

## 7 りん酸試験法の性能評価

### —共同試験成績—

平原稔夫<sup>1</sup>, 阿部進<sup>2</sup>, 恵智正宏<sup>1</sup>

**キーワード** りん酸全量, く溶性りん酸, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 共同試験

### 1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)<sup>1)</sup>の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分<sup>2~4)</sup>に係る定量及び量の算出方法を定めた試験方法(以下, 「公定法」という.)<sup>4~6)</sup>について, その性能を調査しつつ, 公定法との整合性に配慮しながら肥料等試験法<sup>7)</sup>に収載し, ホームページに掲載している.

肥料等試験法<sup>7)</sup>に収載されたバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法によるりん酸全量, く溶性りん酸, 可溶性りん酸及び水溶性りん酸の試験方法(以下, 「りん酸の試験法」という)については, 須永らが単一試験室における妥当性(SLV: Single Laboratory Validation)を確認<sup>8)</sup>し, 室間再現精度は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していた.

今回, 国際的に標準とされる複数試験室の妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, りん酸の試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「平成 30 年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中のりん酸成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)<sup>9)</sup>で実施された.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している甲殻類質肥料粉末, ひまし油かす及びその粉末, 魚かす粉末, りん酸を含む化成肥料(9種類), りん酸を含む指定配合肥料, 熔成りん肥, 加工りん酸肥料及び重過りん酸石灰を, 目開き 500  $\mu\text{m}$  (熔成りん肥 1 点については 212  $\mu\text{m}$ )の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. このうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, りん酸全量は各約 9.5 g, く溶性りん酸は各約 1.9 g, 可溶性りん酸は各約 4.7 g, 水溶性りん酸は各約 9.5 gをそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと 44 個充填して密封した.

同じ試験項目に使用する試料 220 個(44 $\times$ 5)に乱数表を用いてランダムに番号を貼付し, 試料を識別した. これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取り, 均質性試験用試料とした. 次に, 試験項目ごとに 5 種類の肥料から無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出し, 一試験室に送付する共同試験用試料とし, 参加試験室数に必要な試料を準備した.

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター(現)農林水産省 東北農政局

均質性試験用試料は委託事業<sup>9)</sup>の受託分析機関に送付した。均質性試験により、試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

## 2) 装置及び器具

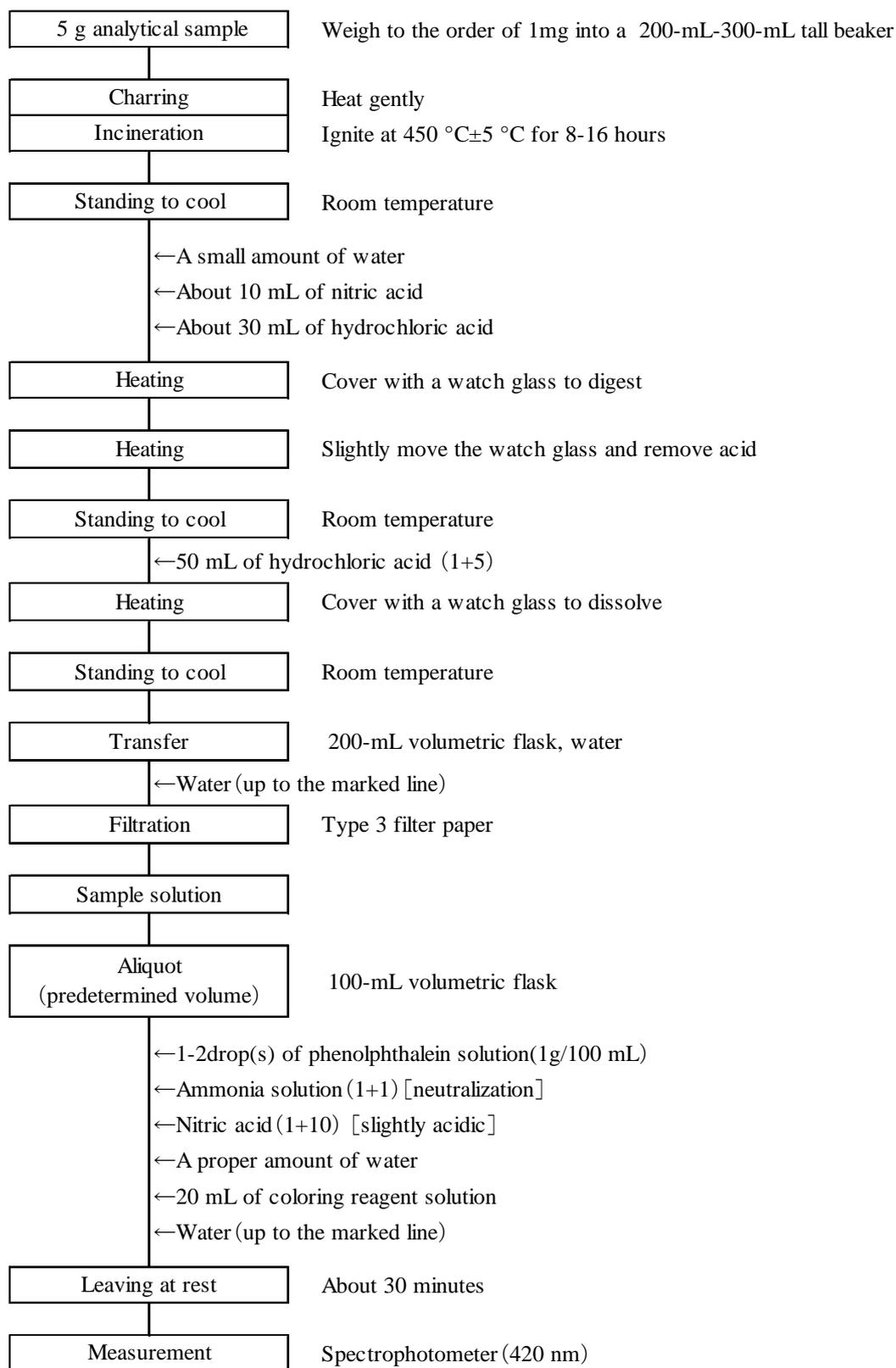
各試験室に設置している電気炉、ホットプレート(又は砂浴)、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機、上下転倒式回転振り混ぜ機、水浴及び分光光度計を使用した。

