

8 加里試験法の性能評価

—共同試験成績—

顯谷久典¹, 加藤公栄¹

キーワード 加里全量, く溶性加里, 水溶性加里, フレーム原子吸光法, 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)¹⁾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^{2~4)}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.)^{4~6)}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⁷⁾に記載し, ホームページに掲載している.

肥料等試験法⁷⁾に記載された加里試験法について, 加藤らは公定法(原子吸光度法)を含めた方法間の比較(単一試験室による試験法の妥当性確認(SLV:Single Laboratory Validation))を実施⁸⁾し, 木村らはその真度及び室間再現精度の性能調査(複数試験室による試験法の妥当性確認(MLV:Multi Laboratory Validation))を実施⁹⁾している. このうち室間再現精度の性能調査は, 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が, 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, 主要な成分の加里(K₂O)として規定^{2~4)}されている加里全量, く溶性加里及び水溶性加里(煮沸抽出及び振とう抽出)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(肥料中の加里成分の分析)」(以下, 「委託事業」という.)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料および方法

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硫酸加里, 硫酸加里苦土, ひまし油かす及びその粉末, 加里を含む乾燥菌体肥料, 加里を含む化成肥料(10種類), 加里を含む副産複合肥料, 加里を含む家庭園芸用複合肥料及びいけい酸加里肥料を, 目開き 500 µm 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, 加里全量は各約 9.5 g, く溶性加里は各約 1.9 g, 水溶性加里(煮沸抽出)は各 4.7 g, 水溶性加里(振とう抽出)は各 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(44×5)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 種類の肥料グループ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.

¹ 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

均質性試験用試料は委託事業¹⁰⁾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

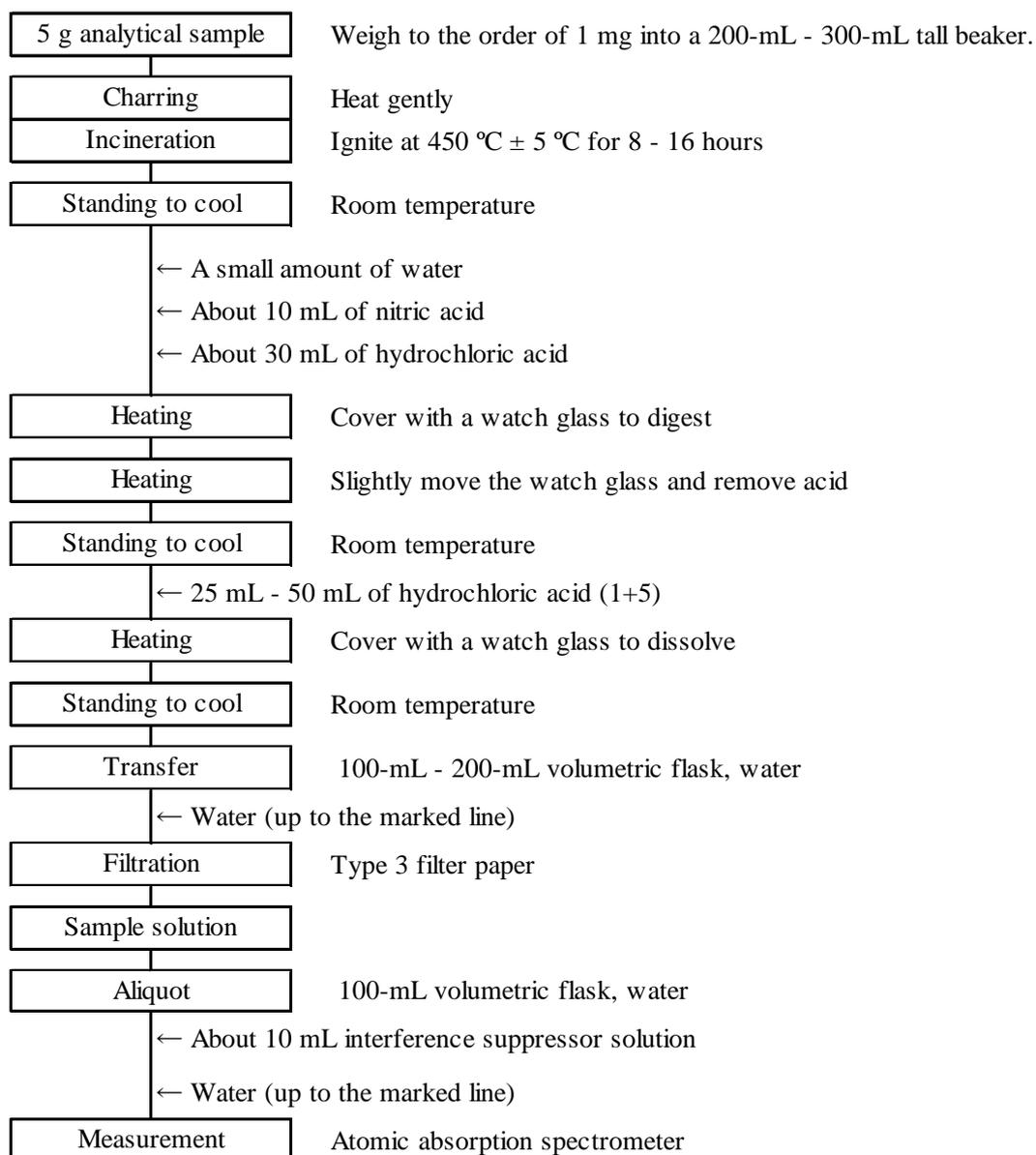
各試験室に設置しているホットプレート(又は砂浴)、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機、上下転倒式回転振り混ぜ機及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

