

# 复混肥中氮磷钾和氯离子实验室间比对结果分析

吕乐福<sup>1,2</sup>, 杨彦军<sup>1,2</sup>, 窦兴霞<sup>1,2</sup>, 杨晓云<sup>1,2</sup>, 李 萍<sup>1</sup>

(1. 国家化肥产品质量监督检验中心(山东), 山东 临沂 276000; 2. 临沂市产品质量监督检验所, 山东 临沂 276000)

**摘要:**为了提高实验室检测结果的准确性和可比性,采用四分位稳健统计和主成分分析法对临沂市9家复混肥企业实验室常检项目氮、磷、钾和氯离子的结果进行分析。结果表明:各实验室对氮和磷的检测结果均为满意;对钾测定结果除1家不满足外,其它均为满意;对氯离子测定结果有6家满意,1家结果有疑问,2家结果不满意。各实验室综合检测能力强弱排序为:L7>L2>L8>L3>L1>L6>L5>L4>L9。

**关键词:**比对试验;稳健统计;主成分分析;综合评价

**中图分类号:**S14-33 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2015)10-0058-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2015.10.0058

实验室间比对是对实验室检测能力和检测结果质量控制的常用方法之一。通过比对验证活动可以督促各实验室对仪器的运行状态、试剂应用、试验环境条件、技术人员的标准化操作是否符合要求等进行检查<sup>[1]</sup>。还可以加强实验室内部质量控制程序,保证和提高实验室检测结果的准确性、可靠性和可比性,增加客户满意度<sup>[2]</sup>。在实际工作中,特别是在对同一个组织(比如大型企业、事业单位)内部的不同实验室之间,还需要对参加比对的实验室进行检测能力的先后排名,起到鼓励先进、督促后进的作用<sup>[3]</sup>。然而比对结果并非一目了然,而是隐藏在大量的数据中,需要对数据进行科学分析才能得出结论。国家化肥产品质量监督检验中心在多年组织实验室比对试验基础上,结合临沂市9家复混肥企业实验室间比对结果,详细介绍了四分位稳健统计和主成分分析法在评价不同实验室单一参数和综合检测能力中的应用。

## 1 基本原理及方法

### 1.1 四分位稳健统计

四分位稳健统计法是检验实验室能力验证中较常采用的方法,它可以降低极端数据对统计结果的影响<sup>[4]</sup>。

**1.1.1 中位值 M 的计算** 首先将数据  $X_1, X_2, \dots, X_N$  按从小到大的顺序进行排列,如果数据数目  $N$  为奇数,那么中位值  $M$  为  $X_{(N+1)/2}$ ;如果数

据数目  $N$  为偶数,那么中位值  $M$  为  $[X_{N/2} + X_{(N/2+1)}]/2$ 。

**1.1.2 标准化 NIQR 计算** 先确定高、低四分位值,其中高分位值  $Q_3$  为高于结果  $3/4$  处的最近值,即  $X_{(3N+1)/4}$ ;  $Q_1$  为低于结果  $1/4$  处的最近值,即  $X_{(N+3)/4}$ 。当  $(3N+1)/4$  或  $(N+3)/4$  不是整数时,  $Q_1$  和  $Q_3$  可通过数据值之间的内插法获得。随后,按照公式  $NIQR = (Q_3 - Q_1) \times 0.7413$  进行运算,其中因子  $0.7413$  是从“标准”正态分布中导出。

**1.1.3 Z 值计算** 根据“1.1.1”和“1.1.2”计算的结果,代入公式  $Z = (X_N - M)/NIQR$  求得实验室间  $Z$  比分数值。当  $|Z| \leq 2$  时,为满意结果;当  $2 < |Z| < 3$  时,为有问题的结果;当  $|Z| \geq 3$  时,为不满意或离群结果。

**1.1.4 其它参数计算** 极差  $D = X_{\text{MAX}} - X_{\text{MIN}}$ ,其中  $X_{\text{MAX}}$  和  $X_{\text{MIN}}$  分别表示最大值和最小值。变异系数  $CV(\%) = (\text{标准化 NIQR} / \text{中位值}) \times 100$ 。

### 1.2 主成分分析方法

主成分分析是利用降维的思想,将多个变量转化为少数几个综合变量(即主成分),其中每个主成分都是原始变量的线性组合,各主成分之间互不相关,从而这些主成分能够反映始变量的绝大部分信息,且所含的信息互不重叠<sup>[5]</sup>。其计算过程为:

①设样本数为  $n$ ,选取的有效评价指标数为  $p$ ,则样本的原始数据可得矩阵。

$$X = (X_{ij})_{n \times p} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ X_{m1} & X_{m2} & \cdots & X_{mp} \end{bmatrix}$$

收稿日期:2015-02-27

**第一作者简介:**吕乐福(1986-),男,陕西省乾县人,博士,工程师,从事新型肥料研发与利用研究。E-mail:lvlef@163.com。

**通讯作者:**窦兴霞(1973-),女,山东省临沂市人,高级工程师,从事化肥检测与分析工作。

其中  $X_{ij}$  表示第  $i$  家实验室的第  $j$  项评价数据。

②为了消除各项评价指标之间在量纲化和数量级上的差别,对指标数据进行标准化,得到标准化矩阵。

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - X_j}{S_j}$$

其中  $Z_{ij}$  为  $X_{ij}$  的标准化值,  $X_j$ 、 $S_j$  为第  $j$  个指标的均值和标准差。

③根据标准化数据矩阵建立协方差矩阵  $R$ , 是反映标准化后的数据之间相关关系密切程度的统计指标,值越大,说明有必要对数据进行主成分分析。

$$R = (R_{ij})_{p \times p} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1p} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{p1} & R_{p2} & \cdots & R_{pp} \end{bmatrix}$$

其中,  $R_{ij}$  ( $i, j=1, 2, \dots, p$ ) 为标准化变量  $Z_i$  与  $Z_j$  的相关系数。

④根据协方差矩阵  $R$  求出特征值、主成分贡献率和累计方差贡献率,确定主成分个数。特征值是各主成分的方差,它的大小反映了各个主成分的影响力。因为  $R$  是正定矩阵,所以其特征值  $\lambda_i$  ( $i=1, 2, \dots, p$ ) 都为正数,将其按大小顺序排列,即  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ ,其相对应的特征向量为  $\alpha_i = (\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \dots, \alpha_{ip})$ 。第  $i$  个样本主成分贡献率定义为  $w_i = \lambda_i / \sum_{i=1}^p \lambda_i$  ( $i=1, 2, \dots, p$ ),前  $m$  个

样本主成分的累计贡献率定义为  $\sum_{i=1}^m \lambda_i / \sum_{i=1}^p \lambda_i$ 。根据选取主成分个数的原则,特征值要求大于 1 且累计贡献率达 80%~90%。当前  $m$  个样本符合上述条件时,那么可以确定主成分数为  $m$  ( $m < p$ )。各主成分得分为:

$$f_m = \alpha_1 \times Z_1 + \alpha_2 \times Z_2 + \cdots + \alpha_i \times Z_p$$

⑤以主成分贡献率  $w_i$  为权数,将求得的  $m$  各个主成分进行线性组合,可计算出实验室检测能力的综合值  $F$ ,其计算公式:  $F = w_1 \times f_1 + w_2 \times f_2 + \cdots + w_m \times f_m$ 。

1.3 原始数据采集

2014 年 10 月,国家化肥产品质量监督检验中心(山东)和临沂市产品质量监督检验所合作开展了“复混肥料中全氮、全磷、全钾和氯离子含量检测能力验证计划”。按照 GB 15063-2009《复

混(复合)肥料》中规定的检测方法,临沂市具有检测能力的 9 家复混肥企业提交了相关的检测数据(见表 1)。为了保证各实验室检测结果的保密性,报告中每个实验室均以编码表示。

表 1 临沂市 9 家复混肥企业检测数据

Table 1 Detection data of nine fertilizer enterprises of Linyi

实验室代码 Lab code	检测含量/% Detection content			
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl
L1	18.04	10.15	19.50	18.64
L2	18.10	10.32	19.89	18.61
L3	18.10	10.18	20.20	18.64
L4	18.10	10.32	10.89	18.61
L5	18.23	10.12	20.06	19.27
L6	18.16	10.38	19.71	18.46
L7	18.03	10.21	19.88	18.65
L8	17.93	10.10	19.96	18.63
L9	18.24	10.26	19.67	6.86

