

13 2020 年度 全国共通試料を用いた肥料の

外部精度管理試験成績の解析

秋元里乃¹, 義本将之², 平原稔夫³, 天野忠雄⁴,
井上直⁵, 小堀拓也⁶, 沼寄佳奈子¹, 引地典雄⁷

キーワード 外部精度管理, 液状複合肥料, 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, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾ の要求事項を参考にした分析結果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, 外部精度管理として他機関との分析結果の整合性確認及び外部機関による分析結果の信頼性保証が必須となっており, 試験所は技能試験に参加することで, 分析結果の信頼性保証に努めている.

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, 分析結果の妥当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⁾ による内部品質管理が日常的になりつつあり, 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分析結果の信頼性保証は不可欠である.

しかし, 肥料を基材とした技能試験を開催している第三者機関は現在国内外にないため, 各地域肥料品質保全協議会会員に対して実施していた共通試料による手合わせ分析を全国統一し, 2006 年度より肥料品質保全協議会等の試験所を中心に, 共通の試料を用いた共同試験により試験所間比較を行い, その結果を用いて外部精度管理を行っている. 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, 2020 年度は液状複合肥料及び鉍さいけい酸質肥料について試料調製をし, 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

液状複合肥料は, 試料 60 L を容器に入れ, 品質の安定を図るため約 2 ヶ月間保管した. その後, 試料をよく混合してろ過 (6 種ろ紙) し, ポリ容器に一定量ずつ採取し, 1 本当たり約 200 mL 入りの試料 250 本を調製して

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 (現) 農林水産省消費・安全局

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) 名古屋センター

⁷ 公益財団法人日本肥糧検定協会

配付まで常温保管した。

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 180 g 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
	3	9	7	5	7	3	8
区分番号	6	1	1	8	6	8	2
	2	5	8	3	9	4	5
	4	7	2	4	1	6	6

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、**2.1)**で調製した鉍さいけい酸質肥料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、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。液状複合肥料については **2.1)**調製工程により均質性が保たれていると考えられることから、均質性確認試験を実施しなかった。

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。2020 年度においては、液状複合肥料は 123 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 78 試験室が参加した。

3. 共同試験の試験項目及び試験方法

1) 試験項目

液状複合肥料については、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性苦土(W-MgO)、水溶性マンガン(W-MnO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、水溶性鉄(W-Fe)、水溶性銅(W-Cu)、水溶性亜鉛(W-Zn)及び水溶性モリブデン(W-Mo)の 12 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(2020)⁵⁾を次のとおり例示した。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) 窒素全量は、肥料等試験法 4.1.1.b(燃焼法)により定量。又は肥料等試験法 4.1.1.c(デバルダ合金ケルダール法)により定量。あるいは窒素全量を含有する原料を使用していないため、肥料等試験法 4.1.1.e(アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出)により、以下の(2)及び(3)で測定した結果から算出。

- (2) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料等試験法 4.1.2.a(蒸留法)により定量.
- (3) 硝酸性窒素(N-N)は、肥料等試験法 4.1.3.a (デバルダ合金-蒸留法)により定量. 又は肥料等試験法 4.1.3.c (フェノール硫酸法)により定量.
- (4) 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)により定量.
- (5) 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)により定量.
- (6) 水溶性苦土(W-MgO)は、肥料等試験法 4.6.4.a(フレイム原子吸光法)により定量.
- (7) 水溶性マンガン(W-MnO)は、肥料等試験法 4.7.3.a(フレイム原子吸光法)により定量.
- (8) 水溶性ほう素(W- B₂O₃)は、肥料等試験法 4.8.2.a.(アゾメチン H 法)により定量.
- (9) 水溶性鉄(W-Fe)は、肥料等試験法 4.13.1.a(フレイム原子吸光法)により定量.
- (10) 水溶性銅(W-Cu)は、肥料等試験法 4.10.2.a(フレイム原子吸光法)により定量.
- (11) 水溶性亜鉛(W-Zn)は、肥料等試験法 4.9.2.a(フレイム原子吸光法)により定量.
- (12) 水溶性モリブデン(W-Mo)は、肥料等試験法 4.14.1.a(チオシアン酸ナトリウム吸光光度法)により定量.
- (13) 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)により定量.
- (14) 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)により定量. 又は可溶性石灰(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.
- (15) 可溶性苦土(C-MgO)は、肥料等試験法 4.6.3.a(フレイム原子吸光法)により定量.

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)³⁾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.

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

- (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、 $CRSD_R$ の値の 2 倍まで許容している。この精度の目安は、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 点併行で分析した分析結果の総平均値 (\bar{x}) 及びその結果についての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⁴⁾の手順を参考に実施した. まず, 分析結果の等分散性を確認するため, 分析結果について 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, これらの分析結果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⁵⁾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)}
鉰さいけい酸質肥料	C-MgO	10	6.93	0.01	0.03	0.03	4	0.28	0.08

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(|z|≤2)」との評価を受けた試験室の割合は、液状複合肥料中の水溶性ほう素が93%と最も高く、液状複合肥料中の窒素全量が79%と最も低い割合を示した。また、「不満足(|z|≥3)」と評価を受けた試験室の割合は、液状複合肥料の硝酸性窒素が13%と最も高い結果であった。昨年度は、「満足」と評価された試験室の割合は昨年度が77%～98%、「不満足」と評価された試験室の割合は昨年度が2%～15%であったので、「満足」と評価を受けた試験室の割合は昨年度と同程度であり、また、作業工程が多く、不確かさが最も多くなると考えられる硝酸性窒素において「不満足」と評価を受けた試験室の割合も、昨年度よりも多くはなかったことから、全体としての分析技術のレベルは維持されていた。

