

10 2018年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた

肥料の共同試験成績の解析

加藤まどか¹, 義本将之², 恵智正宏³, 山岡孝生⁴,
神川孝文⁵, 平田絵理香⁶, 白井裕治¹, 引地典雄⁷

キーワード 外部精度管理, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, ISO/IEC 17043, zスコア

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 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保についての考え方が重視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっており, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努めている.

肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関の試験所等においても, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質²⁾による内部精度管理が日常的になりつつある. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC)においても立入検査で収去した肥料の主成分及び有害成分の調査分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められる.

外部精度管理としての共通試料による肥料の共同試験は, 2005年度まで全国6か所の肥料品質保全協議会が個々に試料調製及び解析を行っていた. また, 2006年度より肥料品質保全協議会等の試験所を中心に全国共通の試料を用いた共同試験を実施している. 均質性試験及び共同試験成績については ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考に解析し, 2018年度は化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し, 共同試験を実施したのでその結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

化成肥料は, 粉碎して目開き 500 µm の網ふるいを全通させ, 品質の安定を図るため約4ヶ月間常温で保管した. その後, 試料をよく混合し, のし餅状に拵げて短冊状に9等分し, 1~9の区分番号を付して容器に移した. この中から表1の混合操作表の組合せに従い4区分を抽出し, よく混合したのち4等分して元の容器に戻した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² 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

³ 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

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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(現) 肥飼料安全検査部

⁷ 公益財団法人日本肥糧検定協会

この操作を7回繰り返した後、1～9の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1袋当たり約200g入りの試料250個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して目開き212 μm の網ふるいを全通させた。ふるいを通した試料は、よく混合した後、のし餅状に広げて短冊状に9等分し、1～9の区分番号を付して容器に移した。この中から表1の混合操作表の組合せに従い4区分を抽出し、よく混合したのち4等分して元の容器に戻した。この操作を7回繰り返した後、1～9の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1袋当たり約180g入りの試料160個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	1	2	2	9	4	1	4
区分番号	2	5	3	7	5	3	6
	3	7	5	4	6	4	8
	6	8	7	1	9	8	9

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{4, 5)}の均質性確認試験に従い、2.1)で調製した共同試験用試料から10試料ずつ抜き取り均質性確認用試料とした。化成肥料についてはく溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性マンガン(C-MnO)、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認用試料につき2点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験室に送付した。2018年度、化成肥料は141試験室、鉍さいけい酸質肥料は78試験室が参加した。

3. 共同試験成績の試験項目及び試験方法

1) 試験項目

化成肥料については、水分(Mois)、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、く溶性りん酸(C-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、く溶性苦土(C-MgO)、く溶性マンガン(C-MnO)、ひ素(As)及びカドミウム(Cd)及び尿素性窒素(U-N)の11項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)の3項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料等試験法(2017)⁶⁾を次のとおり例示した。尿素性窒素については、肥料等試験法(2017)のほかに、肥料等試験法(2018)⁷⁾に記載されている方法を例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

(1) 水分は、肥料等試験法3.1.a(乾燥器による乾燥減量法)の(3)により定量。但し、備考4.の揮発物の補

正は行わない。

(2) 窒素全量は、肥料等試験法 4.1.1a(ケルダール法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。又は、4.1.1b(燃焼法)により定量。

(3) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料等試験法 4.1.2.a(蒸留法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(4) く溶性りん酸(C-P₂O₅)は、肥料等試験法 4.2.3.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(5) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料等試験法 4.2.4.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(6) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料等試験法 4.3.3.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(7) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料等試験法 4.6.2.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(8) く溶性マンガン(C-MnO)は、肥料等試験法 4.7.2.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(9) ひ素(As)は、肥料等試験法 5.2.a(水素化物発生原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。又は、5.2.b(ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(10) カドミウム(Cd)は、肥料等試験法 5.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(11) 尿素性窒素(U-N)は、肥料等試験法 6.3.a(ウレアーゼ法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)(4.4)により定量。又は、6.3.b(高速液体クロマトグラフ法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。又は、肥料等試験法(2018)6.3.c(*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(12) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料等試験法 4.4.1.a(ふっ化カリウム法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(13) アルカリ分(AL)は、肥料等試験法 4.5.4.a(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA 法」という)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。又は、同様の方法で試料溶液を調製、可溶性石灰(S-CaO)(肥料等試験法 4.5.2.a)及び可溶性苦土(S-MgO)(肥料等試験法 4.6.1.a)を測定し、肥料等試験法 4.5.4.b(可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出)の(2)により算出。

4. 統計解析方法及び試験成績の評価方法

1) 報告された試験成績の評価

(1) ロバスト法による z スコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。次に、上四分位数及び下四分位数を求め、(a)式により四分位範囲(IQR)を算出した。

$$IQR = \text{下四分位数} - \text{上四分位数} \quad \dots (a)$$

標準化されたロバスト標準偏差(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQR と標準偏差は一致

する。

$$NIQR = IQR \times 0.7413 \quad \dots (b)$$

z スコア (z) を (c) 式により算出した。 z スコアは、各試験室の試験成績 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である。

$$z = (x_i - \text{Median}) / NIQR \quad \dots (c)$$

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) を用い、各試験室の試験成績の z スコアより次のように評価を行った。

$ z \leq 2$	… 満足
$2 < z < 3$	… 疑わしい
$ z \geq 3$	… 不満足

2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績全体を評価するため、次の統計量を求めた。

- (1) 参加試験室数(データ数: N)。
- (2) z スコアによる評価が $|z| \leq 2$ (満足)、 $2 < |z| < 3$ (疑わしい) 及び $|z| \geq 3$ (不満足) となった試験室数及びその割合 (%)。
- (3) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean)。
- (4) 全体の値の中央値 (Median)。
- (5) $NIQR$ を標準偏差とみなした Median の拡張不確かさ ($U_{95\%}$) (包含係数: $k=2$) を (d) 式により算出。

$$U_{95\%} = 2 \times NIQR / \sqrt{N} \quad \dots (d)$$

- (6) 全データの標準偏差 (s)。
- (7) 標準化されたロバスト標準偏差 ($NIQR$) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$ は s と一致する。
- (8) ロバスト法から求めた相対標準偏差 (RSD_{rob}) を、(e) 式により算出した。

$$RSD_{\text{rob}} = NIQR / \text{Median} \quad \dots (e)$$

- (9) 肥料等試験法で共同試験の精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ($CRSD_R$)。

肥料等試験法において、共同試験の精度は、 $CRSD_R$ の値以内であることが推奨されており、これらの 2 倍まで許容している。この精度の目安は、クロマトグラフ法とクロマトグラフ法以外の方法で分けて設定されている。また、水分等の経験的分析法には適用されない。

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

2.2)において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})を表2に示した. 更に, 肥料等試験法(2017)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($\hat{\sigma}_R$)を表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(2006)⁶⁾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)⁴⁾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(2017)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

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	\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)}
化成肥料	C-P ₂ O ₅	10	17.05	0.05	0.00	0.05	3	0.51	0.15
	C-MnO	10	0.216	0.005	0.000	0.005	6	0.013	0.004
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	7.16	0.02	0.02	0.03	4	0.29	0.09

a) 総平均定量値(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 併行標準偏差

d) 試料間標準偏差

e) 併行精度を含む試料間標準偏差

f) 肥料等試験法で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

g) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

h) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)～(2)の試験室数及びzスコアで評価された各試験室数及びその割合を表3に示した。各成分の試験成績で「満足」との評価を受けた試験室の割合は、化成肥料中のカドミウムが96%と最も高く、化成肥料中のひ素が81%と最も低い割合を示した。一方、「不満足」と評価を受けた試験室の割合は、化成肥料のく溶性苦土及びひ素が10%とそれぞれ最も高い結果であった。昨年度と比較すると、「満足(|z|≤2)」と評価された試験室の割合は昨年度が78%～93%、「不満足(|z|≥3)」と評価された試験室の割合は昨年度が2%～12%であった。

