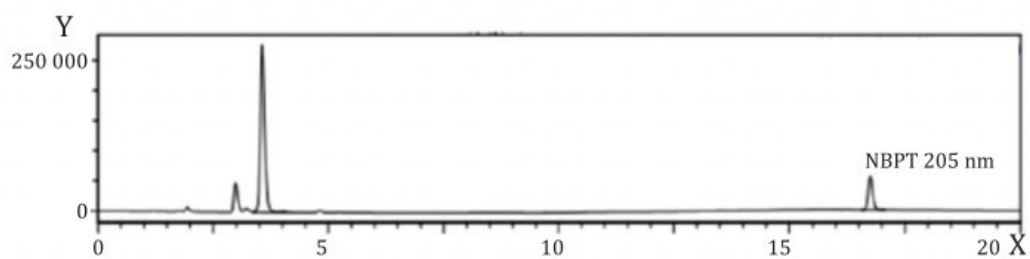
(规范性)

DCD 和 NBPT 典型液相色谱图

脲基肥料中DCD和NBPT典型色谱图见图A.1。



a) PDA通道1 214 nm



b) PDA通道2 205 nm

图A.1 脲基肥料中 DCD 和 NBPT 典型液相色谱图

附 录 B
(资料性)
国际实验室间比对研究报告

B.1 概述

本文件的国际实验室比对试验研究于2022年12月至2023年3月进行。18个实验室参与了对4个检测样品的两次平行试验。此次国际实验室比对试验以及统计分析和最终报告由上海化工院检测有限公司和上海化工研究院有限公司组织完成。以下是全球18家成功参与比对试验的实验室：

- 中国农业科学院农业资源与区域规划研究所/中国国家化肥质量监督检测中心（北京），中国
- 福建省产品质量检验研究院，中国
- 贵州省产品质量检验检测院，中国
- 河北省产品质量监督检验研究院，中国
- 湖南省产商品质量检验研究院，中国
- 江苏省产品质量监督检验研究院，中国
- 临沂市检验检测中心，中国
- 意大利农业、食品和林业部，保护农产品质量和打击农产品欺诈中央监察局，卡塔尼亚实验室，意大利
- 中国国检测试控股集团股份有限公司，中国
- 美国印第安纳州化学家办公室，印第安纳州，美国
- 山东省产品质量检验研究院，中国
- 山东中昇华检认证检测有限公司，中国
- 上海化工院检测有限公司，中国
- 四川省危险化学品质量监督检验所，中国
- 史丹利农业集团股份有限公司，中国
- 肯塔基大学，法规服务部，肯塔基州，美国
- 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院，中国
- 云南省化工产品质量监督检验站，中国

注：参试实验室按字母顺序排列，与表B.1和B.12中所列顺序无关。

国际实验室间比对研究使用本文件中的测试方法测定了肥料样品中DCD和NBPT的含量。

在比对试验中使用了四种不同类型的肥料样品，并精心设计了各样品中DCD和NBPT的含量水平。试验样品为：样品6650-A（尿素）、样品6650-B（尿素）、样品6650-C（复合肥料）、样品6650-D（尿素硝酸铵溶液）。

四种肥料样品中待测定和统计的DCD和NBPT的含量（质量分数）在0.2%~5%范围内。

测试结果的精密度根据ISO 5725-2进行评估。

B.2 DCD 含量检测结果的统计分析

B.2.1 原始数据

共有18家实验室参与了4种肥料样品（A~D）中DCD含量的测定，结果见表B.1，以质量分数（%）表示。实验室2报告的所有四个样本的数据在其测试结果的水平上具有过大的系统误差，因此认为实验室2为离群实验室，未采用该实验室DCD含量的测定结果。

表B.1 DCD 含量测定的原始试验结果

实验室编号 <i>i</i>	DCD 的质量分数（水平 <i>j</i> ）/%							
	A		B		C		D	
1	0.885	0.915	4.593	3.870	1.802	1.843	0.198	0.201
2	/	/	/	/	/	/	/	/
3	0.882	0.894	4.068	4.231	1.665	1.591	0.178	0.168
4	0.998	0.999	4.299	4.255	1.832	1.828	0.199	0.199
5	0.980	0.984	4.665	4.717	1.896	1.891	0.199	0.198
6	0.990	0.990	4.274	4.258	1.810	1.811	0.193	0.196
7	1.039	1.095	4.810	4.732	1.968	1.982	0.196	0.200
8	1.112	1.126	5.039	4.863	1.969	1.932	0.212	0.211
9	1.054	1.027	4.403	4.261	1.869	1.943	0.203	0.203
10	0.995	0.992	4.558	4.712	1.993	1.946	0.203	0.199
11	0.954	0.972	4.137	4.268	1.811	1.785	0.200	0.197
12	1.020	0.935	4.560	4.410	2.020	1.940	0.206	0.207
13	1.000	1.013	4.779	5.050	1.920	1.884	0.204	0.204
14	0.947	0.993	4.666	4.499	1.932	1.906	0.170	0.165
15	1.090	1.085	4.533	4.625	2.032	1.951	0.193	0.195
16	1.083	1.135	4.700	4.608	2.022	2.081	0.206	0.210
17	1.030	1.020	4.665	4.782	2.001	1.959	0.199	0.199
18	1.032	1.052	4.851	4.576	1.870	1.829	0.202	0.201