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、外れ値の影響を受け、一部の試験項目でMeanとMedianの差が認められ、全体の標準偏差sは、NIQRと比較してほとんどが大きな値を示した。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。硝酸性窒素についてのみCRSD_Rを超えたが、肥料等試験法で精度として許容されている範囲内であった。その他の試験成分はいずれも、RSD_{rob}はCRSD_R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 (%)
(液状複合肥料)							
T-N	108	85	79	12	11	11	10
A-N	114	96	84	7	6	11	10
N-N	106	86	81	6	6	14	13
W-P ₂ O ₅	118	102	86	8	7	8	7
W-K ₂ O	118	96	81	9	8	13	11
W-MgO	114	97	85	5	4	12	11
W-MnO	106	90	85	5	5	11	10
W-B ₂ O ₃	94	87	93	5	5	2	2
W-Fe	72	61	85	3	4	8	11
W-Cu	78	67	86	8	10	3	4
W-Zn	79	67	85	6	8	6	8
W-Mo	47	40	85	2	4	5	11
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	56	46	82	7	13	3	5
AL	73	63	86	6	8	4	5
S-CaO	63	55	87	3	5	5	8
S-MgO	63	56	89	2	3	5	8
C-MgO	75	64	85	4	5	7	9

- 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 (%)

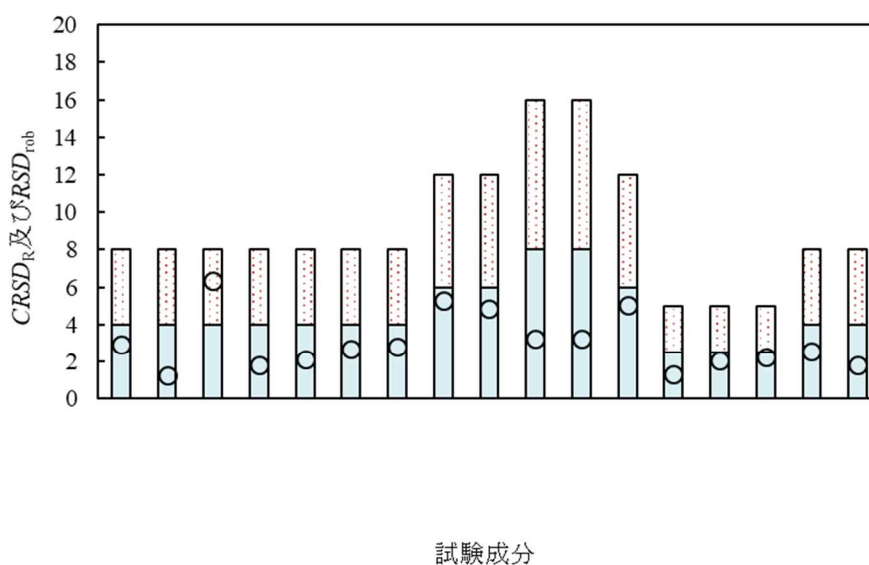


図1 各試験成績の $CRSD_R$ と RSD_{rob} の関係
 \square $2 \times CRSD-R$ \square $CRSD-R$ \circ $RSD-rob$

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	試験室数	Mean ^{a)} (%) ⁱ⁾	Median ^{b)} (%) ⁱ⁾	$U_{95\%}$ ^{c)} (%) ⁱ⁾	s ^{d)} (%) ⁱ⁾	$NIQR$ ^{e)} (%) ⁱ⁾	RSD_{rob} ^{f)} (%)	$CRSD_R$ ^{g)} (%)	$2 \times CRSD_R$ ^{h)} (%)
(液状複合肥料)									
T-N	108	4.57	4.57	0.03	0.31	0.13	2.9	4	8
A-N	114	2.40	2.41	0.006	0.08	0.03	1.2	4	8
N-N	106	2.20	2.20	0.03	0.33	0.14	6.3	4	8
W-P ₂ O ₅	118	2.82	2.82	0.01	0.09	0.05	1.8	4	8
W-K ₂ O	118	2.44	2.43	0.01	0.16	0.05	2.1	4	8
W-MgO	114	1.68	1.67	0.008	0.17	0.044	2.7	4	8
W-MnO	106	1.32	1.32	0.007	0.12	0.037	2.8	4	8
W-B ₂ O ₃	94	0.238	0.238	0.003	0.015	0.013	5.3	6	12
W-Fe	72	0.218	0.217	0.002	0.023	0.011	4.9	6	12
W-Cu	78	0.056	0.056	0.0004	0.0029	0.0018	3.3	8	16
W-Zn	79	0.059	0.059	0.0004	0.0064	0.0019	3.3	8	16
W-Mo	47	0.229	0.227	0.003	0.018	0.011	5.1	6	12
(鉱さいけい酸質肥料)									
S-SiO ₂	56	34.96	35.05	0.1	1.0	0.5	1.3	2.5	5
AL	73	52.41	52.07	0.3	2.7	1.1	2.1	2.5	5
S-CaO	63	42.72	42.54	0.2	1.4	1.0	2.2	2.5	5
S-MgO	63	6.99	6.75	0.04	1.84	0.17	2.6	4	8
C-MgO	75	6.76	6.75	0.03	0.36	0.12	1.8	4	8

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

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($NIQR$ /メディアンを%表示したもの)