4.2) (3)～(9)で求めた統計量を表4に示した。多くの成分で全体のMeanはMedianとほぼ一致したが、一部の試験項目でMeanとMedianの差が認められた。また、全体の標準偏差sは、ロバスト法によって得られたNIQRと比較して基本的に大きな値を示す傾向が見られ、外れ値の影響を受けていることが考えられた。RSD_{rob}と各試験成分の濃度レベルにおけるCRSD_R及びCRSD_Rの2倍の値との関係を図1に示した。ここで、肥料等試験法のCRSD_Rはクロマトグラフ法とクロマトグラフ法以外の方法を分けて設定されており、尿素性窒素の試験成績についてはどちらの方法も混在していたため、これらを分けて整理した。高速液体クロマトグラフ法(以下、「HPLC法」という。)以外の方法で測定された尿素性窒素についてのみCRSD_Rの2倍を超えており、試験室間の成績のばらつきが比較的大きいことが推察された。その他の試験成分は、RSD_{rob}は肥料等試験法で精度として許容されているCRSD_Rの2倍の範囲内であった。

また、本年度8試験室以上報告のあった試験方法別のMedian、NIQR、RSD_{rob}及びCRSD_R等を表5に示した。

表3 zスコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験 室数	$ z \leq 2$ ^{a)}		$2 < z < 3$ ^{b)}		$3 \leq z $ ^{c)}	
		試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)
(化成肥料)							
Mois	129	121	94	4	3	4	3
T-N	129	116	90	2	2	11	9
A-N	122	100	82	18	15	4	3
C-P ₂ O ₅	126	110	87	8	6	8	6
W-P ₂ O ₅	127	114	90	5	4	8	6
W-K ₂ O	128	106	83	10	8	12	9
C-MgO	124	106	85	6	5	12	10
C-MnO	111	98	88	9	8	4	4
As	42	34	81	4	10	4	10
Cd	51	49	96	1	2	1	2
U-N	55	52	95	3	5	0	0
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	59	52	88	3	5	4	7
AL	75	68	91	4	5	3	4
S-CaO	64	60	94	3	5	1	2
S-MgO	64	56	88	4	6	4	6
C-MgO	72	62	86	7	10	3	4

- a) zスコアによる評価が満足 ($|z| \leq 2$) となった試験室数及びその割合 (%)
- b) zスコアによる評価が疑わしい ($2 < |z| < 3$) となった試験室数及びその割合 (%)
- c) zスコアによる評価が不満足 ($3 \leq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%)

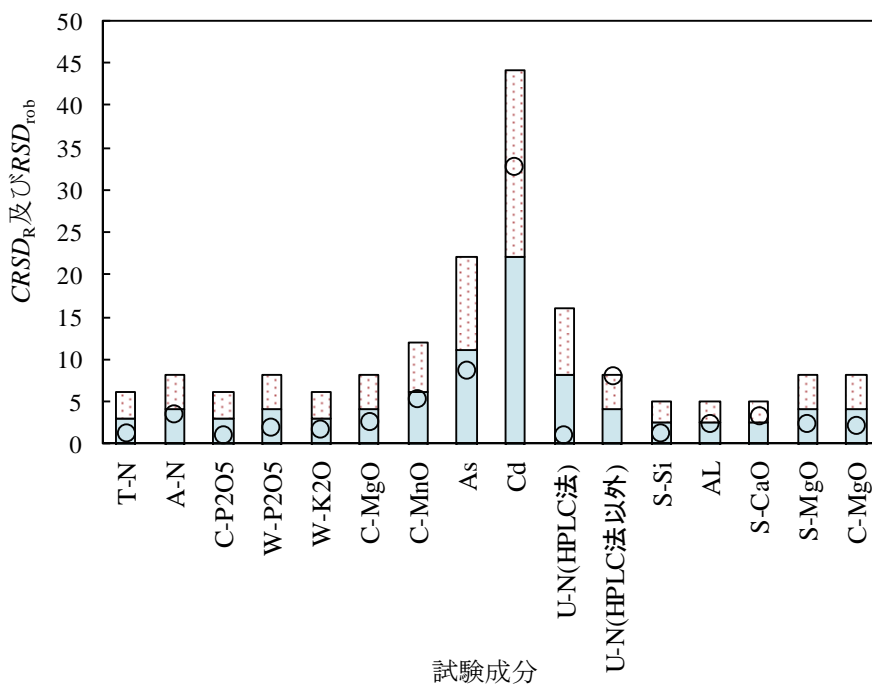


図1 各試験成績のCRSD_RとRSD_{rob}の関係
 □ 2×CRSD-R □ CRSD-R ○ RSD-rob

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	試験 室数	Mean ^{a)}	Median ^{b)}	$U_{95\%}$ ^{c)}	s ^{d)}	$NIQR$ ^{e)}	RSD_{rob} ^{f)}	$CRSD_R$ ^{g)}	$2 \times$ $CRSD_R$ ^{h)}
		(%, mg/kg) ⁱ⁾	(%, mg/kg) ⁱ⁾	(%, mg/kg) ⁱ⁾	(%, mg/kg) ⁱ⁾	(%, mg/kg) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%)
(化成肥料)									
Mois	129	2.25	2.14	0.08	0.68	0.45	21.1	- ^{j)}	- ^{j)}
T-N	129	15.56	15.62	0.04	0.38	0.20	1.3	3	6
A-N	122	8.39	8.37	0.05	0.60	0.29	3.4	4	8
C-P ₂ O ₅	126	17.09	17.09	0.03	0.94	0.17	1.0	3	6
W-P ₂ O ₅	127	9.90	9.79	0.03	0.66	0.18	1.9	4	8
W-K ₂ O	128	15.17	15.25	0.04	0.85	0.24	1.6	3	6
C-MgO	124	3.48	3.50	0.02	0.19	0.09	2.6	4	8
C-MnO	111	0.231	0.221	0.002	0.123	0.011	5.2	6	12
As	42	10.14	10.49	0.28	1.34	0.90	8.6	11	22
Cd	51	0.33	0.34	0.03	0.10	0.11	32.7	22	44
U-N	55	6.45	6.56	0.12	0.44	0.44	6.7	- ^{k)}	- ^{k)}
〈HPLC法〉	8	6.78	6.79	0.05	0.22	0.07	1.0	8	16
〈HPLC法以外の方法〉	47	6.40	6.48	0.15	0.45	0.51	7.9	4	8
(鉱さいけい酸質肥料)									
S-SiO ₂	59	34.52	34.58	0.11	0.65	0.42	1.2	2.5	5
AL	75	51.17	51.29	0.27	1.55	1.15	2.2	2.5	5
S-CaO	64	41.26	41.35	0.32	1.40	1.30	3.1	2.5	5
S-MgO	64	7.22	7.17	0.04	0.45	0.16	2.3	4	8
C-MgO	72	7.07	7.12	0.04	0.32	0.16	2.2	4	8

a) 全体の平均値

b) 全体の中央値

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) ロバスト標準偏差

f) ロバスト相対標準偏差

g) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

h) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

i) As, Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

j) $CRSD_R$ は水分測定のような経験的分析法には適用できない。k) $CRSD_R$ はクロマトグラフ法とそれ以外の方法に分けて設定されているが、U-Nはどちらの試験成績も含んでいるため適用できない。

表5 試験方法別の共同試験成績の統計量

試験項目	試験方法	報告試験室数	Median ^{a)} (%, mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%, mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	2×CRSD _R ^{e)} (%)
(化成肥料)							
Mois	乾燥器による乾燥減量法	128	2.14	0.45	21.1	-	-
T-N	ケルダール法	113	15.62	0.20	1.3	3	6
	燃焼法	13	15.59	0.23	1.5	3	6
A-N	蒸留法	105	8.35	0.22	2.7	4	8
	ホルムアルデヒド法	14	9.01	0.21	2.4	4	8
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	124	17.09	0.17	1.0	3	6
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	126	9.79	0.18	1.9	4	8
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	98	15.25	0.26	1.7	3	6
	フレイム光度法	26	15.27	0.22	1.4	3	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	115	3.50	0.09	2.4	4	8
	ICP-OES法	7	3.45	0.10	3.0	4	8
C-MnO	フレイム原子吸光法	100	0.220	0.011	5.2	6	12
	ICP-OES法	9	0.225	0.010	4.3	6	12
As	水素化物発生原子吸光法	19	10.70	0.73	6.9	11	22
	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	16	10.23	0.64	6.2	11	22
	ICP-OES法	7	10.35	1.21	11.7	11	22
Cd	フレイム原子吸光法	46	0.32	0.10	31.9	22	44
U-N	ウレアーゼ法	35	6.31	0.48	7.6	4	8
	高速液体クロマトグラフ法	8	6.79	0.07	1.0	8	16
	p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法	12	6.79	0.16	2.3	4	8
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	38	34.54	0.37	1.1	2.5	5
	過塩素酸法	19	34.80	0.47	1.4	2.5	5
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	11	50.97	0.72	1.4	2.5	5
	フレイム原子吸光法	59	51.27	1.09	2.1	2.5	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	59	41.32	1.21	2.9	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	59	7.17	0.17	2.3	4	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	64	7.11	0.14	2.0	4	8