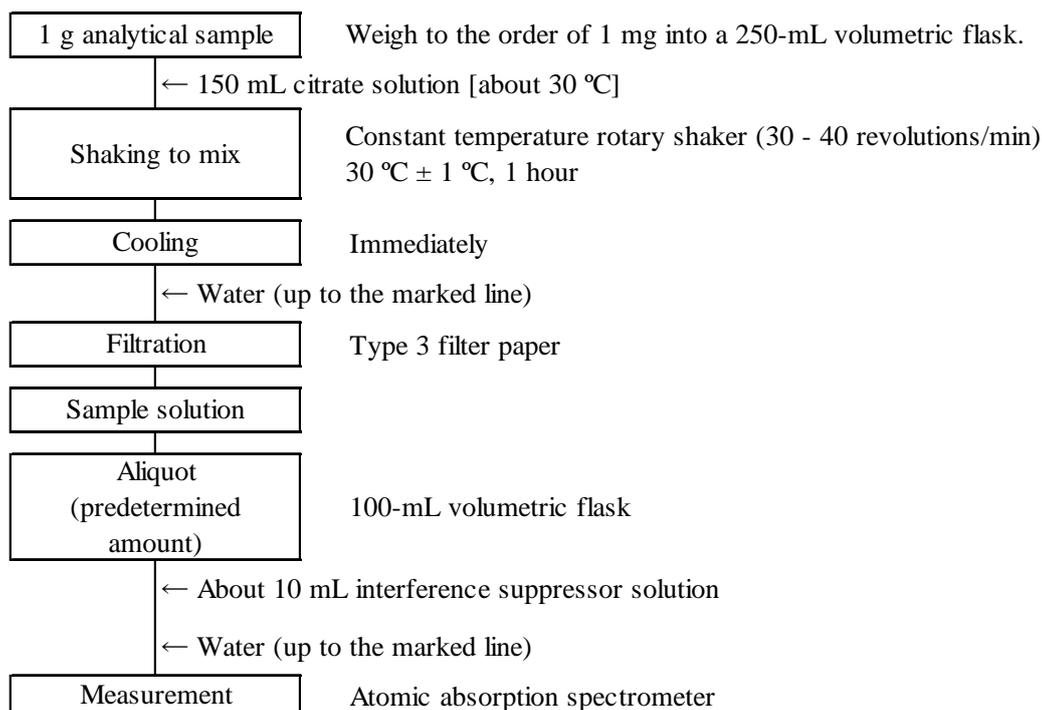
加里全量、く溶性加里、水溶性加里(煮沸抽出)及び水溶性加里(振とう抽出)の抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法⁷⁾の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme1~4)を示した。