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) 質量分率

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)} (%) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	2×CRSD _R ^{e)} (%)
(液状複合肥料)							
T-N	燃焼法	11	4.57	0.09	1.9	4	8
	デバルダ合金-ケルダール法	37	4.48	0.14	3.1	4	8
	デバルダ合金-蒸留法	32	4.58	0.07	1.5	4	8
	算出(AN+NNフェノール硫酸法)	16	4.66	0.04	0.8	4	8
A-N	蒸留法	112	2.41	0.03	1.2	4	8
N-N	フェノール硫酸法	29	2.24	0.06	2.8	4	8
	デバルダ合金-ケルダール法	19	2.11	0.06	3.0	4	8
	デバルダ合金-蒸留法	47	2.17	0.06	2.9	4	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	113	2.82	0.06	2.2	4	8
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	86	2.43	0.04	1.8	4	8
	フレイム光度法	24	2.41	0.04	1.8	4	8
W-MgO	フレイム原子吸光法	102	1.67	0.04	2.2	4	8
	ICP-OES法	10	1.70	0.02	1.4	4	8
W-MnO	フレイム原子吸光法	90	1.31	0.03	2.3	4	8
	ICP-OES法	13	1.33	0.02	1.7	4	8
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	79	0.24	0.01	5.3	6	12
	ICP-OES法	15	0.24	0.01	3.5	6	12
W-Fe	フレイム原子吸光法	57	0.22	0.01	5.0	6	12
	ICP-OES法	14	0.22	0.00	2.2	6	12
W-Cu	フレイム原子吸光法	65	0.06	0.00	3.1	8	16
	ICP-OES法	13	0.06	0.00	3.1	8	16
W-Zn	フレイム原子吸光法	66	0.06	0.00	2.8	8	16
	ICP-OES法	13	0.06	0.00	2.6	8	16
W-Mo	チオシアン酸ナトリウム吸光光度	29	0.23	0.01	3.5	6	12
	ICP-OES法	16	0.22	0.01	3.4	6	12
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	39	35.04	0.39	1.1	2.5	5
	過塩素酸法	15	35.22	0.48	1.4	2.5	5
AL	EDTA法	10	52.20	0.64	1.2	2.5	5
	フレイム原子吸光法	58	51.99	1.09	2.1	2.5	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	58	42.49	0.87	2.0	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	58	6.75	0.17	2.5	4	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	67	6.73	0.12	1.7	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) 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うち、同一試料・同様の抽出方法で異なる成分(液状複

合肥料中の $W-P_2O_5$ 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(液状複合肥料中の $W-K_2O$ と $W-MgO$ 等)の z スコアの関係を図 2-1~図 2-7 に示した.

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抽出方法又は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. 図示し比較したいずれにおいても系統的な偏りは認められず, 測定において単発的に偏りが生じている試験室があった. なお, 極端に外れたデータを表示すると, 大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため, 表示範囲を z スコア 20 以内としたが, それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった.

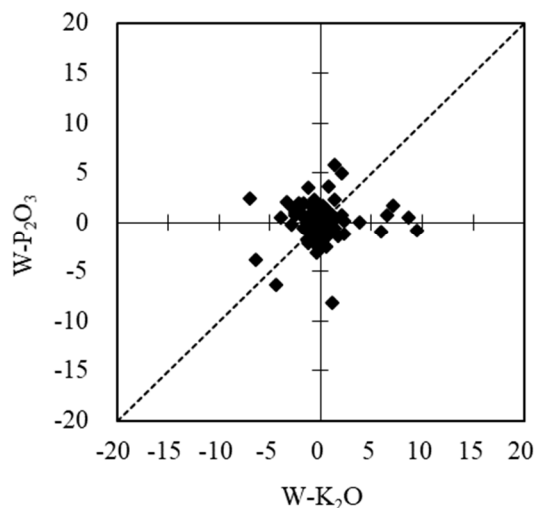


図2-1 液状複合肥料中の $W-K_2O$ — $W-P_2O_3$ の z スコアの関係

◆ 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)

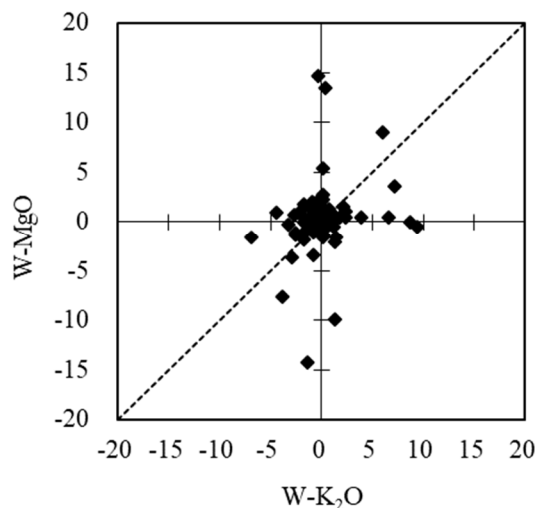


図2-2 液状複合肥料中の $W-K_2O$ — $W-MgO$ の z スコアの関係

◆ 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)

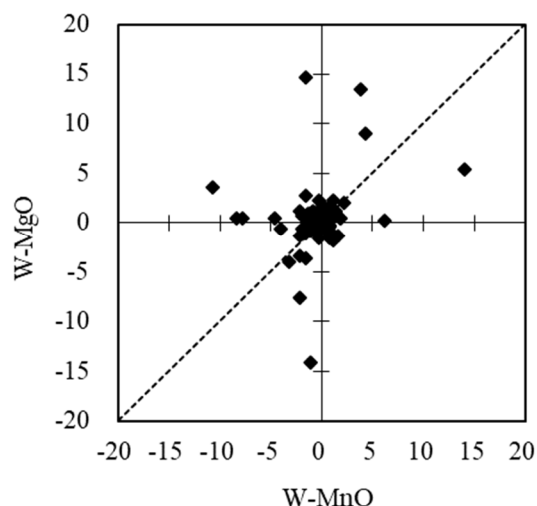


図2-3 液状複合肥料中の $W-MnO$ — $W-MgO$ の z スコアの関係

◆ 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)