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

f) As, Cdはmg/kg, その他の成分は% (質量分率)

3) 試験成績の傾向

同一の試験室において報告された異なる試験成績の z スコアの関係を図 2-1～図 2-6 に示した。具体的には、同一の共同試験用試料について同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の $W-P_2O_5$ と $W-K_2O$ 等)、同一の共同試験用試料について異なる抽出方法で同一の成分(化成肥料中の $C-P_2O_5$ と $W-P_2O_5$ 等)、そして同様の抽出方法及び同一の成分で異なる共同試験用試料(化成肥料及び鉱さいけい酸質肥料中の $C-MgO$ 等)の関係を示している。

更に、 z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは同様の抽出方法又は同一の成分の測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。

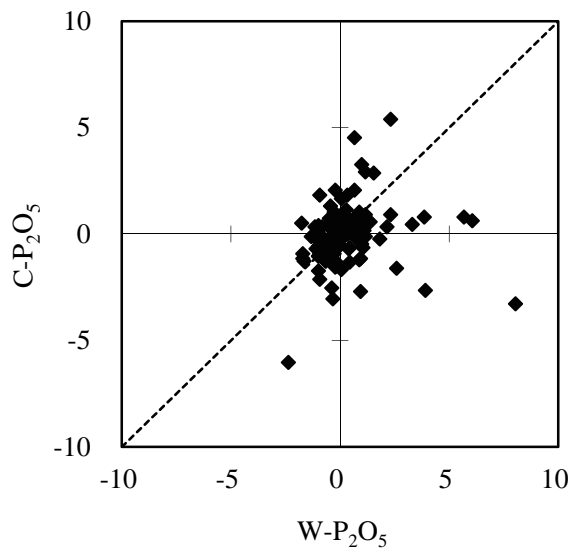


図2-1 化成肥料中の $C-P_2O_5$ — $W-P_2O_5$ の z スコアの関係

◆ 同一試験室における z スコアのプロット
 ----- 線形 (z スコアが同じ値を示す直線)

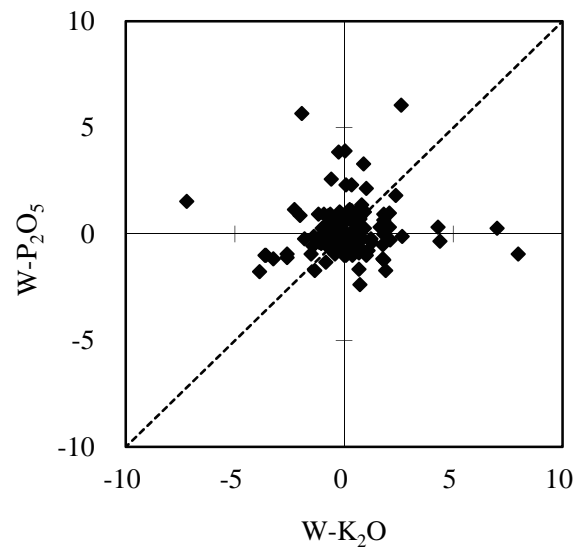


図2-2 化成肥料中の $W-P_2O_5$ — $W-K_2O$ の z スコアの関係

◆ 同一試験室における z スコアのプロット
 ----- 線形 (z スコアが同じ値を示す直線)

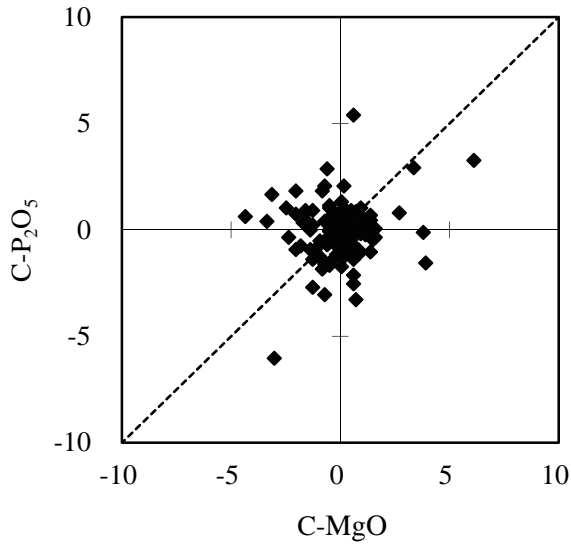


図2-3 化成肥料中のC-P₂O₅—C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

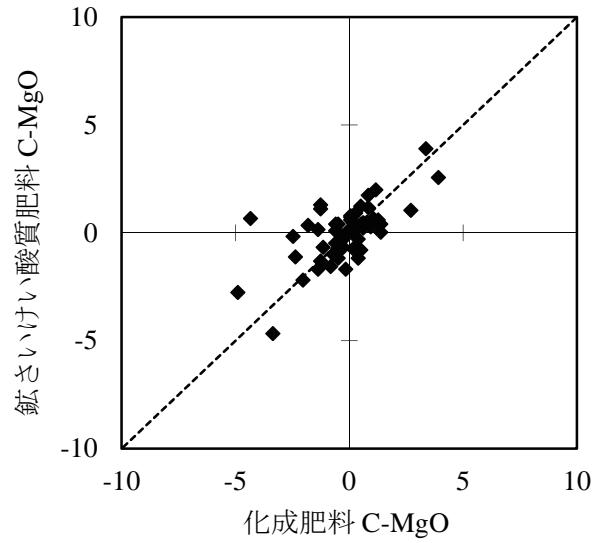


図2-4 化成肥料中及び鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

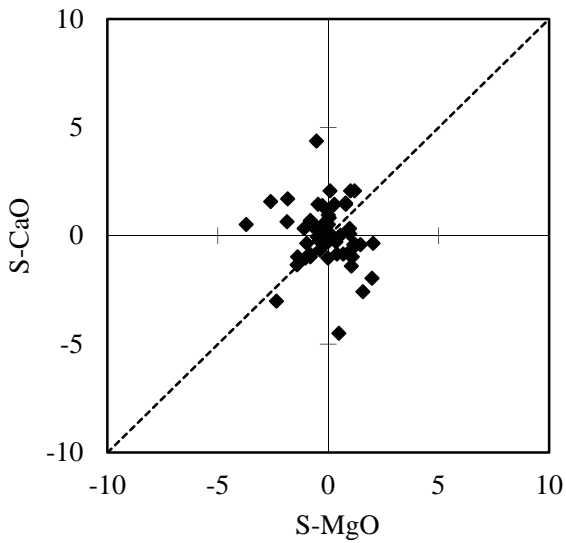


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO—S-CaOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

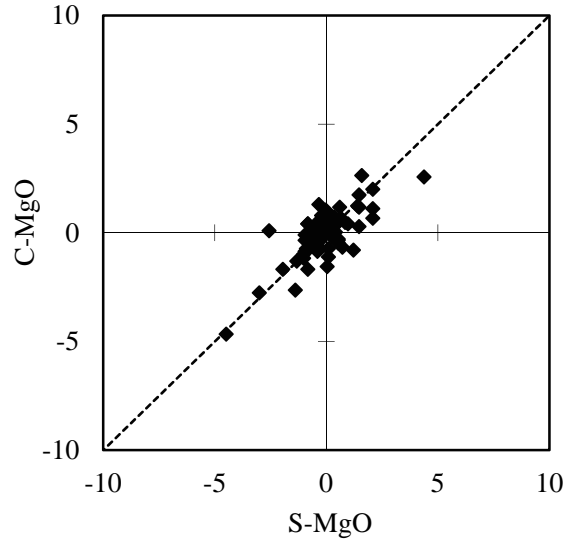


図2-6 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO—C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

4) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分(Mois)

参加 129 試験室のうち、128 試験室が乾燥器による乾燥減量法、1 試験室が水分計による乾燥減量法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。平均値は 2.25 % (質量分率)、Median は 2.14 % (質量分率)、NIQR は 0.45 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 94 % となる 121 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 3 % である 4 試験室が該当した。水分測定の際は、乾燥器内の温度分布は一定ではなく、位置によっては実際の温度が設定温度と異なることがあるため、強制循環式恒温乾燥器を使用することが望ましい。また、器内の気流により試料が飛散することがあるので注意が必要である。

(2) 化成肥料中の窒素全量(T-N)

参加 129 試験室のうち、113 試験室がケルダール法、13 試験室が燃焼法、2 試験室が自動分析装置、1 試験室が硫酸一過酸化水素分解法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-2 に示す。平均値は 15.56 % (質量分率)、Median は 15.62 % (質量分率)、NIQR は 0.20 % (質量分率) であり、 z スコアにより「満足」と評価された試験室は全体の 90 % となる 116 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % である 11 試験室が該当した。そのうち 10 試験室がケルダール法、1 試験室が燃焼法を用いていた。ケルダール法及び燃焼法の分析成績について平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。

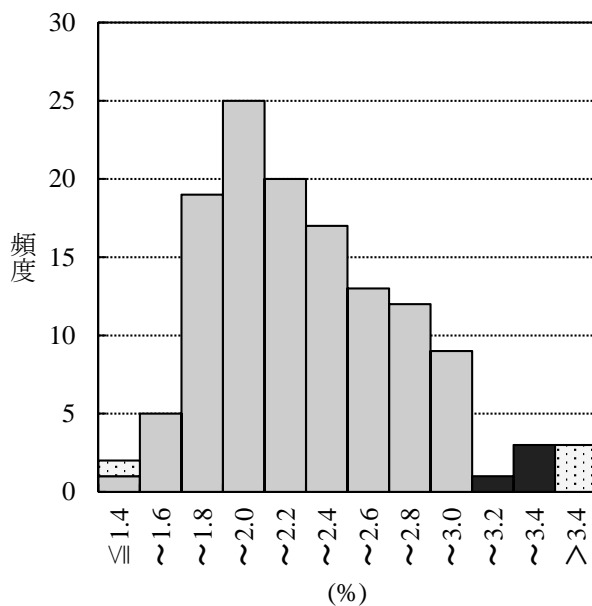


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績

不満足 疑わしい 満足

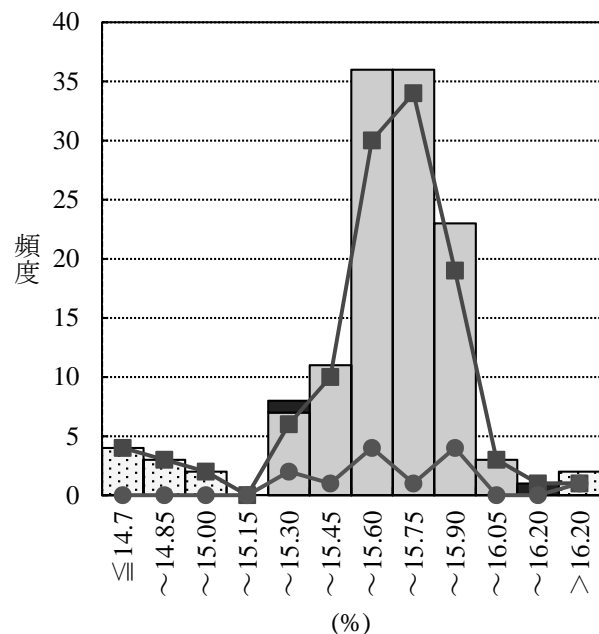


図3-2 化成肥料中の窒素全量の分析成績

不満足 疑わしい 満足 ケルダール法 燃焼法

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加 122 試験室のうち、105 試験室が蒸留法、14 試験室がホルムアルデヒド法、2 試験室が自動分析装置、1 試験室がインドフェノール法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-3 に示した。平均値は 8.39 % (質量分率)、

Median は 8.37 % (質量分率), *NIQR* は 0.29 % (質量分率) であり, z スコアにより「満足」と評価された試験室は全体の 82 % となる 100 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 3 % である 4 試験室が該当し, これらは蒸留法を用いた試験室であった。蒸留法及びホルムアルデヒド法による分析成績について平均値の差による検定を行ったところ, 有意水準 1 % で差が認められた。

蒸留法は, アルカリ剤に水酸化ナトリウムを使用すると, 尿素や有機物を含む試料はこれらが分解して高値となる場合があるので, アルカリ剤の選択に注意する必要がある。また, ホルムアルデヒド法においては, りん酸による誤差を生じることから塩化アルミニウム溶液等の添加によるりん酸除去操作, ベントナイトを含む試料は pH の調整及び定量に影響することがあるので塩化アルミニウム溶液添加前にろ過を行うこと, またホルムアルデヒド溶液を添加する前の pH 調整操作等の個々の分析操作を正確に行うことに注意が必要である。

(4) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

参加 126 試験室のうち, 124 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法, 2 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-4 に示す。平均値及び Median は 17.09 % (質量分率), *NIQR* は 0.17 % (質量分率) であり, 「満足」と評価された試験室は全体の 87 % となる 110 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 6 % にあたる 8 試験室が該当し, これらはすべてバナドモリブデン酸アンモニウム法を用いた試験室であった。く溶性りん酸の測定時には, 試料液を硝酸で十分に煮沸すること, 試料液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし, 発色後は 30~120 分間に測定を終了させることに注意が必要である。

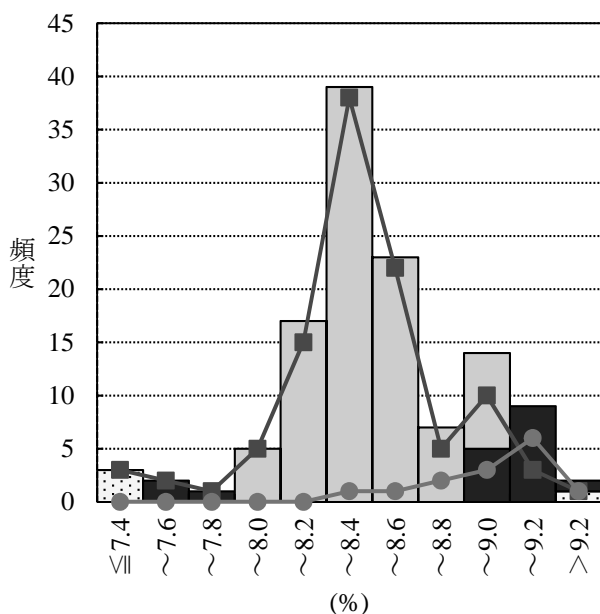


図3-3 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい
 ■ 不満足 ■ 蒸留法
 ● ホルムアルデヒド法

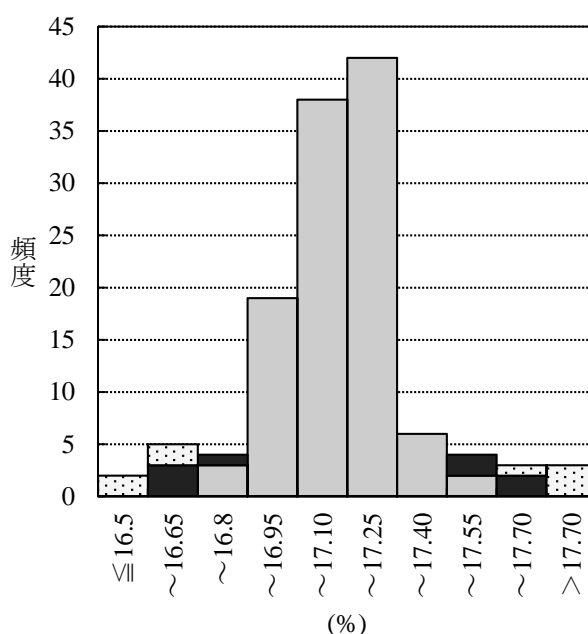


図3-4 化成肥料中のく溶性りん酸の分析成績

■ 不満足 ■ 疑わしい ■ 満足

(5) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 127 試験室のうち, 126 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法, 1 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。平均値は 9.90 % (質量分率), Median は 9.79 % (質量分