B.2.2 各实验室组内平均值

各实验室测定 DCD 含量的组内平均值列于表 B.2，以质量分数（%）表示。

表B.2 DCD 含量测定的组内平均值

实验室编号 <i>i</i>	DCD 的质量分数（水平 <i>j</i> ）/%			
	A	B	C	D
1	0.9000	4.2315	1.8225	0.1995
2	/	/	/	/
3	0.8880	4.1495	1.6280	0.1730
4	0.9985	4.2770	1.8300	0.1990
5	0.9820	4.6910	1.8935	0.1985
6	0.9900	4.2660	1.8105	0.1945
7	1.0670	4.7710	1.9750	0.1980
8	1.1190	4.9510	1.9505	0.2115
9	1.0405	4.3320	1.9060	0.2030
10	0.9935	4.6350	1.9695	0.2010
11	0.9630	4.2025	1.7980	0.1985
12	0.9775	4.4850	1.9800	0.2065
13	1.0065	4.9145	1.9020	0.2040
14	0.9700	4.5825	1.9190	0.1675

15	1.0875	4.5790	1.9915	0.1940
16	1.1090	4.6540	2.0515	0.2080
17	1.0250	4.7235	1.9800	0.1990
18	1.0420	4.7135	1.8495	0.2015

B.2.3 各实验室分析的组内绝对差

各实验室测定 DCD 含量的组内绝对差列于表 B.3，以质量分数（%）表示。

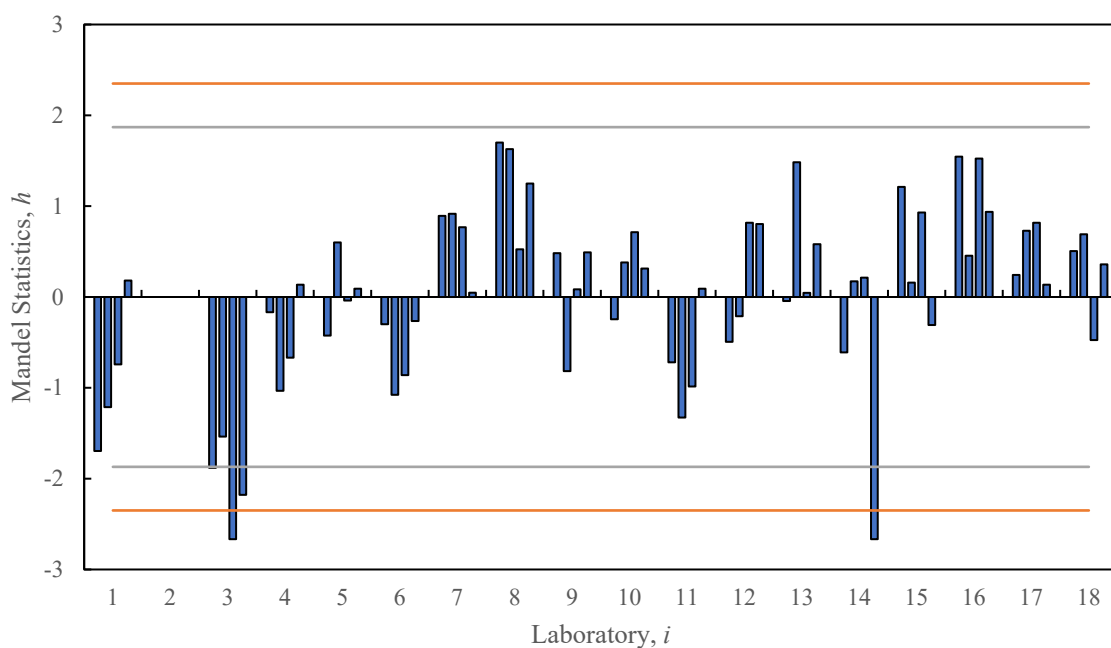
表B.3 DCD 含量测定的组内绝对差

实验室编号 i	DCD 的质量分数（水平 j ）/%			
	A	B	C	D
1	0.030	0.723	0.041	0.003
2	/	/	/	/
3	0.012	0.163	0.074	0.010
4	0.001	0.044	0.004	0.000
