

复合肥料中有效磷含量测定的能力验证研究

田野, 刘善江*, 陈益山

(北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097)

摘要: 为提高北京市周边复合肥料生产企业出厂检验能力, 提高复合肥料产品质量, 开展本次复合肥料中有效磷含量测定的能力验证研究。参与本次能力验证研究的企业共 18 家, 能力验证样品通过均匀性分析和稳定性分析, 有效磷含量测定结果采用频率分布统计和稳健 Z 比分数统计方法进行数据分析研究。研究表明, 有效磷含量测定结果集中分布在中位值 17.08 附近, 无明显偏离, 分布近似正态分布; 测定结果的 |Z| 均小于 2, 结果满意率为 100%。研究结果说明 18 家复合肥料获证企业的实验室对复合肥料中有效磷含量测定的检验能力均能符合国家标准 GB/T 8573-2010《复混肥料中有效磷含量的测定》的规定要求, 目前北京市周边复合肥料获证企业的实验室对复合肥料中有效磷含量的检测能力总体水平较好。

关键词: 能力验证; 有效磷; 复合肥料

磷是植物体内许多重要有机物的组分, 植物体内磷 (P) 的含量一般为植株干重的 0.2% ~ 1.1%。磷参与植物体内各种代谢过程, 对作物的生长和品质具有重要影响, 是肥料三要素之一^[1]。研究表明, 农作物中等产量水平时, 吸收的磷中 50% ~ 70% 来自于土壤, 其他需要靠施肥补充, 耕地土壤的磷素主要来源于土壤矿物的风化释放和磷肥的施用^[2]。

复合肥料是氮、磷、钾三种养分中, 至少有两种养分标明量的仅由化学方法制成的肥料, 是复混肥料的一种。^[3]。复合肥料具有养分配比合理、肥效和利用率较高、施用方便等优点, 是目前我国农业中普遍采用的化肥品种之一。复合肥料中 N、P₂O₅、K₂O 含量是否符合产品包装上的标明值, 直接关系到复合肥料质量的好坏。国家对复合肥料的生产实行生产许可证管理制度, 目的就是确保复合肥料产品质量符合国家标准要求, 从而保证我国农业生产稳定有序发展。

能力验证计划, 是利用实验室间比对来确定实验室检测能力的活动^[4]。能力验证样品的均一性和

稳定性是确保能力验证计划处于可控的前提, 结果的统计分析和能力评价是运作能力验证计划的核心^[5]。

为进一步加强北京市周边复合肥料生产企业出厂检验能力, 提高复合肥料产品质量, 由北京市质量技术监督局牵头, 北京市农林科学院肥料质检中心组织开展本次复合肥料中有效磷含量测定的能力验证, 共有 18 家复合肥料获证企业参加了本次检验能力的比对工作。本次能力验证引用的 CNAS-GL03: 2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[6] 和 GB/T 8573-2010《复混肥料中有效磷含量的测定》^[7] 均已在 2018 年更新, 由于本次能力验证工作是在 2018 年之前, 因此本次能力验证当时仍按照老标准执行。

1 材料与方法

1.1 能力验证样品

1.1.1 样品制备

本次所有能力验证比对复合肥料样品均由北京市农林科学院肥料质检中心提供。

将复合肥料磨碎后, 过 0.50 mm 孔径筛, 充分混匀后, 将复合肥料样品分别装入 150 mL 黑色塑料瓶中, 用带有隔垫的黑色塑料瓶盖拧紧。共制备复合肥料能力验证比对样品 40 份, 每份样品净含量约 100 g。将每份复合肥料样品用标签纸在黑色塑料瓶上编号, 编号顺序为“1, 2, 3……, 40”。

1.1.2 均匀性检验

采用单因素方差分析法进行均匀性检验^[6]。从

收稿日期: 2019-05-16; 录用日期: 2019-08-04

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力专项: 农产品质量与农田环境基础数据平台建设 (KJCX 20200302); 土壤与水资源长期定位监测数据平台建设 (KJCX 20190302)。