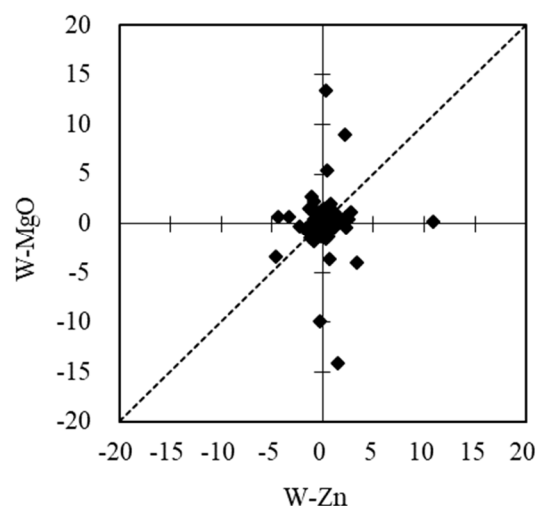


図2-4 液状複合肥料中の $W-Zn$ — $W-MgO$ の z スコアの関係

◆ 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)

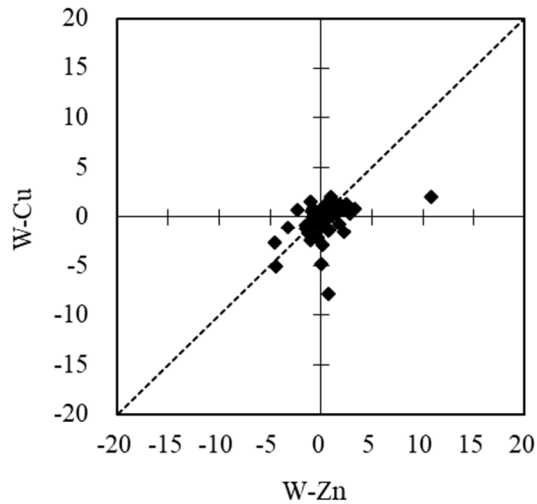


図2-5 液状複合肥料中のW-Zn－
W-Cuのzスコアの関係

◆ 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)

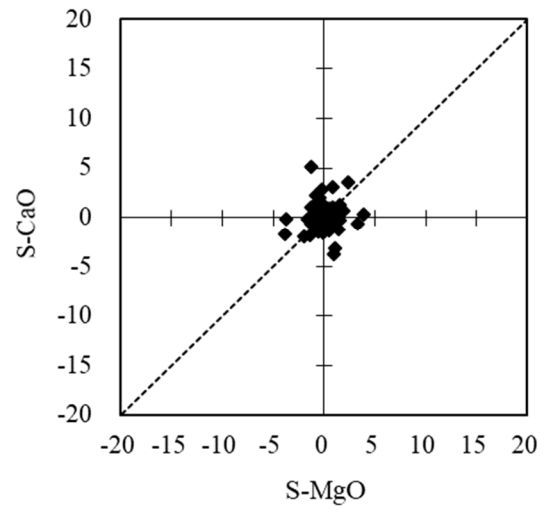


図2-6 鉍さいけい酸質肥料のS-MgO－
S-CaOのzスコアの関係

◆ 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)

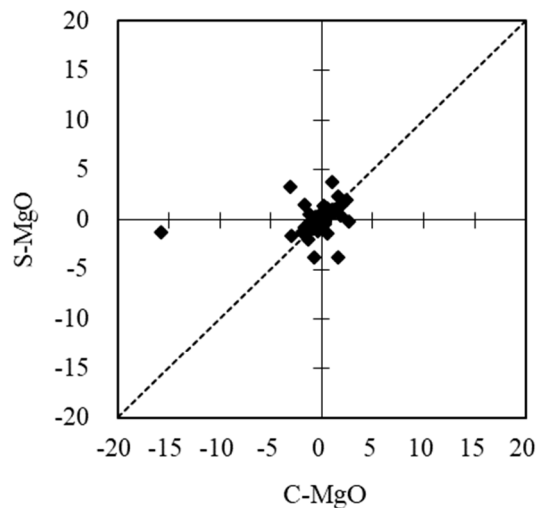


図2-7 鉍さいけい酸質肥料のC-MgO－
S-MgOのzスコアの関係

◆ 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) 液状複合肥料中の窒素全量(T-N)

今回使用した試料は有機質や尿素を含有しないため、アンモニア性窒素と硝酸性窒素を合わせて窒素全量となっている。108 試験室が参加し、11 試験室が燃焼法、37 試験室がデバルダ合金－ケルダール法、32 試験室がデバルダ合金－蒸留法、7 試験室が還元鉄－ケルダール法、2 試験室が還元鉄を使用し、1 試験室がサリチル酸－ケルダール法、1 試験室がケルテックを使用、そして17 試験室がアンモニア性窒素と硝酸性窒素をそれぞれ異なる試験法（1 試験室を除いてフェノール硫酸法）によつ

で測定した値を基にした算出であった。

燃焼法とデバルダ合金-ケルダール法及びデバルダ合金-蒸留法の分析成績の平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、いずれも有意水準 5% で有意な差は認められなかったが、デバルダ合金-ケルダール法とデバルダ合金-蒸留法の 2 方法間においては有意な差が認められた。また、算出による報告値と燃焼法、デバルダ合金-ケルダール法及びデバルダ合金-蒸留法について検定を行うと、いずれにおいても方法間に有意な差が認められた。全報告値より解析を行った結果、分析成績のメディアンは 4.57% (質量分率)、 $NIQR$ は 0.13% (質量分率)、平均値は 4.57% (質量分率) であった。85 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。

デバルダ合金-ケルダール法が、デバルダ合金-蒸留法に対して有意に低値となったのは、デバルダ合金-ケルダール法では最初の塩酸及び塩化スズによる還元が十分でないと、硫酸添加時に硝酸性窒素が硫酸と反応して二酸化窒素ガスが発生してロスとなる。また、液状肥料の場合には硫酸分解する際の突沸を防ぐために沸石を使用する必要がある。さらに、蒸留する際、強酸試料に強アルカリ液を添加するため、反応が早いにもかかわらず、発泡を避けるために冷却しながら、ゆっくり水酸化ナトリウムを添加する等、注意点が多い。作業に不慣れであるとロスを生じやすいため、今回のような結果となったと考えられた。