5	0.004	0.052	0.005	0.001
6	0.000	0.016	0.001	0.003
7	0.056	0.078	0.014	0.004
8	0.014	0.176	0.037	0.001
9	0.027	0.142	0.074	0.000
10	0.003	0.154	0.047	0.004
11	0.018	0.131	0.026	0.003
12	0.085	0.150	0.080	0.001
13	0.013	0.271	0.036	0.000
14	0.046	0.167	0.026	0.005
15	0.005	0.092	0.081	0.002
16	0.052	0.092	0.059	0.004
17	0.010	0.117	0.042	0.000
18	0.020	0.275	0.041	0.001

B.2.4 一致性和离群值的检验

B.2.4.1 概述

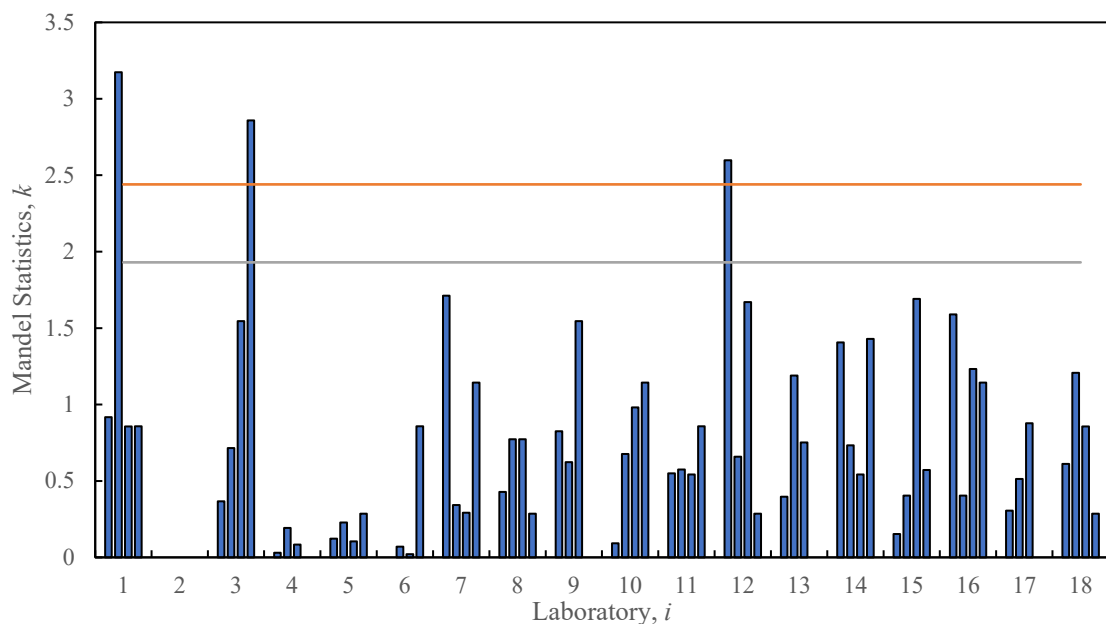
采用 Mandel 的实验室间一致性统计量 h 和实验室内一致性统计量 k 的图解法分析结果；计算各个实验室的 Mandel 实验室间一致性统计量 h 和实验室内一致性统计量 k 。绘制出各实验室各组间的 h 和 k 值，得到 Mandel 的 h 和 k 图（见图 B.1 和 B.2）。



^a h : Mandel 统计量

i : 实验室

图B.1 Mandel 实验室间一致性统计量 h , 以实验室分组



^b k : Mandel 统计量

i : 实验室

图B.2 Mandel 实验室内一致性统计量 k , 以实验室分组

Mandel 实验室间一致性统计量 h 图表明实验室 3 在水平 C 样品上可能有一个离群值, 实验室 14 在水平 D 样品上可能有一个离群值。

Mandel 实验室内一致性统计量 k 图显示实验室 1 在水平 B 样品（离群值）、实验室 3 在水平 D 样品（离群值）以及实验室 12 在水平 A 样品（离群值）的重复测试结果间有较大的变异。

