

《肥料中三聚氰胺含量测定 离子色谱法》

国家标准制定编制说明

一、任务来源

本标准是根据国标委综合【2013】90号《国家标准委关于下达2013年第二批国家标准制修订计划的通知》，由上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心负责组织起草、国家化肥质量监督检验中心(上海)协作参加。项目名称为《肥料中三聚氰胺含量的测定》的国家标准，计划编号为20131360-T-606。本标准为第一次制定。

二、标准编制的背景和意义

肥料是极其重要的农业生产资料，也是保障国家粮食安全的重要物质基础。有资料报道，67%的肥料用在粮食作物上，接近50%的粮食产量来自于施用肥料的增收。肥料对于我国在世界上只占9%耕地养活21%的人口，有着极大的贡献。中国是世界上最大的肥料生产和消费国，同时也是肥料进出口贸易大国。我国肥料使用量占世界的35%，单位面积肥料用量是世界平均水平的三倍、欧美等发达国家的两倍，大量施用的肥料的安全问题也日益突出。2005年，有人在21种肥料中，几乎全部检出邻苯二甲酸二甲酯（DMP）及其同系物以及多环芳烃、六氯环戊二烯等有毒有害物质。有毒有害物质通过肥料这一源头进入土壤、作物而后进入人体或间接通过饲料-动物-食品这一渠道进入人体，对环境安全和人类健康都构成了极大地威胁。开展肥料中有毒有害和潜在危害物质的检测方法标准的研究，具有重大的现实意义。

三聚氰胺（melamine，MEL）作为一种三嗪类含氮杂环有机化合物(分子式为 $C_3N_6H_6$)，含氮量高达66.6%，国外早在二十世纪五六十年代，就曾做过用三聚氰胺作为肥料使用的观察研究，认为土壤中三聚氰胺经矿化作用可以转化成易被植物吸收利用的矿质氮素。然而，有理论研究表明，肥料中的三聚氰胺能够被植物吸收，并会在植株中形成残留，进而影响植物性农产品的食用安全性。动物实验表明，长期饲喂三聚氰胺可能引起肾衰竭。

我国肥料行业相关的标准中以肥料的产品标准较多，而涉及肥料中某些有害元素或物质检测的标准严重缺乏。目前我国仅出台了饲料中三聚氰胺检测方法行业标准（NY/T 1372-2007），而对于肥料中的三聚氰胺的检测也是参照饲料中

三聚氰胺检测方法、行业标准。因此建立先进的肥料中三聚氰胺检测方法标准是对现有的国标方法体系的重要补充，有利于提高我国国标方法的技术先进水平，同时，为肥料的安全使用以及有害因子限量设置和监管提供了强有力的技术支撑和科学依据。

三、检测方法选取及标准起草过程

3.1 检测方法选取

目前三聚氰胺检测方法研究报道主要有 HPLC、GC-MS 和 LC-UV。此前，我们研究了复合肥、复混肥、缓释肥、及其他氮磷钾肥料中三聚氰胺含量的高效液相色谱法（HPLC）测定法，并形成了 SN 行业标准（已报批）。该标准方法适用于含量范围为 0.5 mg/kg~3000 mg/kg，对于肥料中可能存在的高含量三聚氰胺（>0.3%）无法准确测定。

结合文献调研和本工作组前期对于离子色谱法测定肥料中三聚氰胺含量的研究基础，重点对离子色谱测定法中涉及的提取液的选择、试液净化及不同类型肥料测试结果比较进行了大量的试验研究。研究表明，采用现有的提取体系，适用的肥料类型更广，检测浓度范围更宽，尤其是对复合肥料、有机无机复混肥、脲醛缓释肥中高浓度水平（10%）的加标回收，结果满意，具体实验数据见 4.5.1。同时，采用现有的试液净化方式，操作更为快速简便，检测成本降低。

因此，拟采用离子色谱法（IC）建立肥料中的三聚氰胺检测方法标准，以满足微量和常量三聚氰胺的检测。

3.2 标准起草过程

本标准编制工作主要由上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心承担，国家化肥质量监督检验中心(上海)协作起草。具体过程：

- 1、通过实验确定分析条件，包括仪器测定条件及样品前处理手段。
- 2、通过重复性试验，考察方法的精密度。并经过 8-10 家实验室验证计算再现性和重复性。
- 3、加标回收试验，考察方法的准确性。