なお、硝酸性窒素を直接定量し、アンモニア性窒素と合算した報告値においては、後述の硝酸性窒素のとおり、精度の良い成績となった。

(2) 液状複合肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

114 試験室が参加し、112 試験室が蒸留法、1 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。報告された分析成績のメディアンは 2.41% (質量分率)、 $NIQR$ は 0.03% (質量分率)、平均値は 2.40% (質量分率) であった。96 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は全て蒸留法での実施だった。

今回は尿素及び有機物を含まなかったため、蒸留法時に加えるアルカリに水酸化ナトリウムを使用してもよい。水酸化ナトリウムを使用する場合は、反応が早いた

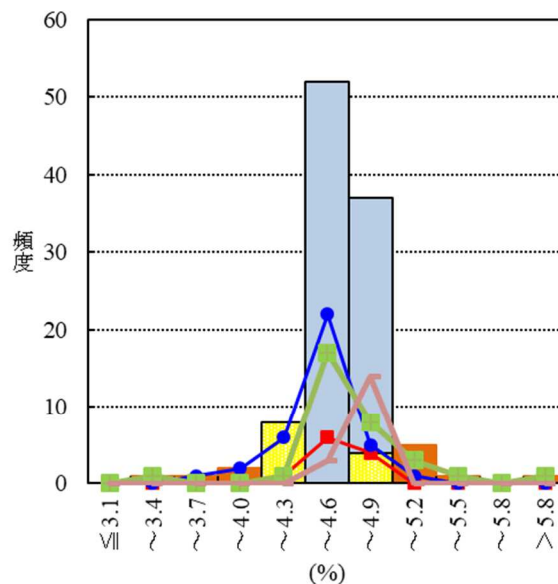


図3-1 液状複合肥料中の窒素全量の分析成績

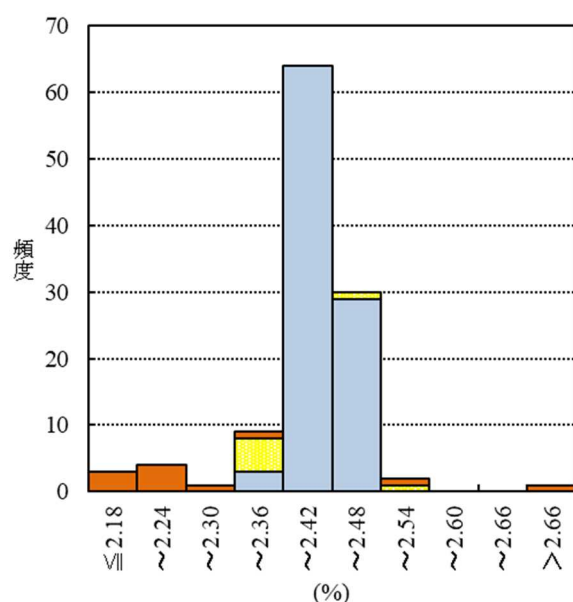


図3-2 液状複合肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

め、酸化マグネシウムを使用する場合よりも蒸留器への連結作業を素早く行う必要がある。酸化マグネシウムは試験室中の二酸化炭素を吸着していき、終点が不鮮明になることがあるので、酸化マグネシウムをばい焼(800℃, 2時間程度)させてから使用すると良い。

(3) 液状複合肥料中の硝酸性窒素(N-N)

硝酸性窒素はフェノール硫酸法またはイオンクロマトグラフ法では直接測定となるが、その他の分析法では窒素全量とアンモニア性窒素を測定し、その差から算出することとなる。106 試験室が参加し、29 試験室がフェノール硫酸法、2 試験室がイオンクロマトグラフ法により直接測定し、19 試験室がデバルダ合金-ケルダール法、47 試験室がデバルダ合金-蒸留法、6 試験室が燃焼法、2 試験室が還元鉄-蒸留法、1 試験室がサリチル酸ケルダール法を用い、アンモニア性窒素を差し引いて報告した。各試験方法間の分析成績の平均値の差による検定(t検定)を行ったところ、デバルダ合金-ケルダール法とフェノール硫酸法の2方法間において有意水準5%で有意な差が認められた。報告された分析成績のメディアンは2.20% (質量分率)、*NIQR*は0.14% (質量分率)、平均値は2.20% (質量分率)であった。86 試験室が「満足」であり、14 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室はデバルダ合金-蒸留法が7 試験室、デバルダ合金-ケルダール法が4 試験室、燃焼法が2 試験室、フェノール硫酸法が1 試験室だった。

前述の窒素全量において、デバルダ合金-ケルダール法が有意に低値であったことから、これを基に算出した硝酸性窒素においても有意に低値となっている。また、直接測定であるフェノール硫酸法と比べ、算出による報告値は2方法のばらつきを含むため、ロバスト相対標準偏差 *RSD_{rob}* が肥料等試験法で示している試験法の評価のための精度の目安である *CRSD_R* より大きく、デバルダ合金-ケルダール法では許容される *CRSD_R* の2倍を超える結果となった。

(4) 液状複合肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

118 試験室が参加し、113 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析成績のメディアンは2.82% (質量分率)、*NIQR*は0.05% (質量分率)、平均値は2.82% (質量分率)であった。102 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光

