doi：10.11838/sfsc.1673-6257.20206

复合肥料中总氮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环境研究所，北京　100097）

摘　要：为提升北京市周边地区复合肥料生产企业产品质量，提高企业出厂检验能力，开展生产企业测定复合肥料中总氮含量的能力验证研究。能力验证样品符合均匀性和稳定性要求，总氮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分析研究。研究结果表明，18 家参与能力验证单位的数据集中分布在中位值 17.12 附近，仅有低频数偏离，本次测定结果频率分布近似正态分布。Z 值判定结果满意率为 83.3%，说明 80% 以上的复合肥料生产企业对复合肥料中总氮含量测定的检验能力符合国家标准 GB/T 8572-2010《复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》的要求，近 20% 的复合肥料生产企业质量控制仍存在短板，因此企业应切实提高检验人员的检验能力和专业技术水平，最终达到提高出厂产品质量的目的。

关键词：能力验证；总氮；复合肥料

氮（N）是植物需求量最大的矿质营养元素，同时也是植物个体乃至植被生态系统演替的重要限制因子[1]。植物体内的氮为植物的光合作用提供重要支持，对植物的生长、产量和品质有着极为显著的影响。氮肥对农业生产做出了重要的贡献，据联合国粮农组织统计，世界粮食产量的增加约有 50% 都归功于化肥的施用[2]。

复合肥料是 N、P、K 3 种养分中至少有 2 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、P_2O_5、K_2O 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开展。

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]。

为加强北京市周边地区复合肥料获证生产企业的产品质量控制，由北京市市场监督管理局牵头，北京市农林科学院肥料质检中心负责组织本次复合肥料中总氮含量测定的能力验证工作。本次能力验证得到北京市周边复合肥料生产企业的积极配合，最终共有 18 家复合肥料获证生产企业参加了本次检验能力比对工作。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] 已在 2018 年更新，由于本次能力验证工作是在 2018 年之前开展的，因此本次能力验证仍按照老标准执行。

1　材料与方法

1.1　能力验证样品

本次能力验证样品的均匀性和稳定性评价按照 CNAS-GL03：2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[6] 要求执行。

1.1.1　样品制备

北京市农林科学院肥料质检中心统一提供本次能力验证比对的复合肥料样品。

复合肥料经磨碎，过 0.50 mm 孔径筛，混合均匀后装入 150 mL 黑色塑料瓶中并将带有隔垫的瓶盖拧紧。共制备能力验证比对复合肥料样品 40 份，每份净含量（100 ± 5）g。用标签纸在塑料瓶上编号，编号顺序为“1，2，3，……，40”。

1.1.2　均匀性检验

本次能力验证样品采用单因素方差分析法进行均匀性检验[6]。随机抽取 10 份已分装的能力验证

收稿日期：2020-04-14；**录用日期：**2020-06-20

作者简介：田野（1982-），高级工程师，硕士，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。

样品，每个样品进行 2 次重复测定。

1.1.3　稳定性检验

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 份能力验证样品，每份样品进行 1 次复合肥料中总氮含量的独立测试，对照数据均采用 1.1.2 均匀性检验的第 1 组结果。

1.1.4　样品的发放

能力验证复合肥料样品经评价合格后，将装有验证样品的黑色塑料瓶快递至参与能力验证的单位，每个参加能力验证单位发放 1 份样品，随同样品同时寄出接收确认函、作业指导书和报告填报单等文件。

1.2　能力验证方法

1.2.1　样品检测方法

本次复合肥料中总氮含量测定的能力验证方法统一采用国家标准 GB/T 8572–2010《复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》[7] 中规定的方法。

1.2.2　结果统计方法

1.2.2.1　总氮含量测定结果的频率分布统计　统计各参与能力验证单位上报的复合肥料中总氮含量测定结果数据的频率，根据总氮含量分组及频率作直方图，确定中位值及偏离情况，考察上报的总氮数据是否符合正态分布。

1.2.2.2　稳健 Z 比分数统计　采用稳健（Robust）统计技术对本次能力验证数据进行处理。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（NIQR）和实验室的稳健 Z 比分数（Z）。

根据各参与能力验证单位对样品的总氮含量检测结果，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：

$|Z|\leqslant 2$ 判定为满意结果；$2<|Z|<3$ 判定为可疑结果（可疑值）；$|Z|\geqslant 3$ 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分析