2 结果与分析

2.1 实验室间单项结果分析

表 2 为用四分位数稳健统计法计算的各参加实验室的  $Z$  比分数及相关统计参数。从表 2 可以看出,各实验室检测项目 N 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的  $|Z|$  值均小于 2,结果均为满意。从检测项目 K<sub>2</sub>O 结果来看,除 L4 实验室  $|Z|$  值大于 3 外,其它实验室结果均为满意。检测项目 Cl 结果除 L6 实验室有疑问,实验室 L5 和 L9 结果均不满意,其它各实验室结果均为满意。结果表明,在实验室检测控制过程中,各实验室对氮、磷和钾的检测能力较强,整体结果较好;而在对氯元素检测过程中,部分实验室结果仍有疑问甚至离群,出现问题的实验室需要自我排查,找出问题的原因,及时改正,确保数据的准确性。

2.2 综合主成分分析

当  $Z$  比分数大小相同时,其正负代表的检测能力是一致的<sup>[6]</sup>。在进行主成分分析之前,首先用绝对值的方法将表 2 的数据进行标准化,转化为正数。然后利用 SPSS 18.0 软件进行因子分析,得到 4 个检测参数间的相关系数(见表 3)。从相关系数矩阵可知,各指标之间都存在着一定的相关性,但相关性较差,信息发生重叠少。

表 2 不同检测项目 Z 比分数及评价结果

Table 2 Z score and evaluation results of different detection project

实验室代码 Lab code	检测项目 Detection items							
	N		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		K <sub>2</sub> O		Cl <sup>-</sup>	
	Z 值 Z score	评价结果 Evaluation results	Z 值 Z score	评价结果 Evaluation results	Z 值 Z score	评价结果 Evaluation results	Z 值 Z score	评价结果 Evaluation results
L1	-0.506	满意	-0.438	满意	-1.206	满意	0.123	满意
L2	0	满意	0.802	满意	0.032	满意	-0.245	满意
L3	0	满意	-0.219	满意	1.016	满意	0.123	满意
L4	0	满意	0.802	满意	-28.535	不满意	-0.245	满意
L5	1.096	满意	-0.656	满意	0.571	满意	7.849	不满意
L6	0.506	满意	1.240	满意	-0.540	满意	-2.085	有疑问
L7	-0.590	满意	0	满意	0	满意	0.245	满意
L8	-1.433	满意	-0.802	满意	0.254	满意	0	满意
L9	1.180	满意	0.365	满意	-0.667	满意	-144.341	不满意
四分位数参数								
N	9		9		9		9	
M	18.10		10.21		19.88		18.63	
Q <sub>3</sub>	18.195		10.320		20.010		18.645	
Q <sub>1</sub>	18.035		10.135		19.585		18.535	
NIQR	0.1186		0.1371		0.3151		0.0815	
X <sub>Min</sub>	17.93		10.10		10.89		6.86	
X <sub>Max</sub>	18.24		10.38		20.20		19.27	
CV	0.66%		1.34%		1.58%		0.44%	
D	0.31		0.28		9.31		12.41	

表 3 检测指标间相关系数

Table 3 Correlation coefficient  
between detection index

指标 Detection index	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
N	1.000			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.004	1.000		
K <sub>2</sub> O	-0.410	0.205	1.000	
Cl <sup>-</sup>	0.426	-0.217	0.128	1.000

对实验室 4 个检测指标的主成分分析(见表 4)表明,前 3 个主成分累计方差贡献率达到 90.085%,故提取 3 个主成分即可完全满足要求。但从主成分初始因子载荷参数来看,各主成分代表性不强(见表 5)。为使各主成分所代表的变量更加典型,经最大四次方值法旋转后,复杂的因子更为简洁(见表 5)。则 3 个主成分的线性表达

式为:

$$f_1 = 0.654 \times Z_1 - 0.096 \times Z_2 - 0.020 \times Z_3 + 0.930 \times Z_4 ;$$
$$f_2 = -0.592 \times Z_1 + 0.103 \times Z_2 + 0.941 \times Z_3 + 0.015 \times Z_4 ;$$
$$f_3 = 0.223 \times Z_1 + 0.967 \times Z_2 + 0.174 \times Z_3 - 0.201 \times Z_4 。$$