B.2.4.2 Cochran 检验

Cochran 检验是应首先应用的对实验室内数据一致性的检验，然后采取任何必要的行动，如必要还应进行重复检验。

应用 Cochran 检验得到统计量 C 的值如表 B.4 所示。

表B.4 Cochran 检验统计量， C

检验前	水平 j				检验类型
	A	B	C	D	
C (Cochran)	0.3971	0.5924 ^a	0.1683	0.4808 ^b	Cochran 检验统计量
歧离值 (5%)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	Cochran 临界值
离群值 (1%)	0.532 ($p=17, n=2$)	0.532 ($p=17, n=2$)	0.532 ($p=17, n=2$)	0.532 ($p=17, n=2$)	Cochran 临界值
检验后	水平 j				检验类型
	A	B ^a	C	D ^b	
C (Cochran)	0.3971	0.2103	0.1683	0.2315	Cochran 检验统计量
歧离值 (5%)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.452 ($p=16, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.452 ($p=16, n=2$)	Cochran 临界值
离群值 (1%)	0.532 ($p=17, n=2$)	0.553 ($p=16, n=2$)	0.532 ($p=17, n=2$)	0.553 ($p=16, n=2$)	Cochran 临界值
^a 该数据为离群值					
^b 该数据为歧离值					

如果检验统计量大于其 5%临界值，且小于或等于其 1%临界值，则认为被检验项是歧离值；

如果检验统计量大于其 1%临界值，则认为被检验项是离群值。

Cochran 检验表明，用实验室 1 在水平 B 上的最大组内绝对差计算，其检验统计量为 0.5924。

当 $p=17, n=2$ 时，在 1%显著性水平下，Cochran 的临界值为 0.532，因此实验室 1 在水平 B 样品上的检验结果是一个离群值，此处应舍弃。

Cochran 检验表明，用实验室 3 在水平 D 上的最大组内绝对差计算，其检验统计量为 0.4808。

当 $p=17, n=2$ 时，在 1%显著性水平下，Cochran 的临界值为 0.532，在 5%显著性水平下，Cochran 的临界值为 0.434，因此实验室 3 在水平 D 上的检验结果是一个歧离值，此处应舍弃。

对其余 16 个实验室的余下检验值在水平 B 样品上重新进行 Cochran 检验 ($p=16, n=2$)，本次检验统计量为 0.2103。在 5%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.452, $p=16, n=2$)。证明 Cochran 检验在水平 B 中不再存在离群值或歧离值。

对其余 16 个实验室的余下检验值在水平 D 样品上重新进行 Cochran 检验 ($p=16, n=2$)，本次检验统计量为 0.2315。在 5%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.452, $p=16, n=2$)。证明 Cochran 检验在水平 D 中不再存在离群值或歧离值。

B.2.4.3 Grubbs 检验

Grubbs 检验主要是对实验室间的数据一致性的检验。此处使用的检验数据是已通过 Cochran 检验的数据。

对组内平均值进行 Grubbs 检验得到的检验统计量 G 如表 B.5 所示。

表B.5 针对组内平均值的 Grubbs 检验

水平 j ; p	单个低值	单个高值	双低值	双高值	检验类型
A; 17	1.882	1.700	0.6263	0.5458	Grubbs 检验统计量
B; 16	1.644	1.582	0.6526	0.6385	
C; 17	2.667 ^a	1.525	0.7755	0.4392	
D; 16	3.279 ^b	1.301	0.8047	0.1962 ^a	
C ^b ; 16	1.535	1.810	0.6743	0.6778	
D ^a ; 15	1.472	2.157	0.4509	0.6671	
歧离值 (5%)					Grubbs 临界值
p=17	2.620	2.620	0.3822	0.3822	
p=16	2.585	2.585	0.3603	0.3603	
p=15	2.549	2.549	0.3367	0.3367	
离群值 (1%)					
p=17	2.894	2.894	0.2990	0.2990	
p=16	2.852	2.852	0.2767	0.2767	
p=15	2.805	2.805	0.2530	0.2530	
^a 该数据为离群值					
^b 该数据为歧离值					

对于一个异常数据的 Grubbs 检验，离群值和歧离值分别大于其 1%和 5%的临界值。

对于两个异常数据的 Grubbs 检验，离群值和歧离值分别小于其 1%和 5%的临界值。

将 Grubbs 检验用于组内平均值中表明实验室 3 在水平 C 上的检验结果是一个歧离值，实验室 14 在水平 D 上的检验结果是一个离群值应舍弃。舍弃此数据后，对剩余数据重新进行 Grubbs 检验，确认不再有离群值或歧离值。

B.2.5 平均值和标准差的计算

各样品中 DCD 含量的平均值 w 、重复性标准差 s_r 、再现性标准差 s_R 的计算结果见表 B.6，以质量分数 (%) 表示。

表B.6 DCD 含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果

样品	水平			
	A	B	C	D
实验室个数	17	16	16	15
离群值和歧离值个数	0	1	1	2
平均值, w , 百分比含量, 质量分数 %	1.009	4.558	1.914	0.201