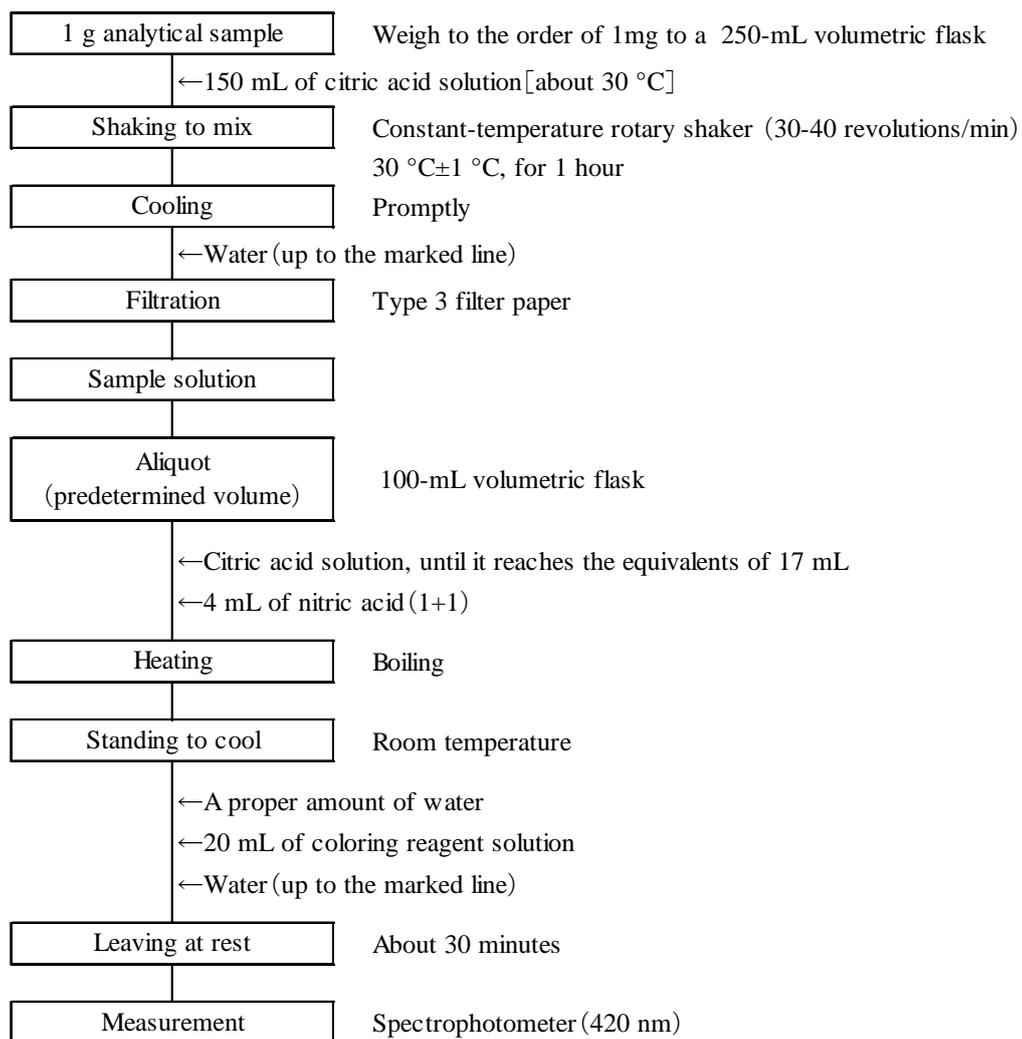
## 3) 試験方法

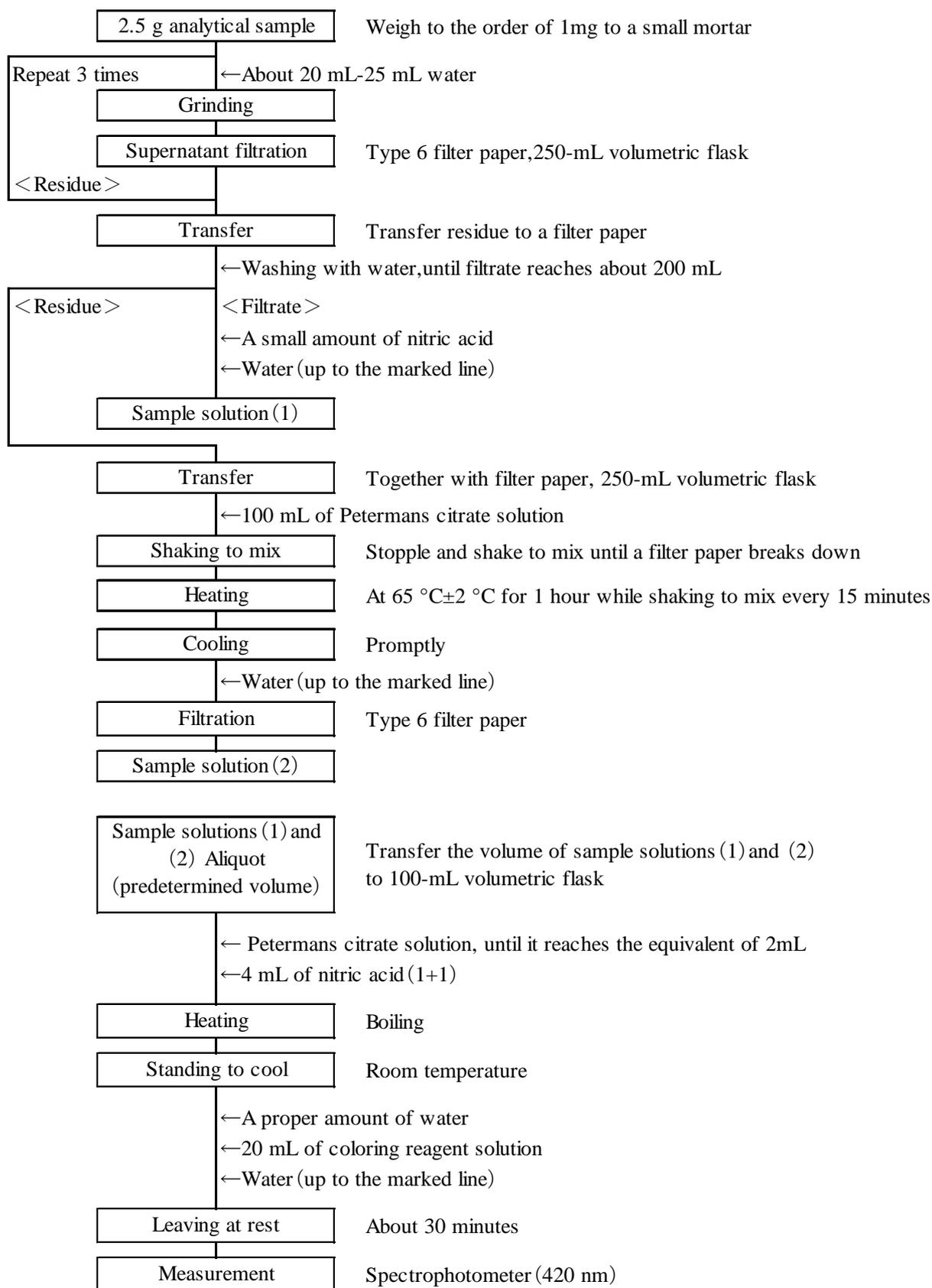
りん酸全量、く溶性りん酸、可溶性りん酸及び水溶性りん酸の抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法<sup>7)</sup>の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1～Scheme 4)を示した。