作者简介: 田野 (1982-), 男, 山东青岛人, 硕士, 高级工程师, 从事肥料与农产品安全、土壤评价与改良、农业面源污染等方面研究。E-mail: 82tianye@sina.com。

通讯作者: 刘善江, E-mail: Liushanjiang@263.net。

分装的能力验证样品中随机抽取 10 份样品, 每个样品在重复条件下测试 2 次, 测定复合肥料中有效磷的含量。

1.1.3 稳定性检验

样品稳定性检查时间为分发样品前 20 d, 采用 t 检验验证样品的稳定性^[6]。随机抽取 6 个能力验证样品, 每个样品独立测试 1 次, 检测项目为有效磷。对照数据均采用均匀性试验的第 1 组结果。

1.1.4 样品的发放

评价合格的验证样品采用塑封口袋包装, 快递至参加的实验室, 每个参加能力验证实验室发放 1 份样品, 随样同时发放样品确认函、作业指导书、结果报告单等文件。

1.2 能力验证方法

1.2.1 样品检测方法

本次能力验证复合肥料中有效磷含量测定方法统一采用国家标准 GB/T 8573-2010《复混肥料中有效磷含量的测定》^[7]。

1.2.2 结果统计方法

有效磷含量测定结果的频率分布统计: 统计能力验证各复合肥料中有效磷含量测定结果数据的频率, 根据有效磷含量分组及频率作直方图, 考察有效磷含量数据是否符合正态分布。

稳健 Z 比分数统计: 本次能力验证比对采用稳健 (Robust) 统计技术处理。对每个检验项目计算样本统计量: 结果总数 (N)、中位值 (Median)、标准化四分位间距 (Norm IQR) 和实验室的稳健 Z 比分数 (Z)。

根据各验证单位对样品的检测结果, 按照下式计算 Z 比分数。

$$Z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

式中: x- 参加者检测结果; X- 指定值; $\hat{\sigma}$ - 能力评定标准差。

以 Z 比分数评价每个参加单位的检验结果:

|Z| ≤ 2 判定为满意结果

2<|Z|<3 判定为可疑结果 (可疑值)

|Z| ≥ 3 判定为不满意结果 (离群值)

2 结果与分析

2.1 能力验证样品的均匀性和稳定性

2.1.1 均匀性分析

从复合肥料样品中随机抽取 10 份样品, 每个样品在重复条件下测试 2 次, 有效磷测定结果及单因素方差分析见表 1、表 2。由表 2 可以看出, F 临界值 F_{0.05} (9, 10) = 3.02。计算所得 F = 0.356 033, 小于 F 临界值, 表明 0.05 显著性水平下能力验证样品中有效磷分布是均匀的。

表 1 均匀性检验结果

样品编号	平行测试 1 (%)	平行测试 2 (%)
5	17.08	17.00
8	17.10	16.94
12	17.10	16.94
16	16.92	17.03
19	17.07	17.11
27	17.01	17.09
28	16.99	17.06
32	16.98	17.06
36	17.02	17.04
37	17.00	17.06
总平均值 (%)	17.03	
标准偏差	0.028 77	
相对标准偏差 (%)	0.17	

表 2 单因素方差分析

方差来源	自由度	均方	F	F _{0.05}	极差
样品间	9	0.001 656	0.356 033	3.02	0.115
样品内	10	0.004 650			

2.1.2 稳定性分析

根据 CNAS-GL03: 2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[6]的要求, 随机抽取 6 个复合肥料样品, 每个样品独立测试 1 次, 对照数据均采用均匀性试验的第 1 组结果, 检测结果见表 3。