重复性标准差 s_r , 质量分数 %	0.0231	0.1060	0.0324	0.0017
再现性标准差 s_R , 质量分数 %	0.0665	0.2596	0.0792	0.0050

B.2.6 精密度与平均值（水平）的关系， w

如表 B.6 所示，重复性标准差 s_r 与平均值（水平） w 之间具有线性关系： $s_r = 0.0238w - 0.0049$, $R^2 = 0.9847$ 。

再现性标准差 s_R 与平均值（水平） w 之间具有线性关系： $s_R = 0.0572w - 0.0074$, $R^2 = 0.9770$ 。

对于所有水平，重复性标准差 $s_r = 0.0238w - 0.0049$ 。

对于所有水平，再现性标准差 $s_R = 0.0572w - 0.0074$ 。

B.2.7 最终精密度数值

DCD 含量测定的精密度见表 B.6。

以上结论是通过一项由 18 个实验室参加的均一水平的实验中得出的，实验室 2 被定为离群实验室，统计过程中剔除了实验室 1 水平 B 的一个数据，实验室 3 水平 C 和 D 的两个数据，实验室 14 水平 D 的一个数据。

DCD 含量测定方法的精密度结果的引用格式如下：

—重复性标准差： $s_r = 0.0238w - 0.0049$ （质量分数 %）。

—再现性标准差： $s_R = 0.0572w - 0.0074$ （质量分数 %）。

B.3 NBPT 含量检测结果的统计分析

B.3.1 原始数据

共有 18 家实验室参与了 4 种肥料样品（A~D）中 NBPT 含量的测定，结果见表 B.7，以质量分数（%）表示。

表B.7 NBPT 含量测定的原始试验结果

实验室编号 i	NBPT 的质量分数（水平 j ）/%							
	A		B		C		D	
1	0.845	0.863	4.638	3.725	1.273	1.284	0.165	0.166
2	1.025	1.094	4.309	4.569	1.359	1.360	0.215	0.195
3	0.829	0.836	3.972	4.178	1.665	1.591	0.153	0.133
4	0.951	0.947	4.210	4.135	1.310	1.328	0.179	0.179
5	0.918	0.923	4.484	4.484	1.356	1.357	0.175	0.175
6	0.931	0.928	4.086	4.089	1.268	1.301	0.176	0.173
7	0.931	0.983	4.426	4.359	1.336	1.351	0.177	0.176
8	0.906	0.931	4.430	4.199	1.282	1.276	0.165	0.158
9	0.983	0.970	4.234	4.099	1.320	1.381	0.171	0.170
10	0.876	0.900	4.243	4.400	1.309	1.332	0.200	0.196
11	0.910	0.908	3.969	4.189	1.284	1.287	0.177	0.175
12	1.010	0.936	4.380	4.250	1.480	1.350	0.212	0.213
13	0.945	0.973	4.576	4.761	1.553	1.331	0.168	0.168
14	0.982	0.969	4.274	4.143	1.284	1.245	0.158	0.172

15	0.985	0.998	4.367	4.477	1.349	1.324	0.195	0.195
16	0.962	0.992	4.130	4.074	1.376	1.425	0.177	0.176
17	0.799	0.790	3.753	3.852	1.157	1.131	0.222	0.222
18	1.039	0.982	4.544	4.298	1.201	1.242	0.170	0.163

B.3.2 各实验室组内平均值

各实验室测定 NBPT 含量的组内平均值列于表 B.8，以质量分数（%）表示。

表B.8 NBPT 含量测定的组内平均值

实验室编号 <i>i</i>	样品正丁基硫代磷酸三胺质量分数（水平 <i>j</i> ）/%			
	A	B	C	D
1	0.8540	4.1815	1.2785	0.1655
2	1.0595	4.4390	1.3595	0.2050
3	0.8325	4.0750	1.6280	0.1430
4	0.9490	4.1725	1.3190	0.1790
5	0.9205	4.4840	1.3565	0.1750
6	0.9295	4.0875	1.2845	0.1745
7	0.9570	4.3925	1.3435	0.1765
8	0.9185	4.3145	1.2790	0.1615
9	0.9765	4.1665	1.3505	0.1705
10	0.8880	4.3215	1.3205	0.1980
11	0.9090	4.0790	1.2855	0.1760
12	0.9730	4.3150	1.4150	0.2125
13	0.9590	4.6685	1.4420	0.1680
14	0.9755	4.2085	1.2645	0.1650
15	0.9915	4.4220	1.3365	0.1950
16	0.9770	4.1020	1.4005	0.1765
17	0.7945	3.8025	1.1440	0.2220
18	1.0105	4.4210	1.2215	0.1665