2014 年 1 月至 2014 年 9 月，完成标准的试验、征求意见稿，并在 2014 年 9 月全国肥料标委会工作会议上进行了征求意见；2014 年 11-12 月，根据会议意见和书面反馈，完成验证试验和编制说明，修改形成了送审稿。

四、离子色谱法测定条件讨论

4.1 检测器的选择

三聚氰胺是多价有机胺化合物，呈弱碱性，其pH值约8.0，酸性条件下以阳离子形式存在，可以为电导检测器检测。试验中选择非抑制型电导检测法测定肥料中的三聚氰胺，以甲烷磺酸作为淋洗液，检测酸性条件下三聚氰胺的阳离子，该检测方式具有较低的检出限以及线性范围宽的优点。而采用抑制型电导的方式进行检测时，经抑制后淋洗液pH变为弱碱性，三聚氰胺将以分子形式存在，因此无法在电导检测器中产生信号。

4.2 色谱柱的选择

三聚氰胺在酸性条件下带正电荷，具有阳离子交换特性。试验中选择Dionex IonPac R SCS1 separator硅胶阳离子分离柱，固定相为独特的亲水性低容量的弱阳离子交换基，在以3mmol/L的甲基磺酸15%（体积比）的乙腈水溶液作为淋洗液时，三聚氰胺可以与其他干扰离子较好的分离。该色谱柱类似于硅胶柱，需要在中性或者酸性条件下使用，样品处理液呈碱性时调节pH值至中性或弱酸性。样品在经甲醇提取后，甲醇与色谱柱固定相存在一定的作用，因此吹干后转换为水相，以利于延长色谱柱的使用寿命。

4.3 色谱条件的优化

4.3.1A 肥料中的干扰离子

根据文献资料肥料中可能含有的阳离子有 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 。配制成 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、三聚氰胺混合溶液各5 ppm，在3 mmol/L MSA+15%（V/V）乙腈、流速0.9 mL/min条件下测定其保留时间，色谱图见图1。

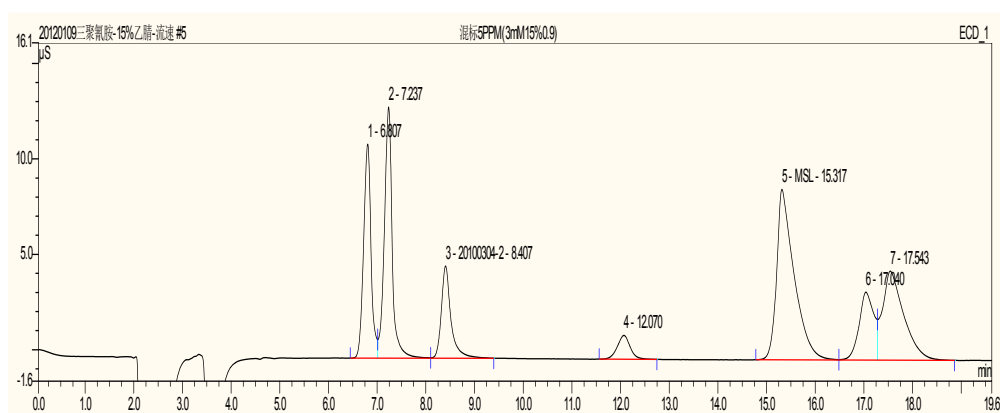


图 1 MEL 与干扰离子色谱图（3 mmol/L MSA+15%乙腈、流速 0.9mL/min）

图1中各阳离子出峰顺序为 Na^+ （6.807min）、 NH_4^+ （7.237min）、 K^+ （8.407min）、

MEL (12.07min)、Mg²⁺ (15.317min)、Zn²⁺ (17.040min)、Ca²⁺ (17.543min)。K⁺、Mg²⁺与三聚氰胺的离子峰距离最近，因此在进行色谱条件优化时，需要考察K⁺、Mg²⁺与三聚氰胺的离子峰的分离情况。

4.3.1B ‘二聚氰胺’ 的干扰

有些肥料中会添加二聚体二氰二氨，实验考察了氰胺的二聚体二氰二氨对三聚氰胺检测的影响，结果表明二氰二氨在本实验条件下对三聚氰胺的离子色谱检测峰不产生干扰，不会影响三聚氰胺的判断和测定。具体见图2。