2.3 实验室间检测能力综合排名

根据主成分的线性表达式计算出各实验室的 3 个主成分,然后对 3 个主成分加权累加,得到综合主成分,9 个实验室各主成分和综合主成分列于表 6。由于能力验证中 |Z| 值越小,即检测能力越强的原则,那么综合主成分 F 值越小,则检测能力越强。从表 6 可以看出,各实验室检测能力从强到弱的顺序排列为:L7>L2>L8>L3>L1>L6>L5>L4>L9。

表 4 方差分解  
Table 4 Breakdown of variance

成分 Composition	初始特征值 Initial eigenvalue			提取后特征值 Eigenvalue after extraction			旋转后特征值 Eigenvalue after rotation		
	特征值 Eigenvalue	方差贡	累积贡	特征值 Eigenvalue	方差贡	累积贡	特征值 Eigenvalue	方差贡	累积贡
		献率/%	献率/%		献率/%	献率/%		献率/%	献率/%
		Variance contribution ratio	Cumulative contribution rate		Variance contribution ratio	Cumulative contribution rate		Variance contribution ratio	Cumulative contribution rate
1	1.728	43.209	43.209	1.728	43.209	43.209	1.302	32.538	32.538
2	1.003	25.077	68.286	1.003	25.077	68.286	1.246	31.158	63.696
3	0.872	21.798	90.085	0.872	21.798	90.085	1.056	26.389	90.085
4	0.397	9.915	100.000						

表 5 因子载荷矩阵  
Table 5 Factor loading matrix

指标 Indicators	初始因子载荷矩阵(主成分) Initial factor loading matrix (pca)			旋转后因子载荷矩阵(主成分) After rotating factor loading matrix (pca)		
	1	2	3	1	2	3
N	0.789	0.452	0.015	0.654	-0.592	0.223
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.395	0.894	0.011	-0.096	0.103	0.967
K <sub>2</sub> O	-0.679	-0.010	0.675	-0.020	0.941	0.174
Cl <sup>-</sup>	0.699	-0.015	0.645	0.930	0.015	-0.201

表 6 实验室主成分和能力排名  
Table 6 The ranking of principal components  
and lab capabilities

实验室代码 Labs code	<i>f</i> <sub>1</sub>	<i>f</i> <sub>2</sub>	<i>f</i> <sub>3</sub>	<i>F</i>	综合排名 Order
L1	0.379	0.883	0.721	0.653	5
L2	0.150	0.116	0.732	0.309	2
L3	0.073	0.980	0.364	0.472	4
L4	-0.407	26.939	5.688	10.837	8
L5	7.939	0.075	-0.599	2.718	7
L6	2.139	0.367	0.987	1.189	6
L7	0.614	-0.345	0.082	0.126	1
L8	0.855	-0.527	1.139	0.460	3
L9	134.921	2.145	-28.265	41.194	9

3 结论

四分位稳健统计法受统计量离群值影响小,可将离群值对统计结果的影响结果降至最低,并根据 Z 比分数的大小,科学的对单一参数进行评定。当验证参数较多时,以主成分分析为基础,在

保留原有大部分指标信息的情况下,将多个具有相关性的指标转换成一个综合指标来进行综合评价,并具此对多个评价指标的样本进行排序,评价其优劣。综合四分位稳健统计法和主成分分析法可以实现对多参数实验室检测能力进行客观评价并排名。本研究可知,临沂市 9 家复混肥企业实验室检测能力最强的为 L7,最弱的为 L9 实验室。

参考文献:

[1] 赵馨,李业鹏,常迪,等. 2006 年全国省级疾控中心食品中铅、砷含量实验室间比对结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2008,18(1): 10-11.

[2] 邢小茹,马小爽,田文,等. 实验室间比对能力验证中的两种稳健统计技术探讨[J]. 中国环境监测,2011,27(4): 4-8.

[3] 柯立. 实验室间比对试验结果排名方法探讨[J]. 石油库与加油站,2012,21(4): 35-38.

[4] 符颖操,罗茜. 实验室间比对结果分析统计方法的探讨[J]. 理化检验-物理分册,2006(42): 295-299.

[5] 范金城,梅长林. 数据分析[M]. 北京: 科学出版社,2009.

[6] 孙彩玲,张永祥,田纪春. 基于主成分分析的实验室比对中检测能力的综合评价[J]. 实验室建设与管理,2012,15(2): 118-121.