B.3.3 各实验室分析的组内绝对差

各实验室测定 NBPT 含量的组内绝对差列于表 B.9，以质量分数（%）表示。

表B.9 NBPT 含量测定的组内绝对差

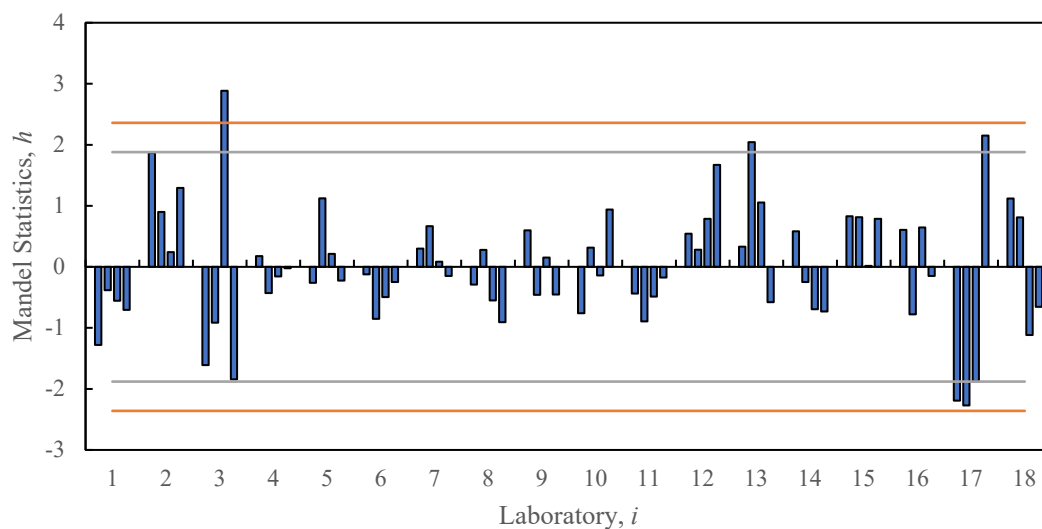
实验室编号 <i>i</i>	NBPT 的质量分数（水平 <i>j</i> ）/%			
	A	B	C	D
1	0.018	0.913	0.011	0.001
2	0.069	0.260	0.001	0.020
3	0.007	0.206	0.074	0.020
4	0.004	0.075	0.018	0.000
5	0.005	0.000	0.001	0.000
6	0.003	0.003	0.033	0.003

7	0.052	0.067	0.015	0.001
8	0.025	0.231	0.006	0.007
9	0.013	0.135	0.061	0.001
10	0.024	0.157	0.023	0.004
11	0.002	0.220	0.003	0.002
12	0.074	0.130	0.130	0.001
13	0.028	0.185	0.222	0.000
14	0.013	0.131	0.039	0.014
15	0.013	0.110	0.025	0.000
16	0.030	0.056	0.049	0.001
17	0.009	0.099	0.026	0.000
18	0.057	0.246	0.041	0.007

B.3.4 一致性和离群值的检验

B.3.4.1 概述

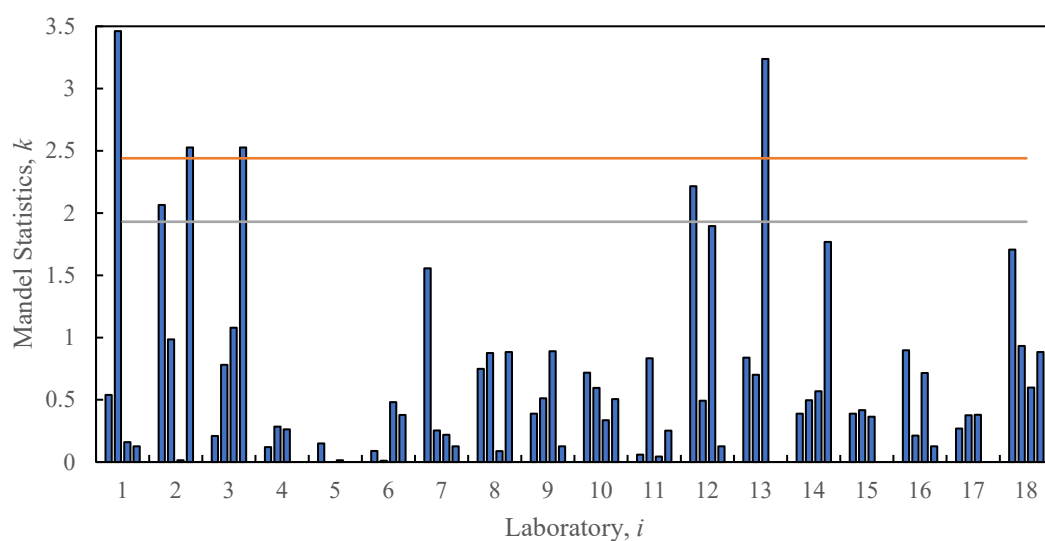
采用 Mandel 的实验室间一致性统计量 h 和实验室内一致性统计量 k 的图解法分析结果。计算各个实验室的 Mandel 实验室间一致性统计量 h 和实验室内一致性统计量 k 。绘制出各实验室各组间的 h 和 k 值，得到 Mandel 的 h 和 k 图（见图 B.3 和 B.4）。