率), *NIQR*は0.18% (質量分率)であり,「満足」と評価された試験室は全体の90%であった。「不満足」と評価された試験室は全体の6%にあたる8試験室が該当し,これらはすべてバナドモリブデン酸アンモニウム法を用いた試験室であった。

(6) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加128試験室のうち,98試験室がフレイム原子吸光法,26試験室がフレイム光度法,1試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法,3試験室がICP発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図3-6に示す。平均値は15.17% (質量分率), Medianは15.25% (質量分率), *NIQR*は0.24% (質量分率)であり,「満足」と評価された試験室は全体の83%となる106試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の9%にあたる12試験室が該当し,内訳はフレイム原子吸光法が10試験室,フレイム光度法が1試験室,ICP発光分光分析法が1試験室であった。原子吸光法及びフレイム光度法による試験成績について平均値の差による検定を行ったところ,それぞれの平均値に有意水準5%で有意な差は認められなかった。フレイム光度法及びフレイム原子吸光法で測定する際は検量線の直線性に留意し,調製した標準液についても,時間の経過とともに濃度変化が生じることがあるので定期的に調製する必要がある。また,定量には試料溶液の噴霧効率が影響するため,測定時には試料液及び標準液の温度,酸組成及び酸濃度を同一とすることが望ましい。

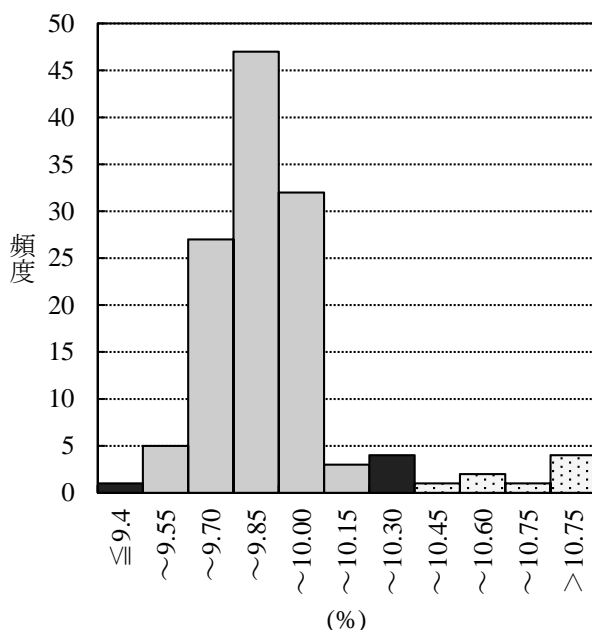


図3-5 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

□ 不満足 ■ 疑わしい ▨ 満足

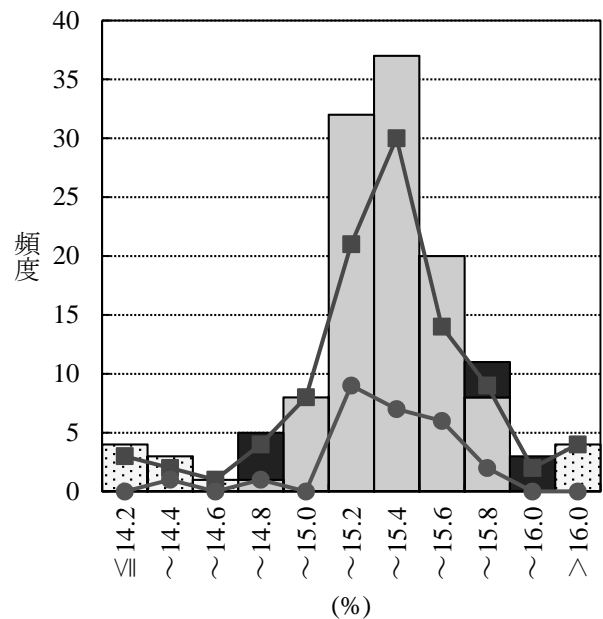


図3-6 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

□ 不満足 ■ 疑わしい
▨ 満足 ■ フレイム原子吸光法
● フレイム光度法

(7) 化成肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加124試験室のうち,115試験室がフレイム原子吸光法,2試験室がEDTA法,7試験室がICP発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図3-7に示す。平均値は3.48% (質量分率), Medianは3.50% (質量分率), *NIQR*は0.09% (質量分率)であり,「満足」と評価された試験室は全体の85%となる106試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の10%にあたる12試験室が該当し,内訳はフレイム原子吸光法が10

試験室, EDTA 法が 2 試験室であった。

(8) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

参加 111 試験室のうち, 100 試験室がフレイム原子吸光法, 2 試験室が過ヨウ素酸カリウム法, 9 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-8 に示す。平均値は 0.231 % (質量分率), Median は 0.221 % (質量分率), *NIQR* は 0.011 % (質量分率) であり, 「満足」と評価された試験室は全体の 88 % となる 98 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 4 % にあたる 4 試験室が該当し, すべてがフレイム原子吸光法であった。フレイム原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による試験成績について平均値の差による検定を行ったところ, それぞれの平均値に有意水準 5% で有意な差は認められなかった。

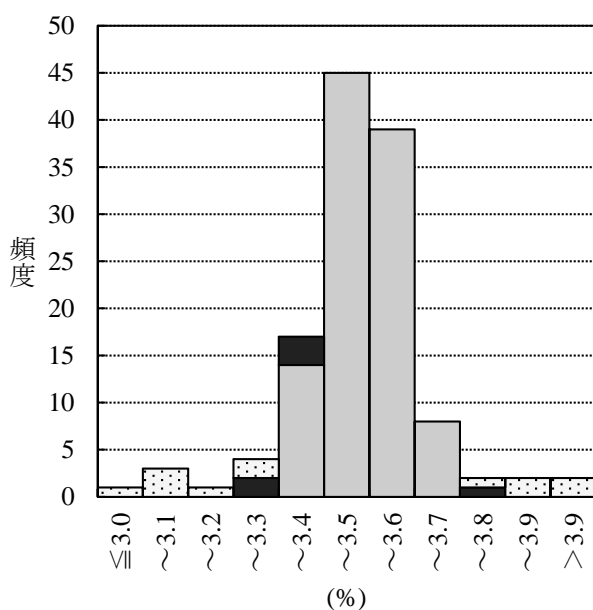


図3-7 化成肥料中のく溶性苦土の分析成績

不満足 疑わしい 満足

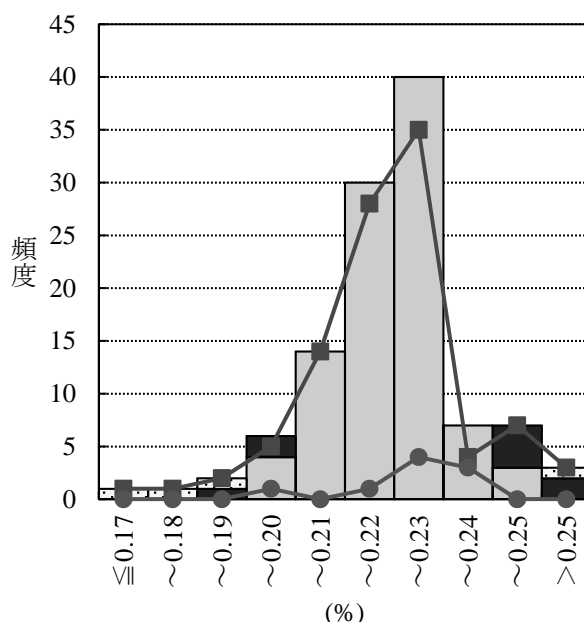


図3-8 化成肥料中のく溶性マンガン分析成績

不満足
疑わしい
満足
フレイム原子吸光法
ICP発光分光分析法

(9) 化成肥料中のひ素(As)