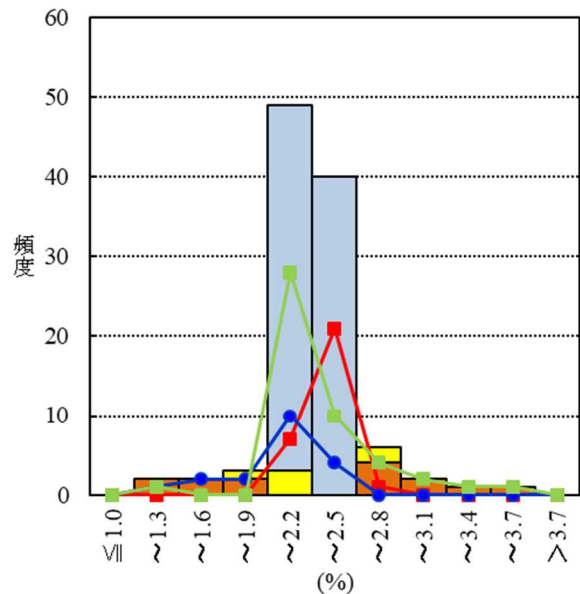


図3-3 液状複合肥料中の硝酸性窒素の分析成績

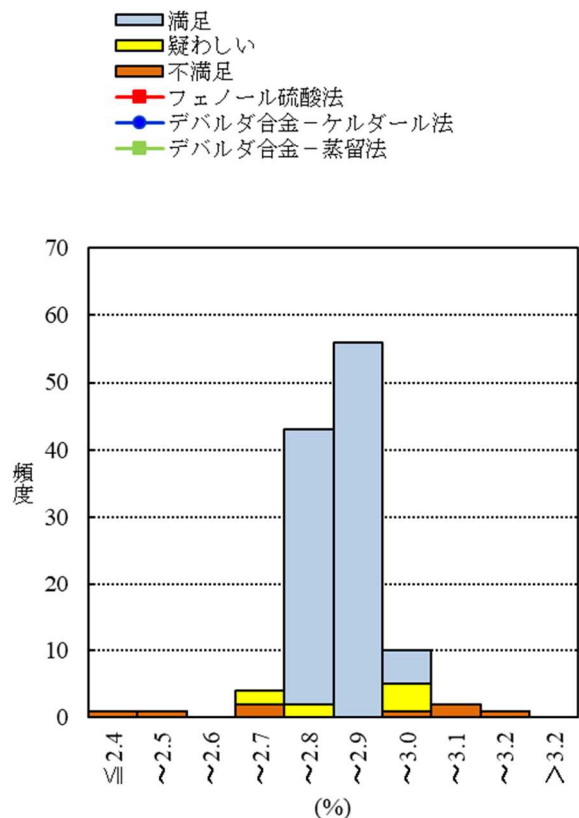


図3-4 液状複合肥料中の水溶性りん酸の分析成績

度法が7試験室, ICP-OES法が1試験室だった。

(5) 液状複合肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

118試験室が参加し, 86試験室がフレイム原子吸光法, 24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, 7試験室がICP-OES法を用いた。フレイム原子吸光法及びフレイム光度法について, 分析成績の平均値の差による検定(t検定)を行ったところ, 有意水準5%で有意な差は認められなかった。報告された分析成績のメディアンは2.43%(質量分率), NIQRは0.05%(質量分率), 平均値は2.44%(質量分率)であった。86試験室が「満足」であり, 13試験室が「不満足」な結果であった。NIQRが十分に小さいため, 「不満足」な試験結果が多くみられる結果となった。

原子吸光法等, 検量線法での測定では直線性に留意し, 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し直すことが望ましい。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といふ。

(6) 液状複合肥料中の水溶性苦土(W-MgO)

114試験室が参加し, 102試験室はフレイム原子吸光法, 10試験室がICP-OES法, 2試験室がEDTA法を用いた。報告された分析成績のメディアンは1.67%(質量分率), NIQRは0.04%(質量分率), 平均値は1.68%(質量分率)であった。97試験室が「満足」であり, 12試験室が「不満足」な結果であった。この「不満足」な試験結果を棄却した後, 2方法について平均値の差による検定(t検定)を行ったところ, 有意水準5%で有意な差は認められなかった。

「不満足」な結果となった試験室は9試験室がフレイム原子吸光法で, 2試験室はICP-OES法, 1試験室はEDTA法であった。フレイム原子吸光法の報告値が低値側に偏っていたため, 棄却を行わないと平均値に有意な差が認められた。

苦土についてのフレイム原子吸光法は, 機器によっては感度が高いために検量線濃度を変更する, または試料液を希釈する等の対応が求められる。検量線を2次曲線とすると, 測定濃度によっては大きな誤差を生じるので注意が必要である。

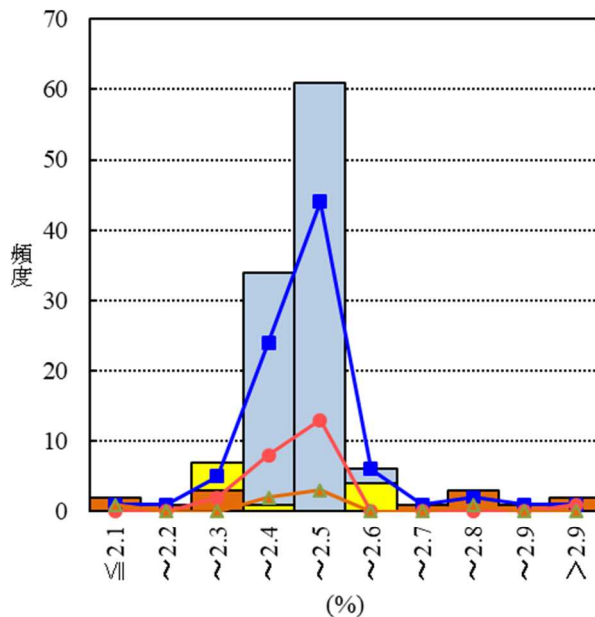


図3-5 液状複合肥料中の水溶性加里の分析成績

満足 (blue bar), 不満足 (orange bar), 疑わしい (yellow bar), フレイム原子吸光法 (blue square), フレイム光度法 (red circle), ICP-OES (orange triangle)