h : Mandel 统计量

i : 实验室

图B.3 Mandel 实验室间一致性统计量 h ，以实验室分组



^d k : Mandel 统计量

i : 实验室

图B.4 Mandel 实验室内一致性统计量 k , 以实验室分组

Mandel 实验室间一致性统计量 h 图表明实验室 3 在水平 C 样品上可能有一个离群值。

Mandel 实验室内一致性统计量 k 图显示实验室 1 在水平 B 样品（离群值）、实验室 2 和实验室 3 在水平 D 样品（离群值）以及实验室 13 在水平 C 样品（离群值）的重复测试结果间有较大的变异。

B.3.4.2 Cochran 检验

Cochran 检验是应首先应用的对实验室内数据一致性的检验，然后采取任何必要的行动，如必要还应进行重复检验。

应用 Cochran 检验得到统计量 C 的值如表 B.10 所示。

表B.10 Cochran 检验统计量, C

检验前	水平 j				检验类型
	A	B	C	D	
C (Cochran)	0.2726	0.6657 ^a	0.5824 ^a	0.3546	Cochran 检验统计量
歧离值 (5%)	0.418 ($p=18, n=2$)	0.418 ($p=18, n=2$)	0.418 ($p=18, n=2$)	0.418 ($p=18, n=2$)	Cochran 临界值
离群值 (1%)	0.514 ($p=18, n=2$)	0.514 ($p=18, n=2$)	0.514 ($p=18, n=2$)	0.514 ($p=18, n=2$)	Cochran 临界值
第一次检验后	水平 j				检验类型
	A	B ^a	C ^a	D	
C (Cochran)	0.2726	0.1615	0.4783 ^b	0.3546	Cochran 检验统计量
歧离值 (5%)	0.418 ($p=18, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.434 ($p=17, n=2$)	0.418 ($p=18, n=2$)	Cochran 临界值

离群值 (1%)	0.514 (p=18, n=2)	0.532 (p=17, n=2)	0.532 (p=17, n=2)	0.514 (p=18, n=2)	Cochran 临界值
第二次检验后	水平 j				检验类型
	A	B ^a	C ^b	D ^b	
C (Cochran)	0.2726	0.1615	0.2970	0.3546	Cochran 检验统计
歧离值 (5%)	0.418 (p=18, n=2)	0.434 (p=17, n=2)	0.452 (p=16, n=2)	0.418 (p=18, n=2)	Cochran 临界值
离群值 (1%)	0.514 (p=18, n=2)	0.532 (p=17, n=2)	0.553 (p=16, n=2)	0.514 (p=18, n=2)	Cochran 临界值
^a 该数据为离群值					
^b 该数据为歧离值					

如果检验统计量大于其 5%临界值，且小于或等于其 1%临界值，则认为被检验项是歧离值；

如果检验统计量大于其 1%临界值，则认为被检验项是离群值。

Cochran 检验表明，用实验室 1 在水平 B 样品上的最大组内绝对差计算，其检验统计量达到 0.6657。

当 $p=18$ 和 $n=2$ 时，在 1%显著性水平下，Cochran 的临界值为 0.514，因此实验室 1 在水平 B 样品上的检验结果是一个离群值，此处应舍弃。

Cochran 检验表明，用实验室 13 在水平 C 上的最大组内绝对差计算，其检验统计量为 0.5824。

对其余 17 个实验室的余下检验值在水平 B 样品上重新进行 Cochran 检验 ($p=17, n=2$)，本次检验统计量为 0.1615。在 5%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.434, $p=17, n=2$)。证明 Cochran 检验在水平 B 中不再存在离群值或歧离值。

对其余 17 个实验室的余下检验值在水平 C 样品上重新进行 Cochran 检验 ($p=17, n=2$)，本次检验统计量为 0.4783。在 5%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.434, $p=17, n=2$)。在 1%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.523, $p=17, n=2$)。通过计算实验室 12 水平 C 样品的组内绝对差后得出该数据为歧离值，需要被舍弃。