Table 1 Component and Measurement

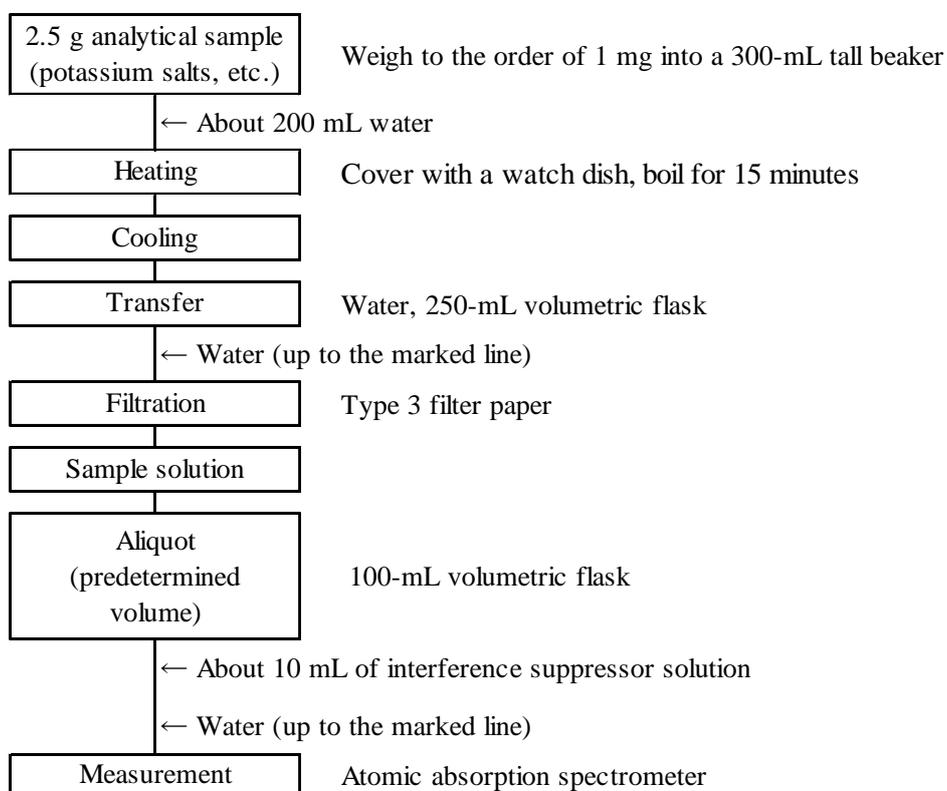
Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2018) Measurement	
1	Total potassium (T-K ₂ O)	4.3.1.a (4.1.2)	Flame atomic absorption spectrometry Incineration-aqua regia digestion
2	Citric acid-soluble potassium (C-K ₂ O)	4.3.2.a (4.1.1)	Flame atomic absorption spectrometry Constant-temperature rotary shaker:
3	Water-soluble potassium (W-K ₂ O)	4.3.3.a (4.1.1)	Flame atomic absorption spectrometry Heat on a hot plate to boil:
4	Water-soluble potassium (W-K ₂ O)	4.3.3.a (4.1.2.1)	Flame atomic absorption spectrometry Rotary shaker:



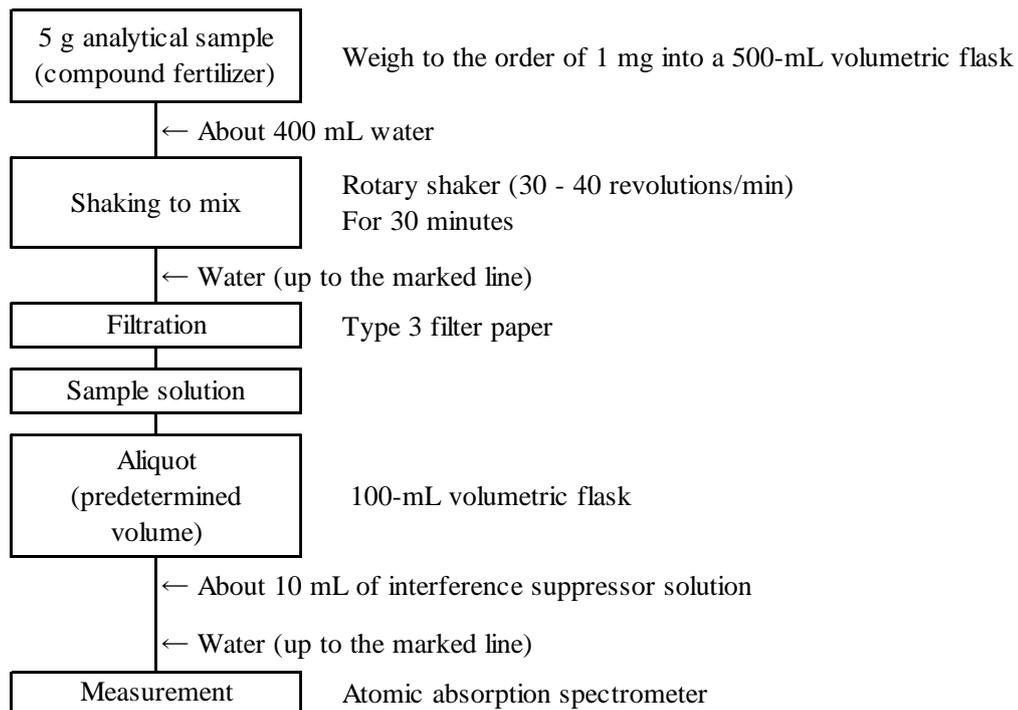
Scheme 1 Flow sheet for total potassium in fertilizers (Measurement procedure)



Scheme 2 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers (Measurement procedure)



Scheme 3 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers



Scheme 4 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers

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^{11, 12)}の均質性試験に従い、1)により抽出された合計 200 試料について、委託事業¹¹⁾の受託分析機関において、各試料につき2点併行で、各試験項目に対応する肥料等試験法⁷⁾により分析された。

5) 共同試験

試験に参加した 10 試験室及び各試験室で使用した原子吸光分析装置は以下のとおりであり、それぞれの試験室において 1)により配付された合計 40 試料を、各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析された。

- ・ 片倉コープアグリ株式会社 北海道支店(日立 ZA-3300)
- ・ サンアグロ株式会社 砂川工場(島津製作所 AA-6300)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(Thermo SOLAAR M5)
- ・ 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 AA-6800)
- ・ ホクレン肥料株式会社 北見工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ ホクレン肥料株式会社 空知工場(島津製作所 AA-7000)

(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¹¹⁾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⁷⁾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¹²⁾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, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績について一元配置分散分析を実施した. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(1993)¹¹⁾の判定式(式 2)を用いて均質性の判定を行った. その結果, すべての成分において判定式(式 2)を満たしていたことから, 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 3 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 $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾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

σ_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

Table 2 Harmogeneity test results of total potassium, citrate soluble potassium and water-soluble potassium