# 喷施沼液在温室番茄上的应用效果研究

闫 丰<sup>1</sup>,高 潮<sup>2</sup>,杨 柳<sup>1</sup>,张俊鹏<sup>1</sup>

(1.咸阳市土壤肥料工作站,陕西 咸阳 712000;2.三原县植保植检站,陕西 三原 713800)

**摘要:**在施用有机肥、硫酸锌、硫酸钾复合肥的基础上,研究了不同浓度的沼液对温室番茄的应用效果,结果表明,喷施沼液能够增加番茄产量,增强植株长势,提高果实着色度和单果重,有效减少裂果率,提高抗逆性和抗病性,当沼液原液:清水=1:1时效果最佳,产量增加 8.53%,收益增加 15 889.5 元·hm<sup>2</sup>,单果重增加 15 g,裂果率降低 73%。

**关键词:**番茄;沼液;产量;农艺性状

**中图分类号:**S641.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2015)10-0062-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2015.10.0062

沼液是有机物质厌氧发酵的副产物<sup>[1]</sup>,富含植物所需的多种营养元素、有机质、腐殖酸<sup>[2]</sup>,能够有效促进作物生长、防治病虫害<sup>[3]</sup>。研究发现<sup>[4]</sup>追施沼液,能够增加蔬菜产量,番茄、豇豆、萝卜和芹菜的产量可分别提高 0.7%~21.3%、6%~22.8%、6.3%~11.9%和 20%~42.8%,且用浓度为 40%~60%的沼液进行喷施处理或者用浓度 100%的沼液进行根施时,蔬菜的品质均能得到显著改善。张杰通过温室盆栽试验表明,施用沼液不仅增加了油菜产量,还减少了油菜的硝酸盐含量,增加了油菜的 VC 含量,使得油菜

品质提高<sup>[5]</sup>。郝鲜俊研究表明<sup>[6]</sup>,与施用化肥相比,施用沼液对芹菜品质有明显影响,芹菜叶绿素含量、过氧化氢酶活性、VC 含量、还原糖含量可分别提高 19.06%、6.52%、9.07%和 51.31%。李伟群<sup>[7]</sup>试验表明施用沼液叶面肥对黄瓜品质和产量均有影响,当沼液浓度为 30%时效果显著。本研究旨在明确沼液的效果及用量,为指导生产提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地概况

试验于 2013 年 3-6 月在咸阳市三原渠岸张程蔬菜专业合作社温室(长 75 m,宽 9 m)内进行,地势较为平坦,土质为灌淤土,中上等肥力,土壤养分为:有机质 11.1 g·kg<sup>-1</sup>,碱解氮 59 mg·kg<sup>-1</sup>,速效磷 24 mg·kg<sup>-1</sup>,速效钾 145 mg·kg<sup>-1</sup>,pH8.0。

收稿日期:2015-06-03  
第一作者简介:闫丰(1988-),女,陕西省西安市人,硕士,助理农艺师,从事农业技术与推广研究。E-mail: endure88@163.com。

# Analysis of Inner-laboratory Comparison Results on Nitrogen, Phosphorus, Potassium and Chloride Ion in Compound Fertilizer

LYU Le-fu<sup>1,2</sup>, YANG Yan-jun<sup>1,2</sup>, DOU Xing-xia<sup>1,2</sup>, YANG Xiao-yun<sup>1,2</sup>, LI Ping<sup>1</sup>

(1.National Center for Quality Supervision and Testing for Fertilizers (Shandong), Linyi, Shandong 276000; 2. Linyi Product Quality Supervision and Testing Institute, Linyi, Shandong 276000)

**Abstract:** In order to enhance the accuracy, reliability and comparability of the laboratory testing results, using the quartile robust statistical and principal component, the nitrogen, phosphorus, potassium and chloride ion in compound fertilizer were analyzed in Linyi. The results showed that the testing results of nitrogen and phosphorus were satisfied by each laboratory; all the fertilizer companies were satisfied with the results except one company was not satisfied with the measurement results of potassium; The chloride ions were satisfying by six companies, the results were doubtful in one company, and two companies did not meet the request. Results also showed that the detection ability exhibited different in the order was L7>L2>L8>L3>L1>L6>L5>L4>L9.

**Keywords:** comparison test; robust statistics; principal components analysis; comprehensive evaluation