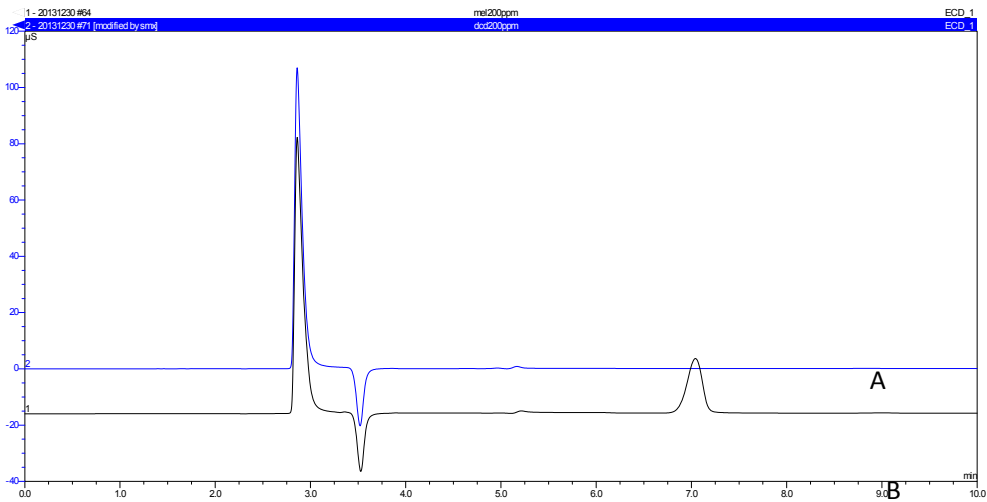


图2 二氰二氨干扰色谱图

(曲线A:二氰二氨200ppm；曲线B: 三聚氰胺200ppm)

4.3.2 淋洗液的选择

4.3.2.1 甲基磺酸（MSA）浓度的选择

以流速 1.0 mL/min 为例，考察（1，2，3，4）mmol/L 甲基磺酸+10%（V/V）乙腈水溶液下 5 ppm、200 ppm（峰形和线性）的三聚氰胺水溶液的保留时间、峰形，与其他阳离子的分离情况，以及对柱压的影响，实验结果如表 1 所示。

表 1 MSA 浓度对于 MEL 检测的影响

MSA 浓度	RT/min	5ppm		200ppm		Mg ²⁺ /min	K ⁺ /min	柱压 /psi
		S	H	S	H			
1mM+10%	33.70	0.3588	0.455	14.514	18.036	——	——	2690
2 mM+10%	18.39	0.3465	0.788	14.3182	31.737	34.77	11.293	2677
3 mM+10%	13.04	0.3368	1.059	14.6846	44.716	16.900	8.237	2630
4 mM+10%	10.41	0.3536	0.097	14.5576	53.433	10.697	6.750	2640

由试验数据可以得出以下结论：

（1）MSA 浓度对于峰面积 S、峰高 H 和峰形影响：MSA 浓度增加，峰面积基本不变，峰高增加，峰形更加对称，拖尾减少。

（2）MSA 浓度对 MEL 保留时间影响：MSA 浓度增加，MEL 保留时间缩短。

（3）MSA 浓度对 MEL 与干扰离子分离的影响：MSA 浓度增加，MEL 与干扰离子的保留时间都缩短，MEL 相对于 Mg^{2+} 的分离度减小；当浓度为 2mmol/L 时， Mg^{2+} 的保留时间为 34.77min，时间太长；当浓度增加到 4mmol/L 时，MEL 与 Mg^{2+} 的色谱峰有干扰，MEL 相对于 K^+ 的分离度仍很高。

（4）MSA 浓度对系统压力的影响：MSA 浓度增加，对于柱压没有影响，流速 1.0mL/min 时柱压在 2630~2690 之间变化。

综合以上分析，3 mmol/L 的甲基磺酸是比较合适的。

4.3.2.2 乙腈浓度的选择

以流速 1.0 mL/min 为例，考察 3mmol 甲基磺酸+（5、10、15、20、40）% 乙腈水溶液时 5 ppm、200ppm（峰形和线性）的三聚氰胺水溶液的保留时间、峰形，与其他阳离子的分离情况，以及对柱压的影响，实验结果如表 2 所示。

表 2 乙腈浓度对于 MEL 检测的影响

乙腈浓度	RT/min	5ppm		200ppm		Mg^{2+} /min	K^+ /min	柱压 psi
		S	H	S	H			
3mM	18.49	0.4012	0.864	15.9369	28.846	23.01	9.283	2410
3 mM+5%	15.47	0.3797	0.995	15.5464	35.791	20.21	8.837	2530
3 mM+10%	13.04	0.3368	1.059	14.6846	44.716	16.90	8.237	2630
3 mM+15%	10.89	0.3326	1.228	13.6790	50.161	13.73	7.553	2690
3 mM+20%	9.623	0.3131	1.305	13.1722	53.330	11.76	7.140	2720
3mM+40%	6.880	0.2346	1.358	9.1464	47.792	7.043	5.210	2680