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	s_r ^{c)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{d)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ^{e)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{f)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)} (%) ^{b)}
Total potassium (T-K ₂ O)	Compound fertilizer 1	10	23.74	0.06	0.035	0.07	3	0.712	0.214
	Compound fertilizer 2	10	13.75	0.06	0.057	0.08	3	0.412	0.124
	Compound fertilizer 3	10	8.84	0.03	0.046	0.05	4	0.354	0.106
	Dried microbes	10	2.68	0.01	0.008	0.01	4	0.107	0.032
	Castor pomace	10	1.85	0.007	0.006	0.009	4	0.074	0.022
Citric acid-soluble potassium (C-K ₂ O)	Byproduct organic fertilizer 1	10	37.89	0.22	0.270	0.35	2.5	0.947	0.284
	Potassium silicate fertilizer	10	19.99	0.18	0.040	0.19	3	0.600	0.180
	Compound fertilizer 4	10	10.23	0.05	0.017	0.05	3	0.307	0.092
	Compound fertilizer 5	10	4.69	0.02	0.031	0.04	4	0.188	0.056
	Home garden-use mixed fertilizer 1	10	1.98	0.01	0.018	0.02	4	0.079	0.024
Water-soluble potassium -Heat on a hot plate:- (W-K ₂ O)	Potassium sulfate	10	47.60	0.15	0.000	0.15	2.5	1.190	0.357
	Byproduct organic fertilizer 1	10	35.15	0.19	0.000	0.19	2.5	0.879	0.264
	Potassium magnesium sulfate	10	21.72	0.07	0.069	0.10	3	0.651	0.195
	Compound fertilizer 6	10	3.53	0.02	0.009	0.02	4	0.141	0.042
	Home garden-use mixed fertilizer 1	10	1.75	0.005	0.012	0.01	4	0.070	0.021

a) Grand mean value ($n = 10 \times$ number of repetition(2))

b) Mass fraction

c) Standard deviation of repeatability

d) Standard deviation of sample-to-sample

e) Standard deviation of sample-to-sample including repeatability $s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2}$

f) The aim of Relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizers 2018

g) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$ ^{g)}h) The value for the test : $s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R$

Table 2 Continue

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	s_r ^{c)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{d)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ^{e)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{f)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)} (%) ^{b)}
Water-soluble potassium -Rotary shaker:- (W-K ₂ O)	Compound fertilizer 7	10	25.08	0.09	0.115	0.15	2.5	0.627	0.188
	Compound fertilizer 8	10	19.99	0.08	0.093	0.12	3	0.600	0.180
	Compound fertilizer 9	10	14.82	0.05	0.066	0.08	3	0.445	0.133
	Compound fertilizer 10	10	4.33	0.03	0.000	0.03	4	0.173	0.052
	Home garden-use mixed fertilizer 1	10	1.69	0.009	0.006	0.01	4	0.068	0.020

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, 3-2, 3-3 及び 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^{13, 14)}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、加里全量については、前処理操作失敗により併行試験不成立となった 1 試験室の 1 試料を除き検定を実施した。その結果、10 試験室の試験成績のうち、加里全量については 5 種類の試料のうち、2 種類の試料で各 1 試験室の報告値が、く溶性加里については 5 種類の肥料のうち、1 種類の試料で 1 試験室の報告値が、Cochran の検定により外れ値として判定された。Grubbs の検定により外れ値と判定される結果はなかった。

Table 3-1 Individual result of total potassium

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2		Compound fertilizer 3		Dried microbes		Castor pomace	
A	25.40	25.16	14.23	14.03	9.11	9.12	2.68	2.67	1.81	1.80
B	25.04	25.15	14.21	13.98	8.91	8.89	2.63	2.63	1.84	1.81
C	25.00	24.96	14.00	13.99	9.00	8.97	2.66	2.64	1.83	1.82
D	25.31	25.24	14.08	14.25	8.96	9.02	2.72	2.69	1.86	1.85
E	25.67	25.02	13.90	13.76	9.37	9.03	2.67	2.68	1.83	1.82
F	25.37	25.62	13.20 ^{c)}	13.89 ^{c)}	9.14	9.10	2.65	2.74	1.80	1.84
G	25.34 ^{d)}	- ^{d)}	14.37	14.56	9.28	9.22	2.62	2.68	1.82	1.87
H	25.16	25.15	14.13	14.22	9.23	9.12	2.66	2.71	2.67 ^{c)}	1.83 ^{c)}
I	24.69	25.03	13.78	14.02	8.69	8.95	2.61	2.63	1.78	1.77
J	24.52	24.49	13.67	13.66	8.47	8.50	2.67	2.58	1.79	1.80