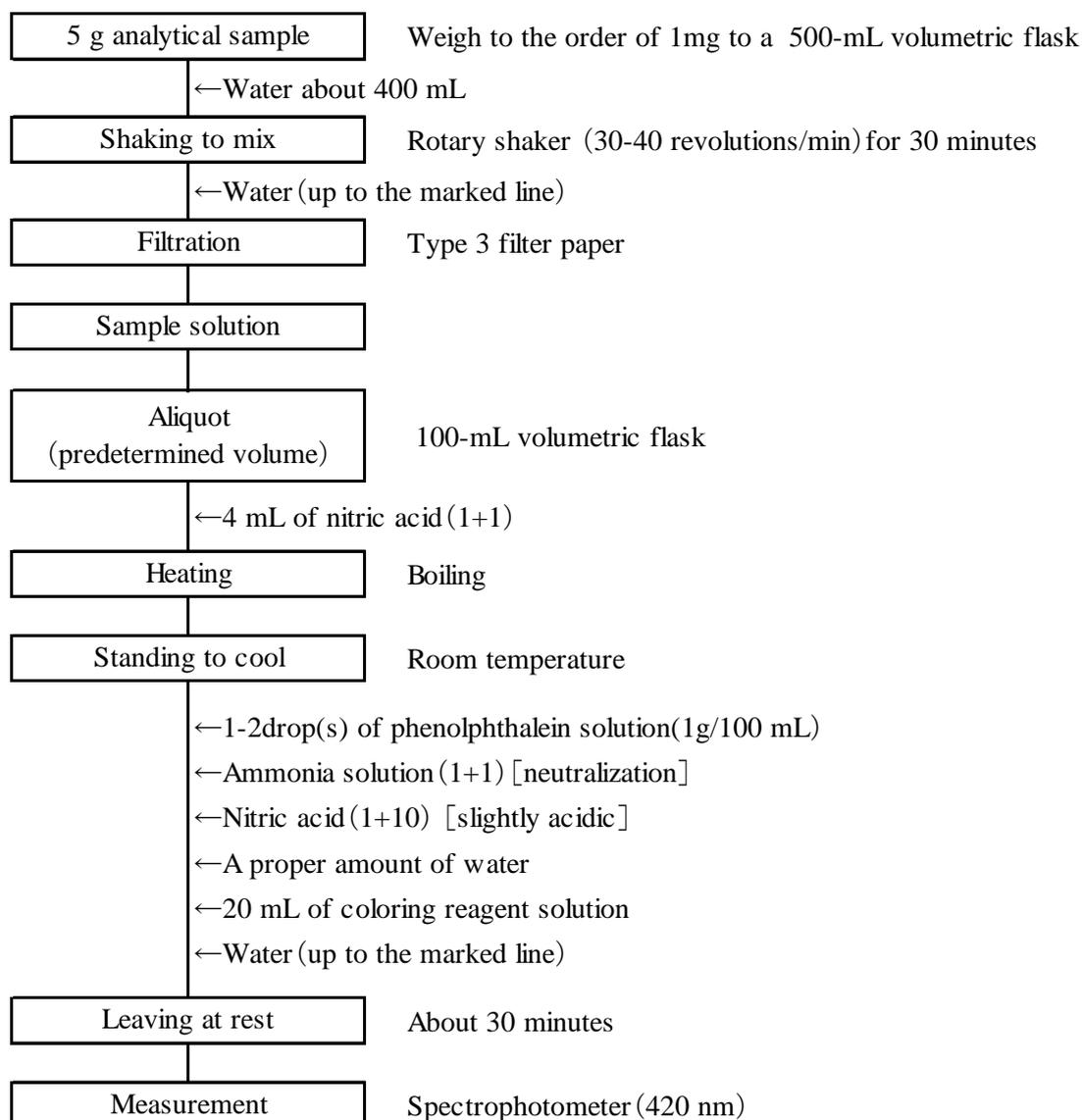
Table 1 Component and Measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers (2018)	
	Measurement	
Total phosphorus (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.1.a (4.1.3)	Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis Incineration-aqua regia digestion
Citric acid-soluble phosphorus (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.3.a (4.1.1)	Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis Citric acid solution—Rotational shaking (30 °C)
Citrate-Soluble phosphorus (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.2.a	Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis
Water-soluble phosphorus (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.4.a (4.1.1.1)	Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis Water—Rotational shaking

Scheme 1 Analytical procedure for total phosphorus in fertilizers (T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Scheme 2 Analytical procedure for citric acid-soluble phosphorus in fertilizers (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Scheme 3 Analytical procedure for citrate-soluble phosphorus in fertilizers (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Scheme 4 Analytical procedure for water-soluble phosphorus in fertilizers (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

#### 4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコル<sup>10)</sup>の均質性試験に従い、1)により抽出した合計200試料を委託事業<sup>9)</sup>の受託分析機関において、各試料につき2点併行で、対応する肥料等試験法<sup>7)</sup>により分析を行った。

#### 5) 共同試験

試験に参加した12試験室で使用した分光光度計は以下のとおりであり、それぞれの試験室において1)により調製された分析項目ごとの10試料について、各試料に対応する3)の試験方法に従って分析した。

- ・ エムシー・ファーティコム株式会社 いわき工場(日本分光 V-630)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 秋田工場(日立 U-2900)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 大越工場(日立 U-1900)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 塩釜工場(日立 U-2900)

- ・ ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場(日立 U-2900)
  - ・ 清和肥料工業株式会社 いわき工場(日立 U-1900)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター(島津製作所 UV-1800)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター(島津製作所 UV-1800)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター(島津製作所 UV-1800)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター(島津製作所 UVmini-1240)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター(島津製作所 UVmini-1240)
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 UV-1800)
- (50 音順)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業<sup>9)</sup>の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値( $\bar{x}$ )及びその成績について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差( $s_r$ ), 試料間標準偏差( $s_{bb}$ ), 併行精度を含む試料間標準偏差( $s_{b+r}$ )を Table 2 に示した. さらに, 肥料等試験法<sup>7)</sup>に示されている室間再現精度の目安( $CRSD_R$ )及びそれらから算出(式 1)した推定室間再現標準偏差( $\hat{\sigma}_R$ )を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>10)</sup>の手順を参考に実施した. まず, 試験成績の等分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, 可溶性りん酸の 1 試料の分析値が外れ値と判定され除外した. 外れ値除外後の成績について, 一元配置分散分析を実施し, 併行標準偏差( $s_r$ )及び試料間標準偏差( $s_{bb}$ )を求め, (式 2)により併行標準偏差( $s_r$ )を評価した. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>10)</sup>の十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, りん酸全量における化成肥料 A 及び水溶性りん酸の化成肥料 H を除く, 全ての試料で判定式(式 3)を満たしていた. そこで, 判定式(式 3)を満たしていない試料の併行標準偏差( $s_r$ )が十分に小さい( $s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$ )ことから, 式 3 を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った. その結果, いずれも判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての分析用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, 式 5 によって併行精度を含む試料間標準偏差( $s_{b+r}$ )を算出したところ, いずれの成分も推定室間再現標準偏差( $\hat{\sigma}_R$ )と比較して十分に小さい値であった.