2.1.1　能力验证样品均匀性分析

按照 CNAS–GL03：2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[6] 的规定，随机抽取 10 份已分装的能力验证样品，每个样品进行 2 次总氮含量重复测定，测定结果见表 1，单因素方差分析见表 2。由表 2 可以看出，F 临界值 $F_{0.05}$（9，10）=3.02，经计算得 F=1.01，小于 F 临界值，表明在 0.05 显著性水平下能力验证样品中总氮分布是均匀的。

表 1　均匀性检验结果　（%）

样品编号	平行测试 1	平行测试 2
5	17.01	17.03
8	17.04	16.99
12	17.00	16.97
16	16.97	17.01
19	16.96	17.00
27	17.02	17.03
28	16.97	17.02
32	16.98	16.99
36	17.02	17.00
37	17.00	17.04
总平均值	17.00	
标准偏差	0.01720	
相对标准偏差（RSD）	0.10	

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	0.000592	1.01	3.02	0.045
样品内	10	0.000585			

2.1.2　能力验证样品稳定性分析

按照 CNAS–GL03：2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[6] 的规定，随机抽取 6 份已分装的能力验证样品，每个样品进行 2 次重复测定，对照数据均采用 1.1.2 均匀性检验的第 1 组结果，检测结果见表 3。

能力验证样品稳定性检查时间为分发样品前 20 d。查 t 临界值表，t 临界值 $t_{0.05}$（6）=2.23，计算得 t=0.96，t 检验的值小于临界值，结果无显著性差别，因此认为能力验证样品是稳定的。

2.1.3　小结

由 2.1.1 和 2.1.2 对能力验证样品均匀性和稳定性的分析可以得出，本次制备的复混肥料能力验证样品的均匀性和稳定性均符合 CNAS–GL03：2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[6] 的规定，可以作为本次复混肥料能力验证样品使用。

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	17.01	17.04	17.00	16.97	16.96	17.02	17.000	0.0303	0.96	2.23
本次	16.97	17.01	16.98	17.00	16.98	16.98	16.987	0.0151		

2.2　能力验证统计结果分析

18 家能力验证参加单位实验室复合肥料中总氮含量测定数据见表 4。

表 4　能力验证参加单位总氮测定数据　（%）

单位代码	N	单位代码	N
01	17.05	10	17.19
02	17.18	11	16.08
03	17.12	12	17.12
04	17.16	13	17.26
05	17.06	14	17.14
06	17.12	15	17.00
07	17.39	16	17.25
08	17.21	17	17.09
09	16.88	18	17.04

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（图 1），由图 1 可见，数据集中分布在中位值 17.12 附近，仅有低频数偏离，偏离点在 16.10，频数为 1，本次测定结果频率分布近似正态分布。

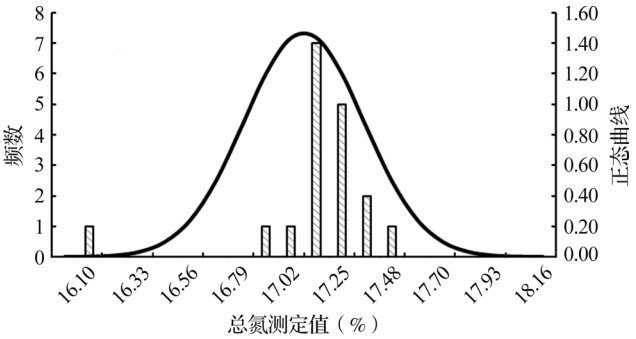

图 1　总氮测定结果正态分布直方图

2.2.2　Z 比分数统计分析

各单位总氮测定结果的稳健 Z 比分数统计情况见表 5，根据表 5 计算的各单位总氮测定结果的 Z 比分数，按 Z 比分数从小到大排列成柱状图，见图 2。由图 2 可以看出，15 家能力验证单位的总氮测定结果 $|Z| \leqslant 2$，判定为满意结果，结果满意率为 83.3%。代码为 07 和 09 的两家验证单位的 $|Z|$ 分别为 2.70 和 2.40，$2<|Z|<3$，作为可疑值判定为可疑结果，占全部参与验证单位的 11.1%。代码为 11 的验证单位的 $|Z|$ 为 10.39，$|Z| \geqslant 3$，作为离群值判定为不满意结果，占全部参与验证单位的 5.6%。

表 5　总氮测定结果的稳健 Z 比分数统计量汇总

结果数	总平均值（%）	标准差（%）	中位值（%）	NIQR（%）	标准不确定度	稳健 CV（%）	5% 最小值（%）	最大值（%）	极差（%）
18	17.07	0.27	17.12	0.10	0.03	0.58	16.08	17.39	1.31