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of test failure

Table 3-2 Individual result of citric acid-soluble potassium

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Byproduct organic fertilizer 1		Potassium silicate fertilizer		Compound fertilizer 4		Compound fertilizer 5		Home garden-use mixed fertilizer 1	
A	38.23	38.13	20.72	20.59	10.68	10.64	4.75	4.78	1.94	1.94
B	37.65	38.52	20.47	20.37	10.49	10.50	4.75	4.75	1.95	1.93
C	37.84	38.21	20.24	20.10	10.43	10.46	4.69	4.70	1.92	1.93
D	39.67	39.89	20.70	20.70	10.70	10.73	5.07	5.07	2.01	2.03
E	36.56	38.19	20.65	20.53	10.98	11.21	4.84	4.84	1.92	1.90
F	37.87	35.56	20.02	20.09	10.26	10.17	4.72	4.68	1.89 ^{c)}	2.51 ^{c)}
G	39.04	38.09	20.46	20.66	10.44	10.50	4.69	4.63	1.95	1.96
H	36.95	37.88	19.96	20.20	11.17	10.60	4.80	4.83	1.98	1.97
I	38.72	37.71	20.25	20.12	10.47	10.32	4.84	4.85	1.94	1.91
J	37.39	37.43	19.97	19.64	10.73	10.41	4.69	4.73	1.94	1.94

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

Table 3-3 Individual result of water-soluble potassium (Heat on a hot plate to boil:)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Potassium sulfate		Byproduct organic fertilizer 1		Potassium magnesium sulfate		Compound fertilizer 6		Home garden-use mixed fertilizer 1	
A	51.15	51.35	36.50	36.57	22.60	22.88	3.50	3.47	1.73	1.74
B	51.97	51.79	36.13	36.10	22.17	22.23	3.48	3.49	1.73	1.74
C	51.04	50.99	36.12	36.24	22.12	22.37	3.47	3.45	1.73	1.75
D	51.18	51.44	36.92	36.34	22.95	22.72	3.48	3.50	1.74	1.77
E	50.70	50.59	35.81	36.34	21.87	21.89	3.41	3.42	1.68	1.67
F	51.24	52.10	36.71	36.50	23.41	22.64	3.46	3.48	1.71	1.75
G	51.82	51.49	36.68	36.47	22.80	22.64	3.40	3.40	1.73	1.75
H	49.76	49.84	34.95	35.00	21.90	22.56	3.40	3.39	1.69	1.70
I	51.36	51.45	36.96	36.67	22.69	22.31	3.52	3.52	1.78	1.77
J	51.48	51.13	35.74	35.74	21.44	21.26	3.52	3.55	1.78	1.72

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

Table 3-4 Individual result of water-soluble potassium (Rotary shaker:)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Compound fertilizer 7		Compound fertilizer 8		Compound fertilizer 9		Compound fertilizer 10		Home garden-use mixed fertilizer 1	
A	26.31	26.49	20.53	20.53	15.27	15.31	4.39	4.43	1.69	1.70
B	26.66	26.49	20.63	20.53	14.98	14.98	4.44	4.40	1.70	1.70
C	26.63	26.72	20.60	20.69	15.10	15.04	4.40	4.40	1.69	1.70
D	27.02	26.94	21.03	20.93	15.55	15.36	4.55	4.54	1.76	1.76
E	26.84	26.97	21.08	21.06	15.43	15.52	4.49	4.48	1.73	1.72
F	27.30	26.92	21.03	21.20	15.29	15.50	4.57	4.46	1.67	1.68
G	26.49	26.43	20.79	20.50	15.17	15.40	4.36	4.38	1.71	1.69
H	26.42	26.74	21.10	20.93	15.40	15.59	4.43	4.47	1.75	1.71
I	26.91	26.64	20.84	20.98	15.34	15.37	4.63	4.71	1.74	1.76
J	26.86	26.70	20.67	20.19	14.56	14.79	4.42	4.45	1.67	1.65

a) ~d) 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^{13, 14)}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.