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x}/100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2 s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$ : 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$ : 肥料等試験法<sup>7)</sup>に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

$\bar{x}$  : 総平均値 $s_r$  : 併行標準偏差 $\sigma_p$  : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差 $s_{bb}$  : 試料間標準偏差 $s_{b+r}$  : 併行精度を含む試料間標準偏差

F1 : 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, F1=1.88)

F2 : 均質性判定のパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, F2=1.01)

Table 2 Homogeneity test results of phosphorus

Component	Sample	No. of sample <sup>a)</sup>	$\bar{x}$ <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup>	$s_{bb}$ <sup>e)</sup>	$s_{bb}^2$ <sup>e)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>f)</sup>	$CRSD_R$ <sup>g)</sup>	$\hat{\sigma}_R$ <sup>h)</sup>	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>i)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>j)</sup>	discriminant <sup>k)</sup>
			(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>
Total phosphorus (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Designated combined fertilizer	10	25.39	0.06	0.10	0.010	0.02	2.5	0.63	0.32	0.19	0.072
	Compound fertilizer 1	10	15.10	0.04	0.16	0.027	0.04	3	0.45	0.23	0.14	0.037
	Fish meal	10	8.65	0.10	0.00	0.000	0.09	4	0.35	0.17	0.10	0.031
	Castor meal and its powder	10	4.17	0.01	0.02	0.000	0.19	4	0.17	0.08	0.05	0.005
	Crab shells powder	10	3.25	0.04	0.02	0.000	0.19	4	0.13	0.06	0.04	0.004
Citric acid-soluble phosphorus (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Phosphate fertilizer	10	42.90	0.17	0.03	0.001	0.02	2.5	1.07	0.54	0.32	0.223
	Fused magnesium phosphate	10	20.63	0.06	0.04	0.001	0.04	3	0.62	0.31	0.19	0.068
	Compound fertilizer 2	10	10.34	0.10	0.00	0.000	0.03	3	0.31	0.16	0.09	0.026
	Compound fertilizer 3	10	4.15	0.02	0.00	0.000	0.15	4	0.17	0.08	0.05	0.005
	Compound fertilizer 4	10	1.58	0.02	0.00	0.000	0.15	4	0.06	0.03	0.02	0.001

a) The number of samples after exclusion ; ( ) : The number of outliers from Cochran test

b) Total mean(Number of samples after excluding outliers×n=2)

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Standard deviation sample-to-sample

f) Standard deviation of sample-to-sample include repeatability

$$s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

g) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2018

h) Estimated standard deviation of reproducibility calculated from rough standard of relative standard deviation of reproducibility

i) Parameters for the determination of repeatability standard deviation ( $s_r$ )j) Parameters for the determination of homogeneity (determination of  $s_{bb}$ )k) discriminant:  $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$  Parameters for the determination of homogeneity (determination of  $s_{bb}$ ), F1=1.88, F2=1.01 (The number of samples (10), The number of repetition (2) )

Table 2 Continue

Component	Sample	No. of sample <sup>a)</sup>	$\bar{x}$ <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_{bb}$ <sup>e)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_{bb}^{2e)}$ (%) <sup>c)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>f)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$CRSD_R$ <sup>g)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>h)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>i)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>j)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Discriminant <sup>k)</sup> (%) <sup>c)</sup>
Citrate-soluble phosphorus (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Compound fertilizer 5	10	51.88	0.13	0.00	0.000	0.02	2.5	1.30	0.65	0.39	0.302
	Concentrated superphosphate	10	44.66	0.21	0.00	0.000	0.04	2.5	1.12	0.56	0.33	0.257
	Compound fertilizer 6	9 (1)	9.13	0.05	0.04	0.001	0.09	4	0.37	0.18	0.11	0.026
	Compound fertilizer 7	10	5.44	0.05	0.01	0.000	0.19	4	0.22	0.11	0.07	0.010
	Compound fertilizer 4	10	1.48	0.06	0.00	0.000	0.19	4	0.06	0.03	0.02	0.005
Water-soluble phosphorus (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Compound fertilizer 8	10	48.25	0.18	0.16	0.025	0.02	2.5	1.21	0.60	0.36	0.278
	Concentrated superphosphate	10	36.25	0.11	0.06	0.004	0.04	2.5	0.91	0.45	0.27	0.150
	Compound fertilizer 9	10	12.79	0.06	0.04	0.002	0.03	3	0.38	0.19	0.12	0.028
	Compound fertilizer 7	10	2.83	0.01	0.02	0.000	0.15	4	0.11	0.06	0.03	0.002
	Compound fertilizer 10	10	1.00	0.01	0.02	0.0002	0.15	4	0.04	0.02	0.01	0.0003

## 2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を Table 3-1, Table 3-2, Table 3-3 及び Table 3-4 に示した. 各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>11, 12)</sup>に従って統計処理した. 試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した. なお, 試験室はりん酸全量のみ試験した試験室が 1 試験室, く溶性りん酸, 可溶性りん酸及び水溶性りん酸のみを試験した試験室が 1 試験室あり, 各試験成分の分析試験室数は 11 試験室である.