由试验数据可以得出以下结论：

（1）乙腈浓度增加，MEL 和干扰离子保留时间缩短，峰面积略有减小，峰高增加明显，但到 40%时，峰高开始下降。柱压增大，到 15%以后柱压增加不明显，总电导减小。

（2）乙腈浓度小于 10%时，200ppm MEL 峰拖尾；15%以后峰拖尾明显改善。

（3）干扰离子的影响：20%之前 200ppmMEL 能与 Mg^{2+} 有效分离，20%时

刚好能够分离，40%时有干扰。

因此，乙腈浓度选择 15%为佳。

4.3.3 流速的选择

离子色谱仪的最佳流速范围为 0.5~2mL/min，考虑到 Peek 管线的耐压最好在 2700psi 以下，对应的流速为 1.0mL/min，因此试验中流速范围设定为 0.6~1.0mL/min。以 3 mmol/L 甲基磺酸+15%乙腈水溶液为淋洗液，考察流速 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 mL/min 对 5、200 ppm 的三聚氰胺水溶液的保留时间，与其他阳离子的分离情况，以及对柱压的影响，实验结果如表 3 所示。

表 3 流速对于 MEL 检测的影响

流速， mL/min	RT/min	5ppm		200ppm		Mg ²⁺ /min	K ⁺ /min	柱压 psi
		S	H	S	H			
0.6	18.13	0.5634	1.358	24.2525	58.086	22.640	12.553	1770
0.7	15.54	0.4837	1.326	19.6655	54.421	19.503	10.780	2005
0.8	13.61	0.4244	1.289	17.4110	53.565	17.153	9.450	2240
0.9	12.10	0.3964	1.373	16.0023	53.404	15.317	8.407	2460
1.0	10.89	0.3326	1.228	13.6790	50.161	13.730	7.553	2690

由试验数据可以得出以下结论：

（1）3 mmol/L 甲基磺酸+15%乙腈水溶液为淋洗液时，不同流速下，峰形均较好，且均能与干扰离子很好分离，流速对于峰对称性的影响不大。

（2）流速增加，电导检测器的灵敏度下降，峰面积明显减小，峰高略有下降，柱压明显增大。在保证试验中三聚氰胺较高的灵敏度、与干扰离子能够较好的分离且柱压允许的情况下，能够快速地完成检测，选择 0.9 mL/min 的流速。

4.4 线性范围、检出限

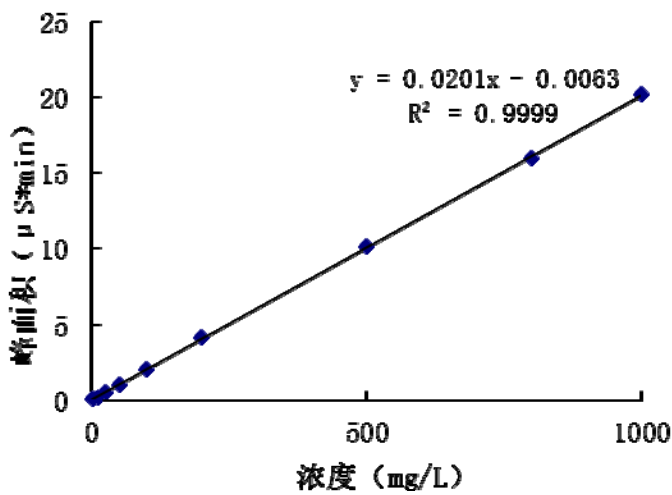
表 4 线性范围

浓度 mg/L	1	10	25	50	100	200	500	800	1000
面积， μS·min	0.03	0.19	0.46	1.00	2.03	4.11	10.07	15.91	20.17

配制三聚氰胺浓度为1mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L、

500mg/L、800mg/L、1000mg/L的标准品溶液，在3 mmol/L甲基磺酸+15%乙腈水溶液为淋洗液、流速为0.9mL/min条件下，测定其峰面积。以浓度（mg/L）为横坐标x，以峰面积（ $\mu\text{S} \cdot \text{min}$ ）为纵坐标y，测得三聚氰胺浓度在1 mg/L~1000 mg/L范围，线性方程为 $y=0.0762x-0.1815$ ，线性相关系数 R^2 为0.9999。