加里全量の平均値は1.82% ~25.11%であり, その併行標準偏差(s_r)は0.02% ~0.19%, 併行相対標準偏差(RSD_r)は0.8% ~1.3%, 室間再現標準偏差(s_R)は0.03% ~0.33%, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.3% ~2.6%であった. く溶性加里の平均値は1.95% ~37.98%であり, その併行標準偏差(s_r)は0.01% ~0.77%, 併行相対標準偏差(RSD_r)は0.4% ~2.0%, 室間再現標準偏差(s_R)は0.03% ~1.00%, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.6% ~2.6%であった. 水溶性加里(煮沸抽出)の平均値は1.73% ~51.19%であり, その併行標準偏差(s_r)は0.01% ~0.27%, 併行相対標準偏差(RSD_r)は0.4% ~1.2%, 室間再現標準偏差(s_R)は0.03% ~0.63%, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.2% ~2.4%であった. 水溶性加里(振とう抽出)の平均値は1.71% ~26.72%であり, その併行標準偏差(s_r)は0.01% ~0.15%, 併行相対標準偏差(RSD_r)は0.6% ~0.8%, 室間再現標準偏差(s_R)は0.03% ~0.27%, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は0.9% ~2.1%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⁷⁾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内であることから, 本法の精度は同試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results for total potassium, citric acid-soluble potassium and water-soluble potassium

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Total potassium (T-K ₂ O)	Compound fertilizer 1	9 (1)	25.11	0.19	0.8	1	0.33	1.3	2.5
	Compound fertilizer 2	9 (1)	14.05	0.12	0.8	1.5	0.25	1.8	3
	Compound fertilizer 3	10	9.00	0.11	1.2	2	0.24	2.6	4
	Dried microbes	10	2.66	0.03	1.3	2	0.04	1.5	4
	Castor pomace	9 (1)	1.82	0.02	1.0	2	0.03	1.5	4
Citric acid-soluble potassium (C-K ₂ O)	Byproduct organic fertilizer 1	10	37.98	0.77	2.0	1	1.00	2.6	2.5
	Potassium silicate fertilizer	10	20.32	0.12	0.6	1.5	0.32	1.6	3
	Compound fertilizer 4	10	10.59	0.16	1.5	1.5	0.28	2.6	3
	Compound fertilizer 5	10	4.79	0.02	0.4	2	0.12	2.5	4
	Home garden-use mixed fertilizer 1	9 (1)	1.95	0.01	0.6	2	0.03	1.7	4
Water-soluble potassium -Heat on a hot plate:- (W-K ₂ O)	Potassium sulfate	10	51.19	0.24	0.5	1	0.63	1.2	2.5
	Byproduct organic fertilizer 1	10	36.22	0.20	0.6	1	0.57	1.6	2.5
	Potassium magnesium sulfate	10	22.37	0.27	1.2	1.5	0.54	2.4	3
	Compound fertilizer 6	10	3.47	0.01	0.4	2	0.05	1.4	4
	Home garden-use mixed fertilizer 1	10	1.73	0.02	1.1	2	0.03	1.8	4

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q) =number of outliers or test failures

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retained after outlier and test failure removed (n =The number of laboratories(p) \times The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Relative standard deviation of repeatability

f) Rough standard of relative standard deviation of repeatability in Testing Methods for Fertilizer 2018

g) Standard deviation of reproducibility

h) Relative standard deviation of reproducibility

i) Rough standard of relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizer 2018