参加 42 試験室のうち, 19 試験室が水素化物発生原子吸光法, 16 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法, 7 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。平均値は 10.14 mg/kg, Median は 10.49 mg/kg, *NIQR* は 0.90 mg/kg であり, 「満足」と評価された試験室は全体の 81 % となる 34 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 10 % にあたる 4 試験室が該当し, 水素化物発生原子吸光法が 3 試験室, ジエチルジチオカルバミン酸銀法が 1 試験室であった。水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミン酸銀法による試験成績について平均値の差による検定を行ったところ, それぞれの平均値に有意水準 5% で有意な差は認められなかった。

(10) 化成肥料中のカドミウム(Cd)

参加 51 試験室のうち, 46 試験室がフレイム原子吸光法, 4 試験室が ICP 発光分光分析法, 1 試験室がフ

フレーム原子吸光法を用いた。試験成績の度数分布を図3-10に示す。平均値は0.33 mg/kg, Medianは0.34 mg/kg, *NIQR*は0.11 mg/kgであり、「満足」と評価された試験室は全体の96%となる49試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の2%にあたる1試験室が該当し、フレーム原子吸光法であった。

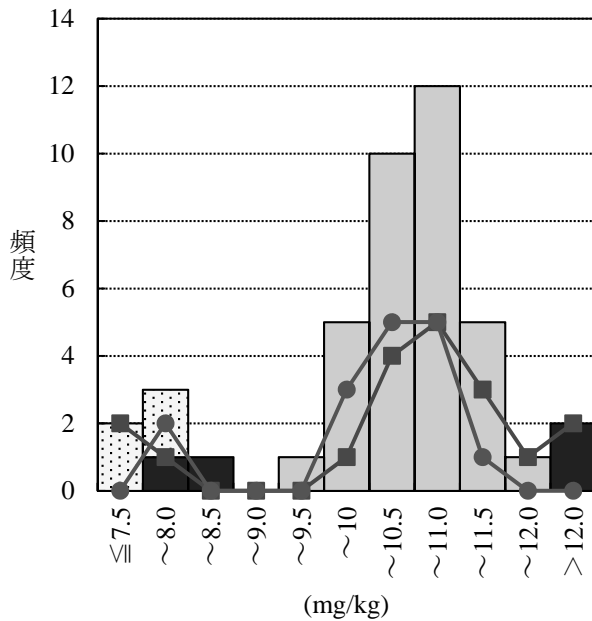


図3-9 化成肥料中のひ素の分析成績

□ 不満足
 ■ 疑わしい
 ■ 満足
 ■ 水素化物発生原子吸光法
 ● ジエチルジチオカルバミン酸銀法

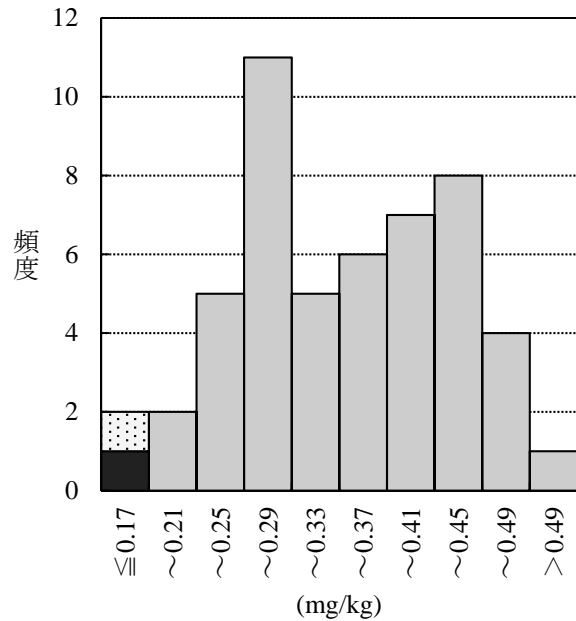


図3-10 化成肥料中のカドミウムの分析成績

□ 不満足 ■ 疑わしい ■ 満足

(11) 化成肥料中の尿素性窒素(U-N)

55試験室が参加し、35試験室がウレアーゼ法、8試験室がHPLC法、12試験室が*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法(以下、「吸光光度法」という。)を用いた。試験成績の度数分布を図3-11に示す。平均値は6.45%(質量分率), Medianは6.56%(質量分率), *NIQR*は0.44%(質量分率)。「満足」と評価された試験室は全体の95%となる52試験室であり、「不満足」の試験室はなかった。ヒストグラムの最頻値に差があったウレアーゼ法とHPLC法の分析成績について平均値の差による検定を行ったところ、有意水準1%で差が認められた。

この要因については、6) 尿素性窒素の分析手順に係る調査でウレアーゼ法の試料溶液の調整手順別に考察した。

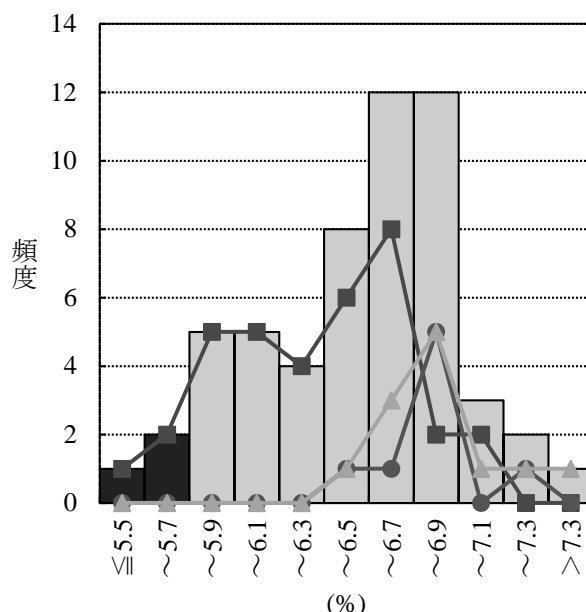
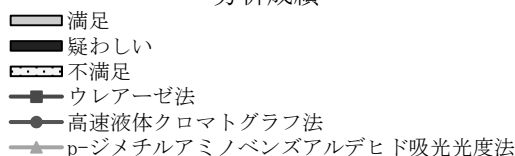


図3-11 化成肥料中の尿素性窒素の分析成績



(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 59 試験室のうち、38 試験室がふっ化カリウム法、19 試験室が過塩素酸法、2 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-1 に示す。平均値は 34.52 % (質量分率)、Median は 34.58 % (質量分率)、NIQR は 0.42 % (質量分率)であり、「満足」と評価された試験室は全体の 88 %となる 52 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 7 %にあたる 4 試験室であり、ふっ化カリウム法が 1 試験室、過塩素酸法が 2 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による試験成績について平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に有意水準 5 %で有意な差は認められなかった。

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 75 試験室のうち、59 試験室がフレイム原子吸光法、11 試験室が EDTA 法、5 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-2 に示す。平均値は 51.17 % (質量分率)、Median は 51.29 % (質量分率)、NIQR は 1.15 % (質量分率)であり、「満足」と評価された試験室は全体の 91 %となる 68 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 4 %にあたる 3 試験室が該当し、1 試験室が EDTA 法、2 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。フレイム原子吸光法及び EDTA 法による分析成績について平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に有意水準 5 %で有意な差は認められなかった。

フレイム原子吸光法を用いた 59 試験室及び ICP 発光分光分析法を用いた 5 試験室の合計 64 試験室から S-CaO 及び S-MgO の分析値の報告を受けた。それらの試験成績の度数分布を図 4-3 及び図 4-4 に示す。S-CaO は平均値が 41.26% (質量分率)、Median が 41.35 % (質量分率)、NIQR が 1.30 % (質量分率)であり、「不満足」と評価された試験室は 1 試験室であった。一方、S-MgO は平均値が 7.22 % (質量分率)、Median が 7.17 % (質量分率)、NIQR が 0.16 % (質量分率)であり、「不満足」と評価された試験室は、全体の 6 %にあたる 4