图 3 三聚氰胺标准曲线（1 mg/L~1000 mg/L）



4.5 提取条件的优化

4.5.1 提取液的优化

三聚氰胺为小分子极性化合物，在酸碱性水溶液以及甲醇等极性有机溶剂中溶解度较大，为了充分提取样品中的三聚氰胺，本研究首先对提取溶剂进行选择。

根据文献资料，三聚氰胺在水、甲醇中的溶解度较大，同时在酸碱性条件下，三聚氰胺会转换成离子态，进一步增加溶解度，因此试验中选择水、甲醇、氨水甲醇水溶液（体积比20:70:10）、1%三氯乙酸溶液四种提取液，考察三聚氰胺的溶解度，并以此作为选择提取液的依据之一。从溶解度来看，三聚氰胺在1%三氯乙酸中溶解度最好，其次为氨水甲醇水溶液、水、甲醇。

表 5 三聚氰胺在不同提取液中的溶解度

提取液	甲醇	氨水甲醇水溶液	水	1%三氯乙酸溶液
溶解度， g/100mL	0.01	0.40	0.37	1.42

比较了氨水甲醇水溶液、1%三氯乙酸对不同肥料样品（3#：复合肥料；6#：有机-无机复混肥；7#：缓释肥；14#硫包衣尿素；29#脲醛缓释肥）的加标回收，

见表 6。

表 6 不同提取溶剂提取效果比较

样品编号	加标浓度（%）	1%三氯乙酸溶液 提取回收率（%）	氨水甲醇水溶液 提取回收率（%）
3	0.1	95.9	94.6
	1	105.1	93.2
	10	33.0	99.3
6	0.1	80.9	96.6
	1	106.9	90.8
	10	35.9	95.1
7	0.1	90.8	102.5
	1	97.8	101.8
	10	90.3	97.0
14	0.1	92.2	90.8
	1	98.4	95.4
	10	103.6	98.9
29	0.1	73.7	87.7
	1	75.9	89.2
	10	21.5	100.3

由表 6 可见， 1%三氯乙酸提取溶液对于不同肥料 0.1%、1%、10%加标回收率分别为 73.7%~95.9%，75.9%~106.9%、21.5%~103.6%，0.1%、1%水平加标回收率较为满意，但是对于高浓度水平（10%）的加标回收率受肥料类型影响较大，对于缓释肥、硫包衣尿素，加标回收率较高，对于复合肥料、有机无机复混肥、脲醛缓释肥，1%三氯乙酸无法很好地提取其中的三聚氰胺。使用氨水甲醇水溶液对不同肥料中三水平加标进行回收率测定，0.1%、1%、10%加标回收率分别为 87.7%~102.5%、89.2%~101.8%、95.1%~100.3%，均达到满意效果。可能是由于复合肥料、有机无机复混肥、脲醛缓释肥中有机质成分较高，使用氨水甲醇水溶液提取，亲和性更好。由此可见，氨水甲醇水溶液与 1%三氯乙酸溶液相比，普适性更好，适用浓度范围更广，本实验选择氨水甲醇水溶液作为提取液。

我们比较了不同氨水比例的氨水甲醇水溶液对肥料的提取效果。由表 7 可见，肥料中三聚氰胺的提取含量并未随着提取液中氨水比例的提高而增加，当氨水比例为 20%时提取效果最佳。因此选用提取试剂体积比 20:70:10 氨水甲醇水溶液为最佳提取试剂。

表 7 不同氨水比例提取肥料中三聚氰胺

提取液氨水 比例%	回收率（%）
5	64.8
10	59.1
20	90.8
30	81.4
40	80.0

4.5.2提取方式

振荡和超声是目前液固提取较常用的手段，考虑到不同肥料样品对提取液的亲和性不同，为了更好地提取样品中的三聚氰胺，实验在加入氨水甲醇水溶液提取液后，先使用超声使样品充分浸润分散，再利用机械振荡进一步提取样品中的三聚氰胺，样品回收率可以达到满意水平。

4.5.3 前处理方法的确定

目前三聚氰胺检测方法中多在液液萃取后使用 MCX 固相萃取柱进行净化处理，以防止干扰离子含量较高时对三聚氰胺可能产生的影响。本实验比较了三氯乙酸提取、MCX 固相萃取柱净化的前处理方式(a)和氨水甲醇水溶液提取(b)两种前处理方式，具体操作如下：