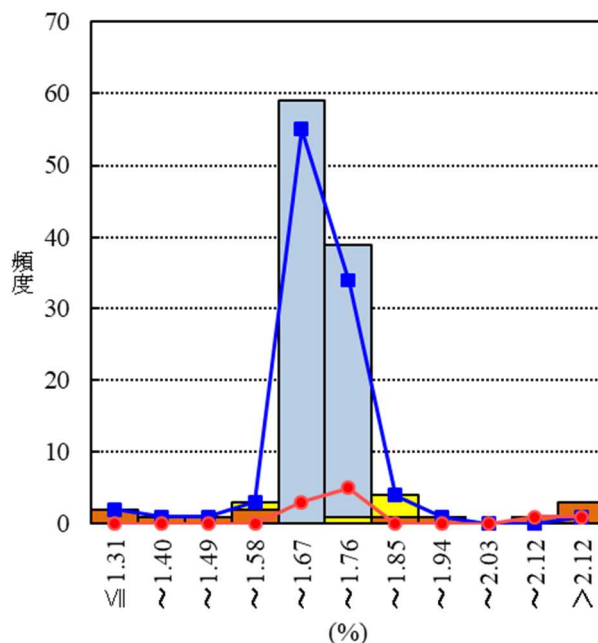


図3-6 液状複合肥料中の水溶性苦土の分析成績

満足 (blue bar), 不満足 (orange bar), 疑わしい (yellow bar), フレイム原子吸光法 (blue square), ICP-OES (red circle)

(7) 液状複合肥料中の水溶性マンガン(W-MnO)

106 試験室が参加し、90 試験室がフレイム原子吸光法、13 試験室が ICP-OES 法、2 試験室が過よ素酸カリウム法、1 試験室がフレイム光度法を用いた。フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法について、分析成績の平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、「不満足」な結果を除外しても有意水準 5 % で有意な差が認められたが、平均の差はわずかに 0.03 % (質量分率) であった。報告された分析成績のメディアンは 1.32 % (質量分率)、 $NIQR$ は 0.04 % (質量分率)、平均値は 1.32 % (質量分率) であった。90 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は、9 試験室がフレイム原子吸光法で、2 試験室は ICP-OES 法であった。

ICP-OES 法は測定元素の性質、測定条件及び機器差が結果に大きく影響する。フレイム原子吸光法と ICP-OES 法に有意差が見られたが、全体に占める ICP-OES 法の試験室数は少ないため、差があると断定するのは尚早と思われる。

(8) 液状複合肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

94 試験室が参加し、79 試験室がアゾメチン H 法、15 試験室が ICP-OES 法を用いた。アゾメチン H 法により試験した試験室中、42 試験室が補正を行い、37 試験室が補正を行わなかった。分析成績の平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、分析方法間、補正の有無いずれにおいても有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。報告された分析成績のメディアンは 0.238 % (質量分率)、 $NIQR$ は 0.013 % (質量分率)、平均値は 0.238 % (質量分率) であった。87 試験室が「満足」であり、2 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の試験室はアゾメチン H 法によるものであった。今回の試料は透明だったため、補正の有無の影響は現れなかった。

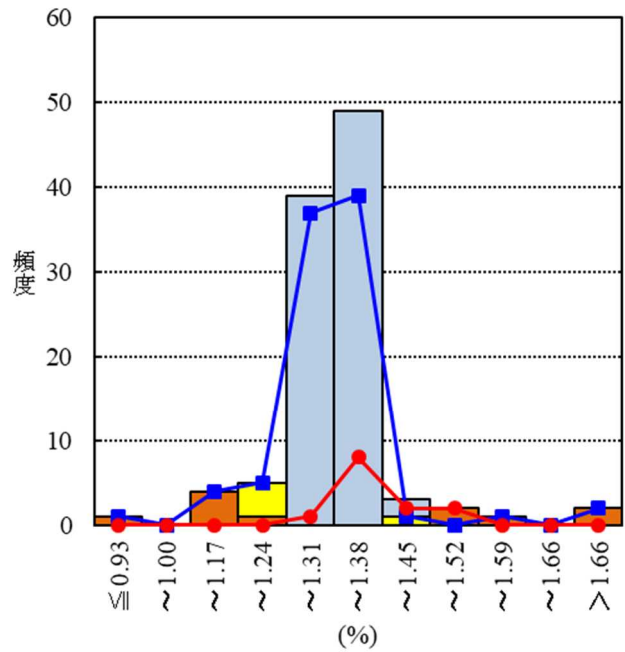


図3-7 液状複合肥料中の水溶性マンガンの分析成績

満足 不満足 疑わしい フレイム原子吸光法 ICP-OES

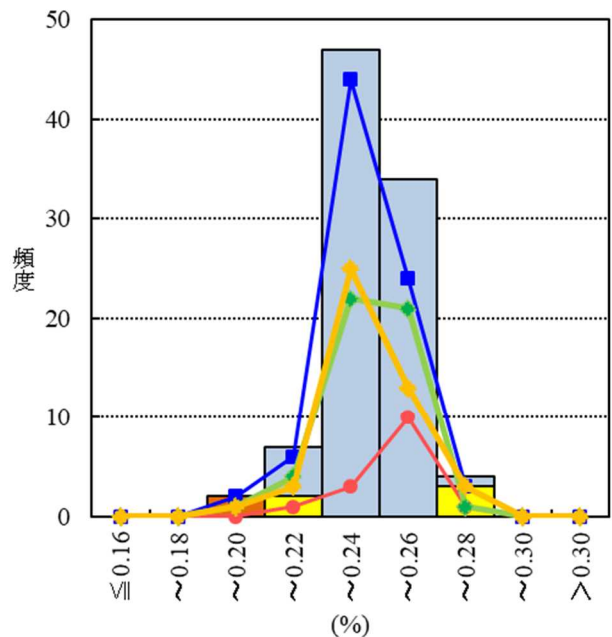


図3-8 液状複合肥料中の水溶性ほう素の分析成績

満足 不満足 疑わしい アゾメチンH法 ICP-OES 補正あり 補正なし

(9) 液状複合肥料中の水溶性鉄(W-Fe)

72 試験室が参加し, 57 試験室がフレイム原子吸光法, 14 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がフェナントロリン法を用いた. フレイム原子吸光法と ICP-OES 法について平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, 有意水準 5 % で有意な差は認められなかった. 報告された分析成績のメディアンは 0.217 % (質量分率), $NIQR$ は 0.011% (質量分率), 平均値は 0.218 % (質量分率) であった. 61 試験室が「満足」であり, 8 試験室が「不満足」であった. 「不満足」な結果となった試験室は, 7 試験室がフレイム原子吸光法で, 1 試験室はフェナントロリン法であった.