試験室であった。

アルカリ分の分析は、試料溶液調製時に塩酸による煮沸抽出を行う際、分析試料がビーカーの底部に固結すると抽出不十分となり、低値の要因となるため注意する必要がある。

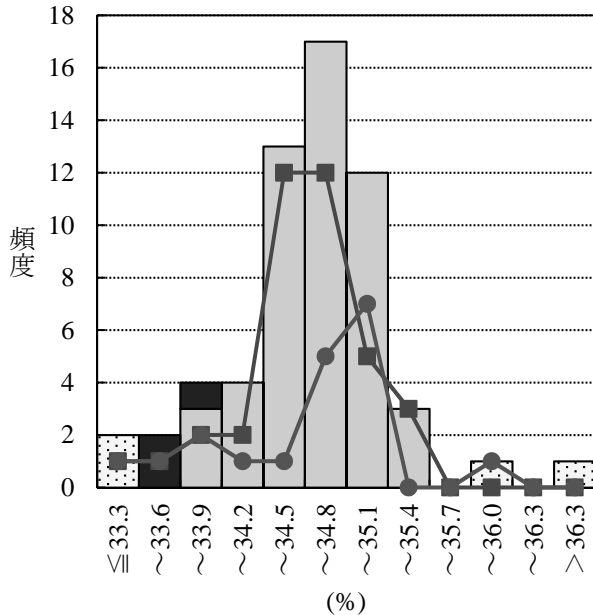


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい
 ふっ化カリウム法
 過塩素酸法

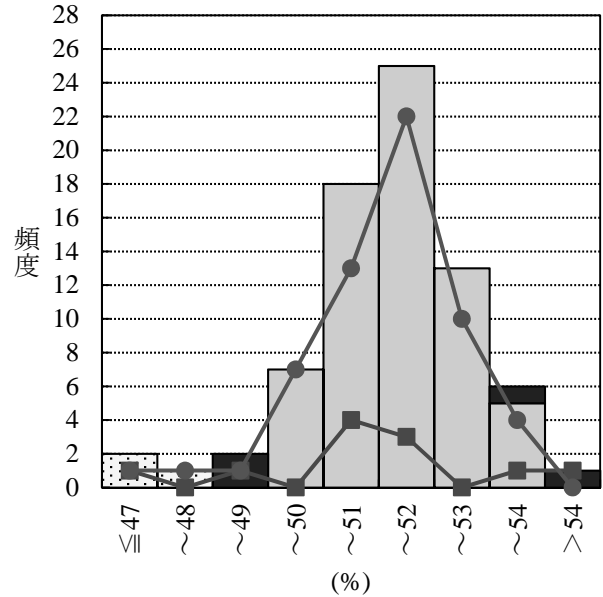


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい
 EDTA法
 フレイム原子吸光法

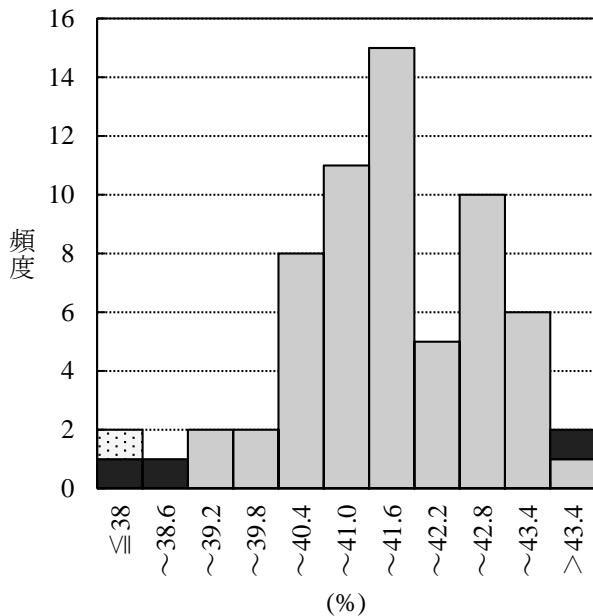


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい

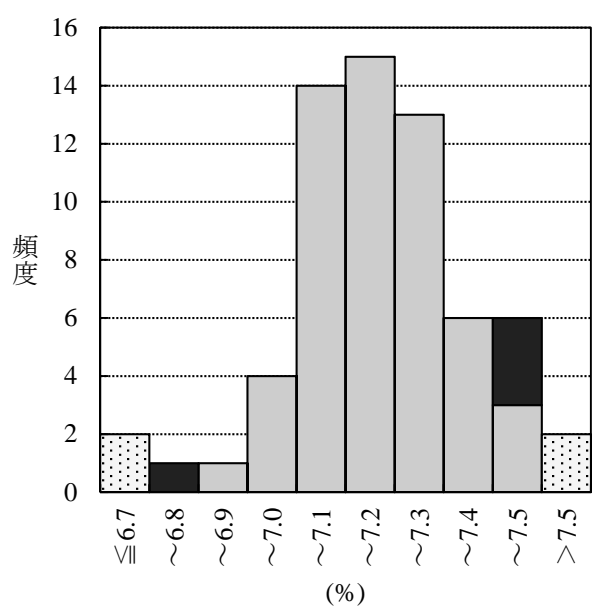


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい

(14) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 72 試験室のうち、64 試験室がフレイム原子吸光法を用い、3 試験室が EDTA 法、5 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-5 に示す。平均値は 7.07 % (質量分率)、Median は 7.12 % (質量分率)、NIQR は 0.16 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % の 62 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 4 % にあたる 3 試験室が該当し、フレイム原子吸光法が 2 試験室、EDTA 法が 1 試験室であった。

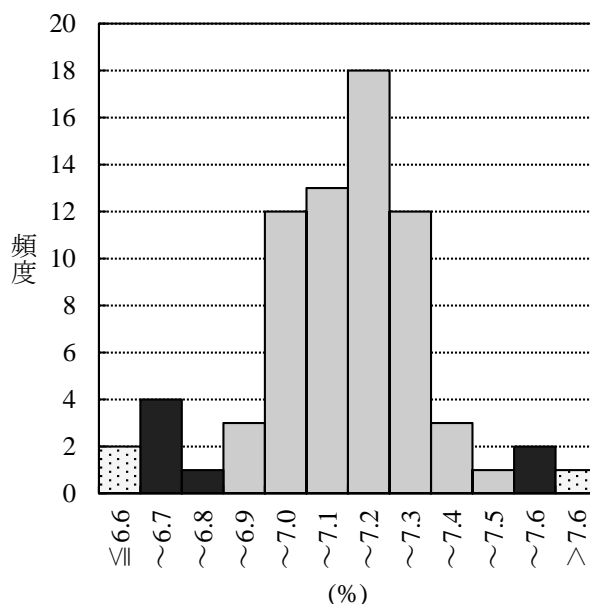


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土の分析成績

不満足 疑わしい 満足

5) 使用機器に係る調査

今回の外部精度管理試験に参加した 156 試験室における分析機器の使用状況を調査した。

それぞれの分析機器を使用している、又は自試験室以外から借用して使用可能と思われると回答した試験室数及び全体における割合を表 6 に示した。いずれかの粉砕機は 128 試験室 (全体の 82 %) で使用され、天びん (最小表示 1 mg 以下) はほぼ全ての試験室で使用されていた。抽出に係る機器では、水溶性成分の抽出に用いる回転振り混ぜ機は 104 試験室 (全体の 67 %)、く溶性成分の抽出に用いる恒温回転振り混ぜ機は 74 試験室 (全体の 47 %) で使用されていた。精製に係る機器の使用試験室は、窒素の蒸留に用いる自動蒸留装置の 55 試験室 (全体の 35 %) が最も多かった。測定に係る機器は分光光度計が 139 試験室 (全体の 89 %)、次いで原子吸光分析装置が 131 試験室 (全体の 84 %) で使用されていた。これらのことから、主成分の品質管理で用いる粉砕、秤量、抽出、精製及び測定に係る機器が多くの試験室で使用されていることがうかがえた。