(a)肥料样品中加入 1%三氯乙酸溶液 50 mL 进行提取，经超声、振荡提取后，高速离心分离。准确移取一定体积的离心液通过活化的固相萃取柱，用 3 mL 水和 3 mL 甲醇洗涤固相萃取柱，最后用氨水甲醇水溶液 6 mL 洗脱，收集于具塞试管中。洗脱液置于 70℃的氮吹仪中吹干，准确加入 5 mL 3 mmol/L 甲基磺酸溶液，过 0.45 μm 滤膜，上离子色谱仪测定。

(b)肥料样品中加入 50mL 氨水甲醇水溶液进行提取，经超声、振荡提取后，高速离心分离。准确移取一定体积的离心液于 70℃氮吹吹干，使用 3 mmol/L 的

甲基磺酸定容，过 0.45 μm 滤膜，上离子色谱仪测定。

使用前处理方式 (a)，提取液经阳离子固相萃取柱净化，将肥料中杂质阳离子与三聚氰胺分离，离子色谱检测基线平稳，干扰小。使用前处理方式 (b)，虽然没有将杂质离子的分离，但在优化的测定条件下，样品中的杂质离子产生的色谱峰与三聚氰胺色谱峰能够很好地分离，对三聚氰胺检测不产生明显干扰，而肥料中可能存在的大量铵离子在氮吹时被蒸发除去，见图 4。前处理方式 (b) 在保证三聚氰胺检测准确度的前提下无需经过固相萃取柱处理，大大缩短了前处理过程，提高了检测效率，降低了检测成本。

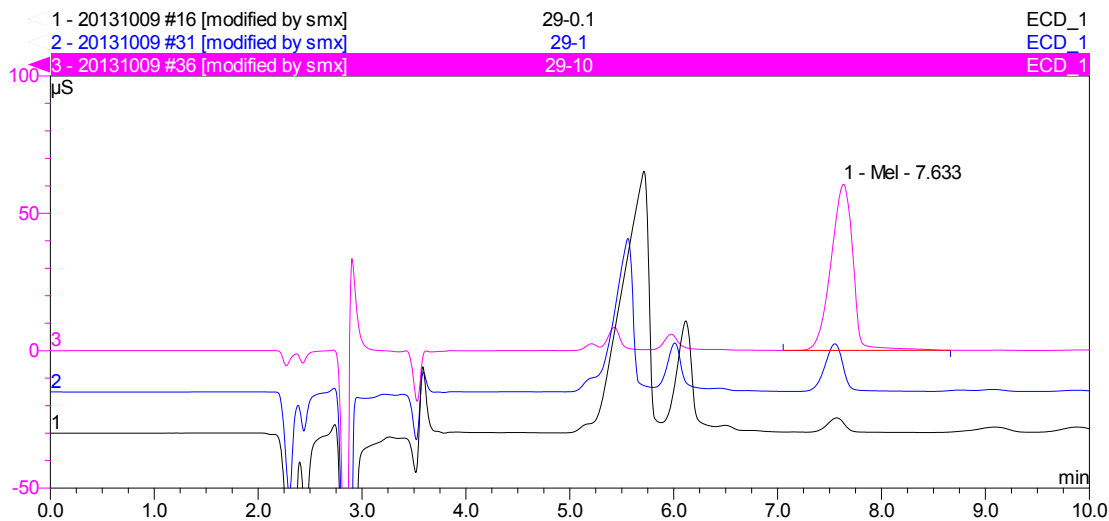


图4 0.1%、1%、10%加标图谱（前处理方式b）

4.6 回收率试验以及方法检测范围的确定

称取 1g（精确到 0.01g）不同类型肥料试样（见表 8），进行 0.1%、1.0%、10.0%加标回收实验，考察方法的准确度。在样品中加入氨水甲醇水溶液（体积比 20:70:10）50 mL。超声 5 min，循环往复振荡器高速振荡 30 min 后，在离心机上于 5000 r/min 离心 5 min。取 5mL 离心液（对于 10%加标水平，取 2mL 离心液）置于 70℃的氮吹仪中吹干，准确加入 5 mL 3 mmol/L 甲基磺酸溶液，过 0.45 μm 滤膜，上仪器测定。重复测定 6 次。

表 8 回收率试验 ($n=6$)