試験室の試験成績のうち, りん酸全量では, 5 試料のうち 1 試料で 2 試験室, 2 試料で各 1 試験室の報告値が外れ値として判定された. く溶性りん酸では, 5 試料のうち 1 試料で 2 試験室, 1 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された. 可溶性りん酸では, 5 試料のうち 3 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された. 水溶性りん酸では, 5 試料のうち 1 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された.

Table 3-1 Individual result of total phosphorus (T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(%)<sup>a)</sup>

Lab ID <sup>b)</sup>	Designated combined fertilizer		Compound fertilizer 1		Fish meal		Castor meal and its powder		Crab shells powder	
	A	25.51	25.53	14.65	14.72	8.86	8.80	4.04 <sup>d)</sup>	4.05 <sup>d)</sup>	3.38 <sup>d)</sup>
B	25.31	25.35	15.14	15.17	8.55	8.52	4.17	4.18	3.23	3.26
C	25.21	25.14	15.07	15.20	8.49	8.46	4.15	4.15	3.23	3.23
D	— <sup>e)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E	24.98	25.15	14.98 <sup>c)</sup>	14.64 <sup>c)</sup>	8.37	8.20	4.11	4.11	3.23	3.20
F	25.28	25.40	15.08	15.12	8.46	8.61	4.17 <sup>c)</sup>	4.13 <sup>c)</sup>	3.24	3.27
G	25.27	25.54	15.26	15.12	8.83	8.82	4.17	4.16	3.29	3.25
H	25.55	25.62	15.30	15.32	8.50	8.54	4.20	4.19	3.27	3.27
I	25.36	25.38	15.12	15.09	8.70	8.52	4.18	4.17	3.26	3.25
J	25.62	25.62	15.09	15.11	8.50	8.61	4.20	4.20	3.30	3.29
K	25.50	25.36	14.97	14.93	8.52	8.63	4.17	4.18	3.28	3.28
L	25.37	24.96	14.98	14.88	8.46	8.56	4.18	4.17	3.26	3.26

a) Mass fraction

b) Laboratory identification (random order)

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

e) Not tested

Table 3-2 Individual result of citric acid-soluble phosphorus (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(%)<sup>a)</sup>

Lab ID <sup>b)</sup>	Phosphate fertilizer		Fused magnesium phosphate		Compound fertilizer 2		Compound fertilizer 3		Compound fertilizer 4	
	A	41.82	41.84	20.35	20.38	10.47	10.46	4.12	4.13	1.53
B	42.74	42.68	20.84	20.79	10.64	10.64	4.16	4.15	1.59	1.61
C	— <sup>e)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	41.82	41.67	20.65	20.40	10.66	11.00	4.12	4.16	1.63	1.58
E	42.86	42.64	20.86	21.08	11.04	10.82	4.13	4.18	1.57	1.62
F	42.30	42.54	20.73	21.01	11.00	10.66	4.12	4.11	1.59	1.56
G	42.10	42.23	20.31	20.99	10.81	10.69	4.18	4.18	1.59	1.59
H	42.30	42.18	20.73	20.77	10.73	10.68	4.15	4.14	1.55	1.54
I	42.36	42.11	21.46 <sup>d)</sup>	22.63 <sup>d)</sup>	10.94	10.80	4.19	4.23	1.60	1.58
J	42.48	42.73	23.66 <sup>d)</sup>	24.43 <sup>d)</sup>	11.08	10.97	4.33 <sup>d)</sup>	4.34 <sup>d)</sup>	1.61	1.61
K	42.71	42.39	20.67	21.06	10.85	10.78	4.15	4.13	1.58	1.58
L	42.01	41.80	20.71	20.59	10.62	10.62	4.10	4.13	1.52	1.56

a) ~e) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-3 Individual result of citrate-soluble phosphorus (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (%)<sup>a)</sup>

Lab ID <sup>b)</sup>	Compound fertilizer 5		Concentrated superphosphate		Compound fertilizer 6		Compound fertilizer 7		Compound fertilizer 4	
A	52.30	52.35	44.83	44.69	9.80	9.67	5.71	5.70	1.52	1.54
B	51.86	51.86	44.65	44.64	9.23	9.23	5.44	5.45	1.58	1.59
C	— <sup>e)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	50.87	51.51	43.72 <sup>d)</sup>	43.50 <sup>d)</sup>	9.50	9.89	5.77 <sup>c)</sup>	6.53 <sup>c)</sup>	1.61	1.66
E	51.82	52.16	44.65	45.33	9.47	9.47	5.37	5.41	1.61	1.61
F	51.79	52.05	44.54	45.46	9.04	9.17	5.30	5.32	1.50	1.46
G	51.17	50.75	44.88	44.91	9.90	9.98	5.78	5.67	1.50	1.51
H	53.86 <sup>c)</sup>	51.34 <sup>c)</sup>	44.60	45.21	8.81	9.14	5.50	5.48	1.49	1.48
I	52.15	52.05	44.92	45.10	9.38	9.42	5.74	5.84	1.58	1.60
J	52.43	52.29	44.95	45.13	9.43	9.35	5.78	5.79	1.50	1.57
K	51.73	51.71	44.99	44.69	9.52	9.54	5.52	5.60	1.54	1.57
L	51.71	51.44	44.68	45.16	9.12	9.32	5.54	5.47	1.49	1.50

a) ~e) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-4 Individual result of water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (%)<sup>a)</sup>