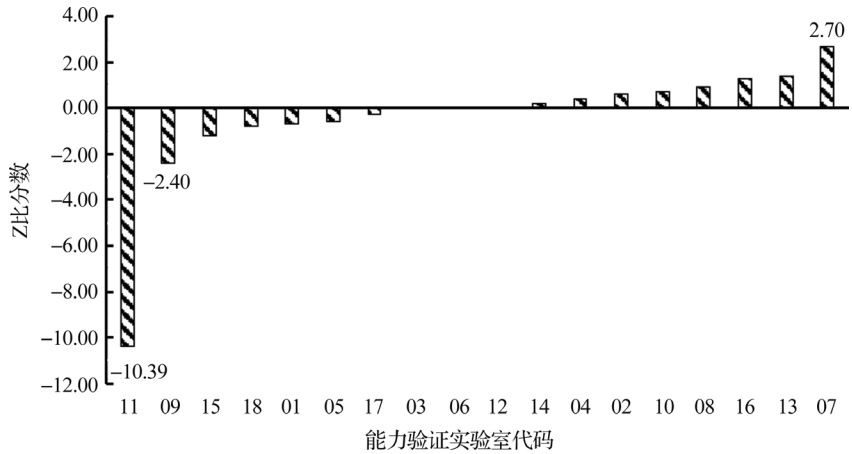

图 2　各能力验证单位 Z 比分数

2.2.3　小结

通过图1和图2可以看出，18家参与能力验证单位的数据仅有低频数偏离，分布近似正态分布。15家单位Z比分数判定结果为满意，结果满意率为83.3%；2家单位Z比分数判定为可疑结果，占比11.1%；1家单位Z比分数判定为不满意结果，占比5.6%。说明18家复合肥料获证企业中有83.3%的实验室对复合肥料中总氮含量测定的检验能力符合国家标准GB/T 8572–2010《复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》[6]的要求，剩余16.7%的实验室对复合肥料中总氮含量测定的检验能力有待提高。由此可以得出，北京市周边80%以上的复合肥料获证生产企业实验室可以对本企业生产的复合肥料中总氮含量的质量控制起到有效的监督作用，近20%复合肥料生产企业质量控制仍存在短板。

3　存在的问题及建议

3.1　存在的问题

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）是采用的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

本次研究发现，北京市周边有16.7%的复合肥料生产企业实验室对复合肥料中总氮含量测定的能力验证结果未达到满意，且有5.6%的实验室能力验证结果严重偏离。因此，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，积极参与实验室能力验证比对工作，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

本次能力验证的结果表明，目前北京市周边80%以上的复合肥料获证企业实验室可以对本企业生产的复合肥料中总氮含量的质量控制起到有效的监督作用，近20%复合肥料生产企业质量控制仍存在短板。北京市周边企业出厂检验复合肥料中总氮含量的检验能力整体较好，但需补齐短板。

参考文献：

[1]　王琪，徐程扬. 氮磷对植物光合作用及碳分配的影响[J]. 山东林业科技，2005（5）：59–62.

[2]　Roberts T L. The role of fertilizer in growing the world's food[J]. Better Crops with Plant Food，2009（2）：12–15.

[3]　GB/T 15063–2009，复混肥料（复合肥料）[S].

[4]　CNAS–RL 02：2008 能力验证规则[Z].

[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 8572–2010，复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法[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 total nitrogen content in the compound fertilizer

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

Abstract：In order to improve the product quality of compound fertilizer manufacturers in the surrounding areas of Beijing and improve their ex-factory inspection ability，a study is carried out to verify the ability of the manufacturers to determine the total nitrogen content of compound fertilizer. The samples of capability verification meet the requirements of uniformity and stability，and the results of total nitrogen content determination are analyzed by frequency distribution statistics and robust Z-score statistics. The results show that the data of 18 participating capability verification units are distributed in the vicinity of the median value of 17.12，with only a low frequency deviation. The frequency distribution of the measured results is approximately normal. The satisfactory rate of the Z-score judgment is 83.3%，indicating that more than 80% of the compound fertilizer manufacturers' inspection ability for the determination of total nitrogen content in the compound fertilizer conforms to the national standard GB/T 8573–2010 for 'Determination of Total Nitrogen Content for Compound Fertilizers Titrimetric Method after Distillation'. Nearly 20% of the compound fertilizer manufacturers still have shortcomings in quality control，so the enterprises should improve the inspection ability and professional technical level of the inspectors，and finally achieve the goal of improving the quality of the products.

Key words：proficiency testing；total nitrogen；compound fertilizer