样品号	添加浓度 (%)	回收率 (%)
3#复合肥料	0.1	94.6
	1.0	93.2
	10.0	99.3
6#有机-无机复混肥	0.1	96.6
	1.0	90.8
	10.0	95.1
7#缓释肥	0.1	102.5
	1.0	101.8
	10.0	97.0
9#硝酸磷肥	0.1	82.9
	1.0	93.2
	10.0	93.2
13#稳定性肥料	0.1	116.3
	1.0	92.8
	10.0	95.4
14#硫包衣尿素	0.1	90.8
	1.0	95.4
	10.0	98.9
15#有机-无机复合肥料	0.1	83.3
	1.0	79.3
	10.0	86.87
25#有机肥	0.1	96.1
	1.0	115.7
	10.0	92.3
29#脲醛缓释肥	0.1	87.7
	1.0	89.2
	10.0	100.3

由表 8 可以看出,回收率在 79.3%-116.3%范围内,本方法对不同样品不同添加水平的回收率均很好。

由空白肥料样品测定,以信噪比为 3 ($S/N=3$) 计算,肥料中三聚氰胺最低检出限为 5 mg/kg,最低定量限为 15 mg/kg。在回收率试验中三聚氰胺最大浓度为 10.0% (质量分数),本方法能测定三聚氰胺高至 10%。定量范围取 15 mg/kg~10.0%。

4.7 实际样品检测

选取 35 种市售肥料样品,包括氮磷钾肥、有机肥、复合肥料、复混肥料、缓释肥料、硫包衣尿素、稳定性肥料,根据本标准方法测定其三聚氰胺含量,结果见表 9。测定结果表明,目前市售肥料中三聚氰胺含量较低,其中 32 种肥料

三聚氰胺含量低于方法检出限 5 mg/kg，3 种肥料检出浓度分别为 31.0 mg/kg、37.2 mg/kg、50.7 mg/kg，均为缓释肥料。

表 9 实际样品三聚氰胺含量检测结果（*n*=6）

样品号	样品类型	MEL 浓度 (mg/kg)	样品号	样品类型	MEL 浓度 (mg/kg)
1	复合肥料	<5	19	复混肥料	<5
2	复合肥料	<5	20	有机-无机复混肥料	<5
3	复合肥料	<5	21	有机-无机复混肥料	<5
4	复合肥料	<5	22	复合肥料	<5
5	复混肥料	<5	23	缓释肥料	<5
6	有机-无机复混肥	<5	24	缓释肥料	<5
7	缓释肥料	<5	25	有机肥	<5
8	脲醛缓释肥料	<5	26	缓释肥料	<5
9	硝酸磷肥	<5	27	脲甲醛复混肥	<5
10	有机肥料	<5	28	有机-无机复混肥料	<5
11	缓释肥料	<5	29	脲醛缓释肥料	<5
12	有机-无机复混肥料	<5	30	脲醛缓释肥料	<5
13	稳定性肥料	<5	31	高钾肥	<5
14	硫包衣尿素	<5	32	缓释肥料	<5
15	有机-无机复合肥料	<5	33	缓释肥料	31.0
16	复合肥料	<5	34	缓释肥料	37.2
17	缓释肥料	<5	35	缓释肥料	50.7
18	缓释肥料	<5			

4.8 结论

通过上述几种样品前处理方法的比较，仪器条件的进一步优化，最终确定：采用离子色谱法测定肥料中三聚氰胺的含量、采用体积比 20:70:10 的氨水甲醇水溶液进行肥料样品提取，氮吹吹干后定容，检出限为 5mg/kg，定量范围为 15mg/kg~10%，测定范围宽，色谱分离效果好，杂质离子干扰小。

样品测定、回收率及验证试验表明，方法具有良好的重复性和再现性，同时具有很高的回收率，定量准确，该方法完全可以用于肥料中三聚氰胺的测定。

五、方法验证

为了对方法的准确度、精密度进行考察，本标准方法的验证有 9 个实验室参加，包括厦门检验检疫局技术中心、辽宁检验检疫局、宁波检验检疫局、华师大、中国建材检验集团、上海计量测试院、深圳芭田生态工程股份有限公司研究部、上海检验检疫局动植物食品检测中心、上海检验检疫局原材料检测中心。对 5 个样品进行 3 浓度水平（0.1%, 1.0%, 10 %）添加回收测试，平行进行 2 次重复测

量。当检测结果小于 1%时，保留 3 位有效数字，当检测结果大于 1%时，保留 2 位小数，加标回收率保留 1 位小数。对于所得到的验证数据，根据 GB/T6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行验证和处理。