表 3 稳定性检验

编号	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	t	t _{0.05} (6)
对照	17.08	17.10	17.10	16.92	17.07	17.01	17.047	0.070 3	0.31	2.23
本次	17.04	17.06	17.04	16.97	17.06	17.05	17.037	0.033 9		

样品稳定性检查时间为分发样品前 20 d。检测结果 t 临界值 $t_{0.05}(6)=2.23$, 计算得 $t=0.31$, t 检验的值小于临界值, 结果无显著性差别, 因此认为样品是稳定的。

2.2 能力验证的统计结果分析

能力验证参加单位复合肥料中有效磷含量测定数据汇总见表 4。

表 4 能力验证参加单位有效磷 (P₂O₅) 数据汇总 (%)

企业代码	P ₂ O ₅	企业代码	P ₂ O ₅
01	17.16	10	17.00
02	17.08	11	17.14
03	16.94	12	16.99
04	17.16	13	17.12
05	17.08	14	17.22
06	17.02	15	17.20
07	16.92	16	17.09
08	17.00	17	17.04
09	17.10	18	16.94

2.2.1 测定结果频率分布分析

统计测定结果数据的频率, 根据浓度分组及频率作直方图, 见图 1。由图 1 可见, 数据集中分布在中心值 17.08 附近, 无明显偏离, 分布近似正态分布。

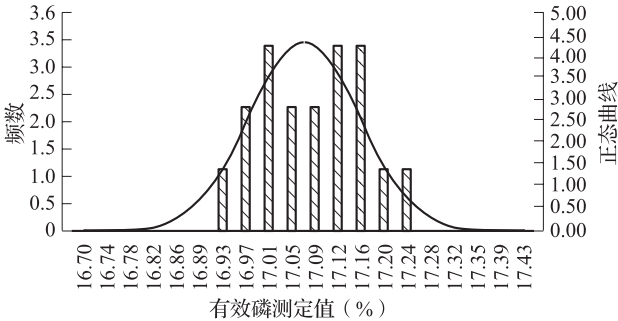


图 1 有效磷测定结果正态分布直方图

2.2.2 Z 比分数统计分析

各单位有效磷测定结果的稳健 Z 比分数统计情况见表 5, 根据表 5 计算各单位有效磷测定结果的 Z 比分数, 将其按从小到大排列形成柱状图, 见图 2。由图 2 可以看出, 所有能力验证单位的有效磷测定结果的 $|Z|$ 均小于 2, 结果满意率为 100%。

通过图 1 和图 2 的结果分析, 18 家参与能力验证单位的有效磷测定数据均为满意, 且无明显偏离, 符合正态分布。说明 18 家复合肥料获证企业的实验室对复合肥料中有效磷含量测定的检验能力均能符合国家标准 GB/T 8573-2010《复合肥料中有效磷含量的测定》^[7] 的规定要求, 各实验室对本企业生产的复合肥料中有效磷含量的质量控制具有有效的监督作用。

表 5 有效磷测定结果的稳健 Z 比分数统计量

结果数 p	总平均值	标准差	中位值	NIQR	标准不确定度	稳健 CV (%)	最小值	最大值	极差
18	17.07	0.09	17.08	0.10	0.03	0.59	16.92	17.22	0.30