Lab ID <sup>b)</sup>	Compound fertilizer 8		Concentrated superphosphate		Compound fertilizer 9		Compound fertilizer 7		Compound fertilizer 10	
A	48.30	48.49	36.24	36.07	12.68	12.81	2.87	2.84	0.96	0.96
B	48.45	48.41	36.06	36.10	12.49	12.57	2.84	2.81	0.91	0.88
C	— <sup>e)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	48.44	48.35	36.54	36.67	13.23	12.85	2.82	2.80	1.02	1.00
E	48.27	48.48	36.43	36.43	12.96	13.17	2.88	2.84	1.02	1.00
F	48.29	48.97	36.22	35.50	12.39	12.46	2.77	2.77	0.83	0.82
G	48.89	48.88	36.55	36.67	12.80	12.77	2.91	2.88	0.89	0.90
H	48.84	48.75	36.39	37.16	12.21	12.60	2.86 <sup>d)</sup>	2.73 <sup>d)</sup>	0.90	0.91
I	48.53	48.56	36.17	36.19	12.46	12.41	2.79	2.79	0.82	0.82
J	47.76	48.60	36.36	36.52	12.70	12.76	2.85	2.87	0.89	0.89
K	48.32	48.08	35.78	34.97	12.63	12.48	2.76	2.74	0.84	0.88
L	48.03	47.69	35.78	35.78	12.58	12.67	2.79	2.80	0.94	0.94

a) ~e) Refer to the footnote of Table 3-1

### 3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績により算出<sup>11, 12)</sup>した平均値, 併行標準偏差( $s_r$ )及び併行相対標準偏差( $RSD_r$ ), 並びに室間再現標準偏差( $s_R$ )及び室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )を Table 4 に示した.

りん酸全量の平均値(質量百分率、以下同じ)は 3.26 % ~25.36 % であり, その併行標準偏差( $s_r$ )は 0.01 % ~0.12 %, 併行相対標準偏差( $RSD_r$ )は 0.1 % ~0.9 %, 室間再現標準偏差( $s_R$ )は 0.03 % ~0.20 %, 室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 0.6 % ~1.9 % であった. <溶性りん酸の平均値は 1.58 % ~42.29 % であり, その併行

標準偏差 ( $s_r$ ) は 0.02 % ~ 0.21 %, 併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) は 0.3 % ~ 1.2 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.03 % ~ 0.37 %, 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 0.8 % ~ 1.9 % であった. 可溶性りん酸の平均値は 1.55 % ~ 51.80 % であり, その併行標準偏差 ( $s_r$ ) は 0.02 % ~ 0.32 %, 併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) は 0.4 % ~ 1.5 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.06 % ~ 0.48 %, 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 0.6 % ~ 3.6 % であった. 水溶性りん酸の平均値は 0.91 % ~ 48.43 % であり, その併行標準偏差 ( $s_r$ ) は 0.01 % ~ 0.29 %, 併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) は 0.5 % ~ 1.4 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.05 % ~ 0.47 %, 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 0.7 % ~ 7.2 % であった.

いずれの併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) 及び室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) も, 肥料等試験法<sup>7)</sup>の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲(目安の 2.0 倍)内であり, 水溶性りん酸の 1 試料(低濃度)を除く室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は, 同目安の範囲内であった.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results

Component	Sample	Labs	Mean <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup>	$CRSD_r$ <sup>f)</sup>	$s_R$ <sup>g)</sup>	$RSD_R$ <sup>h)</sup>	$CRSD_R$ <sup>i)</sup>
		$p(q)$ <sup>a)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)
Total phosphorus (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Designated combined fertilizer	11	25.36	0.12	0.5	1	0.20	0.8	2.5
	Compound fertilizer 1	10(1)	15.07	0.05	0.4	1.5	0.18	1.2	3
	Fish meal	11	8.57	0.08	0.9	2	0.16	1.9	4
	Castor meal and its powder	9(2)	4.17	0.01	0.1	2	0.03	0.6	4
	Crab shells powder	10(1)	3.26	0.01	0.5	2	0.03	0.8	4
Citric acid-soluble phosphorus (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Phosphate fertilizer	11	42.29	0.14	0.3	1	0.37	0.9	2.5
	Fused magnesium phosphate	9(2)	20.72	0.21	1.0	1.5	0.24	1.2	3
	Compound fertilizer 2	11	10.77	0.12	1.1	1.5	0.18	1.7	3
	Compound fertilizer 3	10(1)	4.15	0.02	0.5	2	0.03	0.8	4
	Compound fertilizer 4	11	1.58	0.02	1.2	2	0.03	1.9	4

a) Number of laboratories, where  $p$ =number of laboratories retained after outlier removed and ( $q$ )=number of outlier

b) Average value after excluding outliers( $n$ =The number of laboratories( $p$ ) $\times$ The number of samples(2))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of precision for Repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2018

g) Reproducibility standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2018