表6 分析機器の使用状況

	使用		借用可能		計	
	試験室数	割合 ^{a)}	試験室数	割合 ^{a)}	試験室数 ^{b)}	割合 ^{c)}
<粉砕>						
遠心型粉砕機	65	42	6	4	71	46
振動ミル型粉砕機	27	17	2	1	29	19
カッティングミル	41	26	3	2	44	28
その他の粉砕機	43	28	2	1	45	29
いずれかの粉砕機	128	82	2	7	130 ^{d)}	83
<天びん>						
天びん(最小表示0.1 mg)	132	85	1	1	133	85
天びん(最小表示1 mg)	68	44	4	3	72	46
その他の天びん(最小表示0.01 mg~0.1 g)	19	12	0	0	19	12
いずれかの天びん(最小表示1 mg以下)	151	97	5	3	151 ^{d)}	97
<抽出>						
回転振り混ぜ機	104	67	1	1	105	67
垂直往復振とう機	25	16	18	12	43	28
恒温回転振り混ぜ機	74	47	1	1	75	48
振とう恒温水槽	24	15	11	7	35	22
マグネチックスターラー	88	56	7	4	95	61
超音波発生器	33	21	10	6	43	28
マイクロ波分解装置	10	6	3	2	13	8
<精製>						
遠心分離器(3000 rpm程度)	44	28	15	10	59	38
高速遠心分離器(10000 rpm程度)	16	10	16	10	32	21
吸引ろ過装置(特注品)	27	17	2	1	29	19
吸引ろ過装置(桐山ロート)	27	17	5	3	32	21
吸引マニホールド	10	6	5	3	15	10
エバポレーター	16	10	20	13	36	23
ブロック式ケルダール分解装置	41	26	5	3	46	29
自動蒸留装置	55	35	6	4	61	39
<測定>						
分光光度計	139	89	1	1	140	90
炎光光度計(フレイム光度計)	56	36	5	3	61	39
原子吸光分析装置	131	84	5	3	136	87
連続流れ分析装置(フローインジェクション等)	16	10	7	4	23	15
イオンクロマトグラフ(IC)	23	15	9	6	32	21
高速液体クロマトグラフ(HPLC)	19	12	10	6	29	19
燃焼法全窒素測定装置	37	24	7	4	44	28

a) 使用している(又は借用可能と推測される)試験室数÷参加試験室数×100

b) 使用している,又は使用可能と推測される試験室の合計

c) 使用している,又は使用可能と推測される試験室の合計÷参加試験室数×100

d) いずれかの粉砕機(又は天びん)を使用している,又は使用可能と推測される試験室数

表6 続き

	使用		借用可能		計	
	試験室数	割合 ^{a)}	試験室数	割合 ^{a)}	試験室数 ^{b)}	割合 ^{c)}
<測定>						
ICP発光分光分析装置(ICP-OES)	23	15	6	4	29	19
高周波プラズマ質量分析装置(ICP-MS)	9	6	6	4	15	10
ガスクロマトグラフ(GC)	10	6	15	10	25	16
ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS)	9	6	11	7	20	13
高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)	3	2	7	4	10	6
高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS)	6	4	5	3	11	7
水分計	55	35	13	8	68	44
自動滴定装置	42	27	4	3	46	29
<純水>						
純水製造装置	125	80	3	2	128	82
超純水製造装置	36	23	12	8	48	31
<検鏡>						
実体顕微鏡	29	19	20	13	49	31
光学顕微鏡	24	15	18	12	42	27

6) 尿素性窒素の分析手順に係る調査

今年度の外部精度管理試験の尿素性窒素(以下、U-N)の分析手順について、アンケートを実施した。試験方法別の分析成績を表7に示す。平均値について、ウレアーゼ法とHPLC法及び吸光光度法の間で0.5%程度の差があり、ウレアーゼ法とHPLC法について平均値の差による検定を行ったところ、有意水準1%で差が認められた。

ウレアーゼ法は、ウレアーゼ処理した試料液の窒素(以下、「ウレアーゼ処理窒素」という。)からウレアーゼ未処理の試料液の窒素(以下、「ウレアーゼ未処理窒素」という。)及び空試験値を差し引いて算出する。肥料等試験法(2018)及びそれ以外で多く見られた手順を表8に示した。肥料等試験法(2018)以外の手順では、9試験室がウレアーゼ処理窒素はろ液を、ウレアーゼ未処理窒素は試料を直接採取して蒸留した値を用いており、U-Nの平均値は肥料等試験法(2018)の手順より0.5%程度低かった。これはりん酸塩、マグネシウム及びアンモニウムを含む試料が形成する、水に難溶性の物質が要因と考えられる。この物質は水に難溶のため、ろ液にはほとんど含まれない。ろ液を用いたウレアーゼ処理窒素には難溶性物質に由来する窒素はほとんど抽出されておらず、試料を直接蒸留して難溶性物質に由来する窒素が抽出されたウレアーゼ未処理窒素の値を差し引いたことで、U-Nが低値となったと推測された。また、別の9試験室は、ウレアーゼ処理窒素は懸濁液を蒸留、ウレアーゼ未処理窒素は試料を直接蒸留した値を用いた。これは肥料分析法(1992)⁸⁾のウレアーゼ未処理窒素を通気法又はホルムアルデヒド法で実施するところを、蒸留法に代えたものと思われた。今回の試料においては、U-Nの平均値は肥料等試験法(2018)の手順と大きな差は認められなかった。なお、肥料等試験法(2018)のウレアーゼ法の分析成績について、HPLC法と平均値の差による検定をしたところ、有意水準5%で差が認められた。このことについては、今後データを集積し、注視する必要があると考えられた。

ウレアーゼ法においては、ウレアーゼ処理窒素及びウレアーゼ未処理窒素で同じ試料液を用いること、また、尿素的分解を防ぐためにアルカリ剤は酸化マグネシウムを使うことに注意が必要である。

表7 尿素性窒素の各試験方法における分析成績

試験方法	試験室数	平均値(%)
ウレアーゼ法	35	6.25
高速液体クロマトグラフ法	8	6.78
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法	12	6.82

表8 ウレアーゼ法の分析手順による各成分の成績

	試験室数	ウレアーゼ処理窒素		ウレアーゼ未処理窒素		尿素性窒素平均値(%)
		試料液(測定方法)	平均値(%)	試料液(測定方法)	平均値(%)	
肥料等試験法(2018)	10	ろ液(蒸留法)	14.44	ろ液(蒸留法)	7.86	6.41
その他多く見られた手順	9	ろ液(蒸留法)	14.37	試料を直接蒸留	8.43	5.96
	9	懸濁液(蒸留法)	15.03	試料を直接蒸留	8.41	6.55

6. 総 括

2018年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料11成分に141試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に78試験室が参加した。各成分において各試験成績をロバスト法によるzスコアを用いて評価したところ、「満足(|z|≤2)」と評価された試験室の割合は82%～96%、「不満足(|z|≥3)」と評価された試験室の割合は0%～10%であった。複数の試験法による報告で8試験室以上が採用した方法間について平均値の差を検定したところ、アンモニア性窒素及び尿素性窒素において試験方法間で有意な差が認められた。このことについては、今後データを集積し、注視する必要があると考えられた。また、使用機器に係る調査では、主成分の品質管理で用いる粉碎、抽出、精製及び測定に係る機器が多く試験室で使用されていることがうかがえた。

肥料分析は熟練を要する実験操作が多く、機器の扱い等を含めて日々練度の向上に努める必要がある。更に危機管理の側面から、内部品質管理試験を取り入れて分析成績の管理を行うことで、一層試験室の信頼性は高まると考えられる。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、試料の準備・調製、均質性試験等多大なご協力を賜りました、太陽肥料株式会社鹿島工場及びいなほ化工株式会社富山工場の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2017, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>

- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043 : 2011, 「適合性評価—技能試験に対する一般要求事項」)
- 4) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65** (9), 2123~2144 (1993)
- 5) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2017)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2017.pdf>
- 7) 独立行政法人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/shikhenho_2018.pdf>
- 8) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 公益財団法人日本肥糧検定協会, 東京 (1992)

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2018

Madoka KATO¹, Masayuki YOSHIMOTO², Masahiro ECHI³, Takao YAMAOKA⁴,
Takafumi KAMIKAWA⁵, Erika HIRATA⁶, Yuji SHIRAI¹, Norio HIKICHI⁷

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center (Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2018, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), arsenic (As), cadmium (Cd), urea nitrogen (U-N) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slag fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 141 participants which received a ground compound fertilizer sample, 42~129 results were returned for each element. From the 78 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 59~75 results were returned for each element. Data analysis was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 82 %~96 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed. The mean and the median of all elements slightly differed from each other. Where more than 7 results were returned, no significant difference was observed between the different methods used except for 2 elements (A-N and U-N).

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **12**, 136~159, 2019)