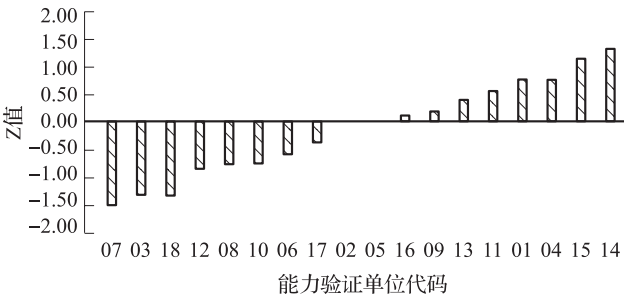


图 2 各能力验证单位 Z 比分数

3 存在的问题及建议

3.1 存在的问题

本次能力验证的结果统计方法采用的是频率分布统计和稳健 Z 比分数统计, 综合两种统计方法, 结果为 100% 满意。对于本次能力验证采用的稳健

Z 比分数统计法, 标准四分位距 (NIQR) 是采用 Excel 中 QUARTILE 函数运算得到的, 该计算方法是目前稳健 Z 比分数统计通用的方法, 该运算对实验室评价比较严厉。本次能力验证样本为 18 组, 为偶数, 按照江珍雅等^[8] 提出的奇数、偶数法计算 NIQR, 统计结果会有一定出入。对于 NIQR 算法的不同, 会导致最终结果的差异, 对于 NIQR 算法的探讨需要进一步研究。

3.2 建议

建议各肥料生产企业加强对产品标准与方法的学习, 采取有效措施以提高企业自觉学习与履行产品标准所要求的事项, 切实提高一线检验人员的检验能力和专业技术水平, 提高对产品的把关能力, 最终达到提高出厂产品的质量水平的目的。

4 结论

参与本次复合肥料中有效磷含量测定能力验证的复合肥料获证企业的实验室共 18 家, 结果满意率为 100%。说明 18 家复合肥料获证企业的实验室对复合肥料中有效磷含量测定的检验能力均能符合国家标准 GB/T 8573-2010《复合肥料中有效磷含量的测定》^[7] 的规定要求, 各实验室对本企业生产的复合肥料中有效磷含量的质量控制具有有效的监督作用。

本次能力验证的结果表明, 目前北京市周边复合肥料获证企业的实验室对复合肥料中有效磷含量的检测能力总体水平较好。

参考文献:

- [1] 潘芹, 高进华, 王洪富, 等. 复合肥料中氮磷钾含量测定 [J]. 磷肥与复肥, 2018, 33 (08): 45-48.
- [2] 番绍玲, 杨丽员. 土壤-植物系统中磷素平衡与磷肥合理施用 [J]. 现代农业科技, 2017, (8): 192-193.
- [3] GB/T 15063-2009 复混肥料 (复合肥料) [S].
- [4] CNAS-RL 02 能力验证规则 [S].
- [5] 李梦怡, 胡越, 张隆龙, 等. 大米粉中总砷含量测定的能力验证研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10 (1): 107-110.
- [6] CNAS-GL03: 2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南 [Z].
- [7] GB/T 8573-2010《复混肥料中有效磷含量的测定》[S].
- [8] 江珍雅, 徐建勇, 潘慧英. 检测实验室能力验证中四分位数的计算 [J]. 物理测试, 2014, 32 (4): 58-61.

Study on proficiency testing of determination of available phosphorus content for compound fertilizer

TIAN Ye, LIU Shan-jiang*, CHEN Yi-shan (Institute of Plant Nutrition and Resource, Beijing Academy of Agriculture and Forest Science, Beijing 100097)

Abstract: In order to improve the factory inspection ability of compound fertilizer production enterprises around Beijing of China and improve the quality of compound fertilizer products, the proficiency testing of determination of available phosphorus content for compound fertilizer is carried out. 18 enterprises participate in the proficiency testing, samples used for proficiency testing are passed the homogeneity analysis and stability analysis, the methods of frequency distribution statistics and robust statistics “Z-score” are used to analyse the results of available phosphorus content. It is shown that the results of available phosphorus content are concentrated in the vicinity of the median value 17.08, with no obvious deviation, and the distribution approximates normal distribution. The |Z| of the results are less than 2, and the satisfactory rate is 100%. The results show that the laboratories of 18 certified enterprises can meet the requirements of GB/T 8573-2010 for the determination of available phosphorus content for compound fertilizers. The overall level of laboratory detection ability of available phosphorus content for compound fertilizers is satisfactory in certified enterprises of compound fertilizer around Beijing of China.

Key words: proficiency testing; available phosphorus; compound fertilizer