Table 4 Continue

Component	Sample	Labs	Mean <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup>	$CRSD_r$ <sup>f)</sup>	$s_R$ <sup>g)</sup>	$RSD_R$ <sup>h)</sup>	$CRSD_R$ <sup>i)</sup>
		$p(q)$ <sup>a)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)
Citrate-soluble phosphorus (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Compound fertilizer 5	10(1)	51.80	0.21	0.4	1	0.48	0.9	2.5
	Concentrated superphosphate	10(1)	44.90	0.32	0.7	1	0.26	0.6	2.5
	Compound fertilizer 6	11	9.43	0.13	1.3	2	0.30	3.2	4
	Compound fertilizer 7	10(1)	5.57	0.04	0.8	2	0.17	3.1	4
	Compound fertilizer 4	11	1.55	0.02	1.5	2	0.06	3.6	4
Water-soluble phosphorus (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Compound fertilizer 8	11	48.43	0.26	0.5	1	0.34	0.7	2.5
	Concentrated superphosphate	11	36.21	0.29	0.8	1	0.47	1.3	2.5
	Compound fertilizer 9	11	12.67	0.14	1.1	1.5	0.25	2.0	3
	Compound fertilizer 7	10(1)	2.82	0.02	0.6	2	0.05	1.7	4
	Compound fertilizer 10	11	0.91	0.01	1.4	3	0.07	7.2	6

#### 4. まとめ

肥料等試験法<sup>7)</sup>に記載されたバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法によるりん酸全量、く溶性りん酸、可溶性りん酸及び水溶性りん酸の試験法について、12 試験室で各 5 種類(10 点)の試料を用い共同試験を実施し、試験室間の再現精度を調査した。

その結果、りん酸全量は平均値 3.26 %～25.36 %の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 0.6 %～1.9 %、く溶性りん酸は平均値 1.58 %～42.29 %の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 0.8 %～1.9 %、可溶性りん酸は平均値 1.55 %～51.80 %の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 0.6 %～3.6 %、水溶性りん酸は平均値 0.91 %～48.43 %の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 0.7 %～7.2 %であった。共同試験結果の併行相対標準偏差( $RSD_r$ )及び室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は、肥料等試験法<sup>7)</sup>の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲以内であり、満足する再現精度であった。

今回検討した試験法は、既に単一試験室による試験法の妥当性確認(SLV)がされており、更にこの検討において国際的に標準とされる複数試験室の妥当性確認(HCV)により評価されたことから、これらの試験法の性能は肥料等試験法<sup>7)</sup>の性能規準の Type B(SLV 及び HLV による評価)に適合していることを確認した。

## 謝 辞

共同試験にご協力いただいたエムシー・ファーティコム株式会社、片倉コープアグリ株式会社、ジェイカムアグリ株式会社及び清和肥料工業株式会社の各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正平成 28 年 3 月 30 日, 農林水産省告示第 884 号(2016)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正平成 30 年 2 月 9 日, 農林水産省告示第 329 号(2018)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正平成 30 年 9 月 5 日, 農林水産省告示第 1991 号(2018)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2018)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9\\_shiken2018.html](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2018.html)>
- 8) 須永善行, 杉村靖, 吉田一郎, 小西範英:りん酸試験法の性能調査—バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法—, 肥料研究報告, **5**, 167~179
- 9) 農林水産省:平成 30 年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の窒素及びりん酸成分の分析)(2018)
- 10) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 11) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2) , 331~343 (1995)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005))

## Performance Evaluation of Determination Method for Phosphoric Acid in fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

Toshio HIRABARA <sup>1</sup>, Shin ABE <sup>2</sup> and Masahiro ECHI <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sendai Regional Center

<sup>2</sup> FAMIC, Sendai Regional Center (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tohoku Regional  
Agricultural Administration Office

A collaborative study was conducted to evaluate ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis for determination of total phosphorus, citric acid-soluble phosphorus, citrate-soluble phosphorus and water-soluble phosphorus in fertilizer. These components in fertilizer was extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers 2018 test procedures<sup>7)</sup>, respectively. We sent 5 materials to 12 collaborators as blind duplicates. The mean values of determination of total phosphorus, citric acid-soluble phosphorus, citrate-soluble phosphorus and water-soluble phosphorus were reported 3.26 % ~ 25.36 %, 1.58 % ~ 42.29 %, 1.55 % ~ 51.80 % and 0.91 % ~ 48.43 % as a mass fraction, respectively. In addition, the reproducibility relative standard deviation ( $RSD_R$ ) of determination of total phosphorus, citric acid-soluble phosphorus, citrate-soluble phosphorus and water-soluble phosphorus were reported 0.6 % ~ 1.9 %, 0.8 % ~ 1.9 %, 0.6 % ~ 3.6 % and 0.7 % ~ 7.2 %, respectively. Those results indicated that each method has acceptable precision for the analysis of the components in these concentration ranges.

*Key words* total phosphoric acid, citric acid-soluble phosphoric acid, citrate-soluble phosphoric acid,  
water-soluble phosphoric acid, ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis,  
harmonized collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **12**, 94~108, 2019)