Table 4 Continue

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Water-soluble potassium -Rotary shaker:- (W-K ₂ O)	Compound fertilizer 7	10	26.72	0.15	0.6	1	0.25	0.9	2.5
	Compound fertilizer 8	10	20.79	0.14	0.7	1.5	0.27	1.3	3
	Compound fertilizer 9	10	15.25	0.11	0.7	1.5	0.27	1.8	3
	Compound fertilizer 10	10	4.47	0.04	0.8	2	0.09	2.1	4
	Home garden-use mixed fertilizer 1	10	1.71	0.01	0.7	2	0.03	1.9	4

4. まとめ

肥料等試験法⁷⁾に記載された加里全量, <溶性加里, 水溶性加里(煮沸抽出)及び水溶性加里(振とう抽出)試験法について, 10 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, 加里全量の平均値 1.82 %~25.11 %の範囲において, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.3 %~2.6 %, <溶性加里の平均値 1.95 %~37.98 %の範囲において, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.6 %~2.6 %, 水溶性加里(煮沸抽出)の平均値 1.73 %~51.19 %の範囲において, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.2 %~2.4 %及び水溶性加里(振とう抽出)の平均値 1.71 %~26.72 %の範囲において, 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 0.9 %~2.1 %であった。これらの室間再現相対標準偏差(RSD_R)は, 肥料等試験法⁷⁾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内であった。

今回検討した試験項目の性能は, 既に単一試験室による試験法の妥当性等の確認(MLV, SLV)がされており, 肥料等試験法⁷⁾の性能規準の Type C(MLV 及び SLV)又は Type D(SLV)として評価されているが, 以上の結果より, 国際的に標準とされる複数試験室の妥当性確認(HCV)された方法として, 肥料等試験法⁷⁾の性能規準の Type B(SLV 及び HCV)として評価することが可能となった。

5. 謝辞

共同試験の実施にご協力頂いた, 北海道肥料分析協議会及び共同試験へ参加頂いた, 片倉コープアグリ株式会社 北海道支店, サンアグロ株式会社 砂川工場, ホクレン肥料株式会社 北見工場並びにホクレン肥料株式会社 空知工場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/obj/shikenho_2018.pdf>
- 8) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治:汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, 3, 107~116
- 9) 木村康晴, 顯谷久典:加里試験法の性能調査, 肥料研究報告, 5, 190~200
- 10) 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(肥料中の加里成分の分析)(2018)
- 11) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65** (9), 2123~2144 (1993)
- 12) 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)
- 13) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2) , 331~343 (1995)
- 14) 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 Methods for Potassium in Fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

Hisanori ARAYA¹ and Kimie KATO¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) , Sapporo Regional Center

It has been verified performance that determination of total potassium (T-K₂O), citric acid-soluble potassium (C-K₂O) and water-soluble potassium (W-K₂O) by atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. We conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of total potassium, citric acid-soluble potassium and water-soluble potassium in fertilizer by atomic absorption spectrometry. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 10 collaborators every method. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of total potassium were reported 1.82 %~25.11 % as a mass fraction and 1.3 %~2.6 %, respectively. Those of determination of citric acid-soluble potassium were reported 1.95 %~37.98 % as a mass fraction and 1.6 %~2.6 %, respectively. Those of determination of water-soluble potassium ((4.1.1) heat on a hot plate to boil) were reported 1.73 %~51.19 % as a mass fraction and 1.2 %~2.4 %, respectively. Those of determination of water-soluble potassium ((4.1.2.1) rotary shaker) were reported 1.71 %~26.72 % as a mass fraction and 0.9 %~2.1 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of total potassium or citric acid-soluble potassium or water-soluble potassium in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of total potassium, citric acid-soluble potassium and water-soluble potassium.

Key words total potassium, citric acid-soluble potassium, water-soluble potassium,
Testing Methods for Fertilizers, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **12**, 109~122, 2019)