对其余 16 个实验室的余下检验值在水平 C 样品上重新进行 Cochran 检验 ($p=16, n=2$)，本次检验统计量为 0.2970。在 5%显著性水平下，该值小于 Cochran 临界值 (0.452, $p=16, n=2$)，证明 Cochran 检验在水平 C 样品中不再存在歧离值或离群值。

B.3.4.3 Grubbs 检验

Grubbs 检验主要是对实验室间的数据一致性的检验。此处使用的检验数据是已通过 Cochran 检验的数据。

对组内平均值进行 Grubbs 检验得到的检验统计量 G 如表 B.11 所示。

表B.11 针对组内平均值的 Grubbs 检验

水平 j ; p	单个低值	单个高值	双低值	双高值	检验类型
A; 18	2.193	1.871	0.6876	0.5116	Grubbs 检验统计
B; 17	2.236	1.969	0.6472	0.5940	
C; 16	1.761	2.994 ^a	0.2971 ^b	0.6904	
D; 18	1.843	2.152	0.5095	0.7240	
C ^a ; 15	2.505	1.538	0.7420	0.3554	

歧离值 （5%）					Grubbs 临界 值
p=18	2.651	2.651	0.4025	0.4025	
p=17	2.620	2.620	0.3822	0.3822	
p=16	2.585	2.585	0.3603	0.3603	
p=15	2.549	2.549	0.3367	0.3367	
离群值 （1%）					
p=18	2.932	2.932	0.3200	0.3200	
p=17	2.894	2.894	0.2990	0.2990	
p=16	2.852	2.852	0.2767	0.2767	
p=15	2.805	2.805	0.2530	0.2530	
a 该数据为离群值					
b 该数据为歧离值					

对于一个异常数据的 Grubbs 检验，离群值和歧离值分别大于其 1%和 5%的临界值。

对于两个异常数据的 Grubbs 检验，离群值和歧离值分别小于其 1%和 5%的临界值。

将 Grubbs 检验用于组内平均值中表明实验室 3 在水平 C 样品上的检验结果是一个离群值，此处应舍弃。舍弃此数据后，对剩余数据重新进行 Grubbs 检验，确认不再有离群值或歧离值。

B.3.5 平均值和标准差的计算

各样品中 NBPT 含量的平均值 w 、重复性标准差 s_r 、再现性标准差 s_R 的计算结果见表 B.12，以质量分数 (%) 表示。

表B.12 NBPT 含量的平均值、 s_r 、 s_R 的计算结果

样品	水平			
	A	B	C	D
实验室个数	18	17	15	18
离群值和歧离值个数	0	1	3	0
平均值, w , 百分比含量, 质量分数 %	0.938	4.263	1.303	0.179
重复性标准差 s_r , 质量分数 %	0.0236	0.1110	0.0208	0.0056
再现性标准差 s_R , 质量分数 %	0.0673	0.2204	0.0651	0.0202

B.3.6 精密度与平均值（水平）的关系， w

如表 B.12 所示，重复性标准差 s_r 与平均值（水平） w 之间具有线性关系， $s_r = 0.0264w - 0.0039$ ， $R^2 = 0.9810$ 。

再现性标准差 s_R 与一般平均值（水平）呈线性关系， $s_R = 0.0487w + 0.012$ ， $R^2 = 0.9913$ 。

对于所有水平，重复性标准差 $s_r = 0.0264w - 0.0039$ 。

对于所有水平，再现性标准差 $s_R = 0.0487w + 0.012$ 。

B.3.7 最终精密度数值

NBPT 含量测定的精密度见表 B.12。

以上结论是通过一项由 18 个实验室参加的均一水平的实验得出的，统计过程中剔除了实验室 1 水

平 B 样品的一个数据，实验室 3、实验室 12 和实验室 13 水平 C 样品的一个数据。

NBPT 含量测定方法的精密度结果的引用格式如下：

—重复性标准差： $s_r = 0.0264w - 0.0039$ （质量分数 %）。

—再现性标准差： $s_R = 0.0487w + 0.012$ （质量分数 %）。

参考文献

- [1] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
 - [2] EN 15360:2007, Fertilizers-Determination of dicyandiamide-Method using high-performance liquid chromatography (HPLC)
 - [3] EN 15688:2008, Fertilizers-Determination of urease inhibitor N-(n-butyl)thiophosphoric triamide (NBPT) using high-performance liquid chromatography (HPLC)
 - [4] NY/T 3038-2016, 肥料增效剂 正丁基硫代磷酰三胺(NBP / T)和正丙基硫代磷酰三胺(NPPT)含量的测定
 - [5] NY/T 2877-2015, 肥料增效剂 双氰胺含量的测定
-