5.1 原始数据

9 个实验室对于 5 个样品 3 浓度水平（0.1%、1%、10%）加标检测值见表 9：

表 9 验证数据汇总表

实验室 样品号	1 <i>w</i> /%	2 <i>w</i> /%	3 <i>w</i> /%	4 <i>w</i> /%	5 <i>w</i> /%	6 <i>w</i> /%	7 <i>w</i> /%	8 <i>w</i> /%	9 <i>w</i> /%
3-0.1	0.0903	0.103	0.0890	0.0903	0.0906	0.0957	0.0838	0.0880	0.0947
	0.0925	0.107	0.0958	0.0926	0.0935	0.0944	0.0881	0.0902	0.0926
3-1	0.865	0.953	0.960	0.945	0.954	0.914	0.934	0.944	0.9349
	0.903	0.923	0.927	0.962	0.960	0.925	0.954	0.985	0.9633
3-10	9.61	10.33	10.02	10.24	10.10	9.29	10.20	10.08	9.93
	9.80	9.83	9.87	9.84	9.87	9.69	9.80	9.86	10.42
6-0.1	0.0823	0.104	0.109	0.0905	0.0882	0.0852	0.0829	0.106	0.0966
	0.0861	0.0992	0.107	0.0946	0.0947	0.0904	0.0860	0.102	0.0955
6-1	0.824	0.856	0.945	1.03	0.914	0.881	0.813	0.837	0.900
	0.857	0.896	0.907	0.963	0.946	0.906	0.854	0.858	0.887
6-10	9.09	9.61	9.91	10.16	9.70	8.59	9.49	9.26	9.51
	9.14	9.32	9.81	9.54	9.91	8.73	9.62	9.57	9.76
7-0.1	0.116	0.111	0.0973	0.107	0.0949	0.0890	0.110	0.0922	0.104
	0.110	0.105	0.101	0.103	0.0964	0.0909	0.106	0.0957	0.101
7-1	0.926	1.07	1.01	1.00	0.982	0.915	0.863	0.879	1.02
	0.902	1.01	0.984	1.03	1.01	0.949	0.902	0.901	0.979
7-10	9.00	9.98	10.11	10.51	9.77	8.81	9.85	9.68	9.70
	9.43	9.57	9.73	10.23	10.01	9.06	9.54	9.96	9.91
14-0.1	0.102	0.0922	0.0890	0.0990	0.0838	0.0890	0.0995	0.105	0.0910
	0.0966	0.0967	0.0953	0.101	0.0857	0.0943	0.0950	0.102	0.0949
14-1	0.912	1.12	0.966	0.995	0.970	0.891	0.856	0.939	0.954
	0.950	1.06	1.01	1.01	0.995	0.945	0.902	0.977	0.975
14-10	8.66	11.39	10.47	10.11	9.80	8.87	9.70	10.02	9.89
	8.91	10.84	10.06	10.54	10.06	9.45	9.99	9.88	10.25
29-0.1	0.102	0.0894	0.0886	0.0832	0.0827	0.0804	0.084	0.0844	0.0880
	0.100	0.0947	0.0944	0.0874	0.0846	0.0822	0.087	0.0878	0.0854
29-1	0.912	0.885	0.944	0.945	0.935	0.834	0.926	0.910	0.892
	0.901	0.892	0.934	0.929	0.908	0.866	0.912	0.938	0.932
29-10	9.39	9.78	11.23	10.26	10.10	8.81	9.85	10.46	10.03
	9.66	9.95	10.77	9.77	9.44	9.16	9.71	10.06	9.84

5.2 离群值检验

对 5 个样品三水平加标检测值，采用柯克伦检验对实验室内变异进行检验，不存在歧离值和统计离群值。采用格拉布斯检验对实验室间变异进行检验，对样品 3 的 0.1%、1%加标回收测定值分别出现 1 个歧离值，不存在统计离群值，该歧离值予以保留。

5.3 精密度与三聚氰胺含量 m 的关系

5.3.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过 5%，重复性限（ r ）按表 10 函数关系式进行计算：

表 10 重复性	
水平范围/(%)	重复性限 r
0.1~10	$r=0.0772m+0.003$

5.3.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 11 函数关系式进行计算：

表 11 再现性	
水平范围/(%)	再现性限 R
0.1~10	$R=0.197m-0.009$

标准起草小组
2014 年 12 月