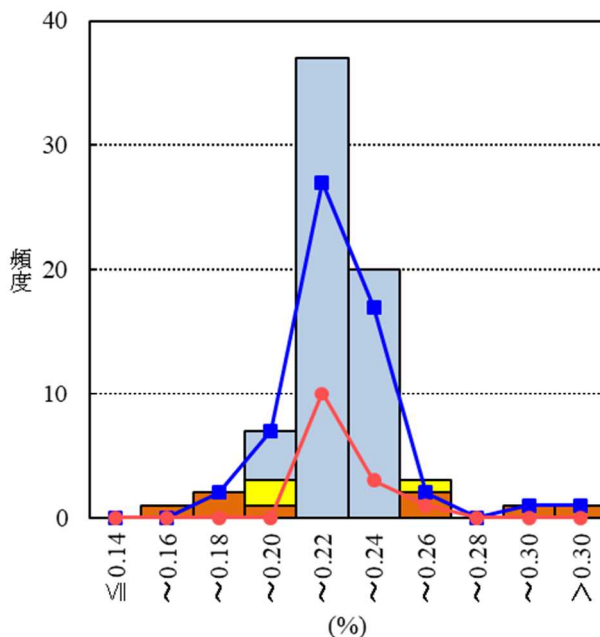


図3-9 液状複合肥料中の水溶性鉄の分析成績

満足 不満足 疑わしい
 フレイム原子吸光法 ICP-OES法

(10) 液状複合肥料中の水溶性銅(W-Cu)

78 試験室が参加し, 65 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 2 方法について平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, 有意水準 5 % で有意差は認められなかった. 報告された分析成績のメディアンは 0.056 % (質量分率), $NIQR$ は 0.002 % (質量分率), 平均値は 0.056 % (質量分率) であった. 67 試験室が「満足」であり, 3 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の試験室はフレイム原子吸光法が 2 試験室で, ICP-OES 法が 1 試験室であった.

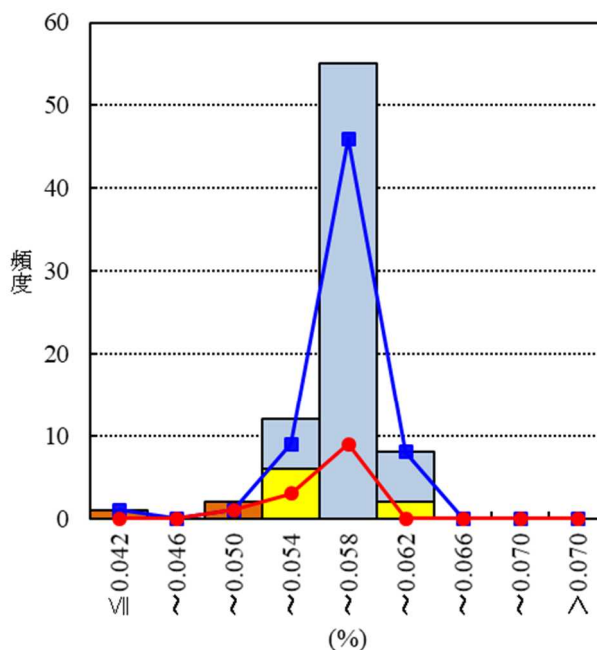


図3-10 液状複合肥料中の水溶性銅の分析成績

満足 不満足 疑わしい
 フレイム原子吸光法 ICP-OES法

「不満足」となった試験室のうち極端な低値・高値となった試験室は標準液, 希釈倍率等に留意願いたい.

(11) 液状複合肥料中の水溶性亜鉛(W-Zn)

79 試験室が参加し, 66 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 2 方法について平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, 有意水準 5 % で有意差は認められなかった. 報告された分析成績のメディアンは 0.059 % (質量分率), $NIQR$ は 0.002 % (質量分率), 平均値は 0.059 % (質量分率)

であった。67 試験室が「満足」であり、6 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」となった試験室は、5 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

「不満足」となった試験室は、水溶性銅を同様に標準液、希釈倍率等に留意願いたい。

(12) 液状複合肥料中の水溶性モリブデン(W-Mo)

47 試験室が参加し、29 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法、16 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が ICP-MS 法、1 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。チオシアン酸ナトリウム吸光光度法と ICP-OES 法について、平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意差は認められなかった。報告された分析成績のメディアンは 0.227 % (質量分率)、 $NIQR$ は 0.011 % (質量分率)、平均値は 0.229 % (質量分率) であった。40 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」となった試験室は、2 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法、2 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が ICP-MS 法であった。

モリブデンの測定は、例年の重金属と同程度の参加試験室数であり、普段あまり実施していない試験室が多いようであった。チオシアン酸ナトリウム吸光光度法は試薬を順番に添加していただくだけであるが、各試薬濃度が高いため混濁が生じやすく、添加するたびに十分混和する必要がある。また、ブランクにおいても先に他の試料液と同程度の水をフラスコに添加してから発色作業に供試しないと、混濁が生じやすい。

「鉄の赤色が消失」は一瞬で起こり、測定まで時間を置く必要性はないが、混濁が生じた場合には 1 時間放置後に、遠心分離してから測定する。遠心の条件はりん酸の試験法と同様に回転数 1700 g (3000 rpm)、5 分程度かけると良い(試験法において遠心条件が未記載)。

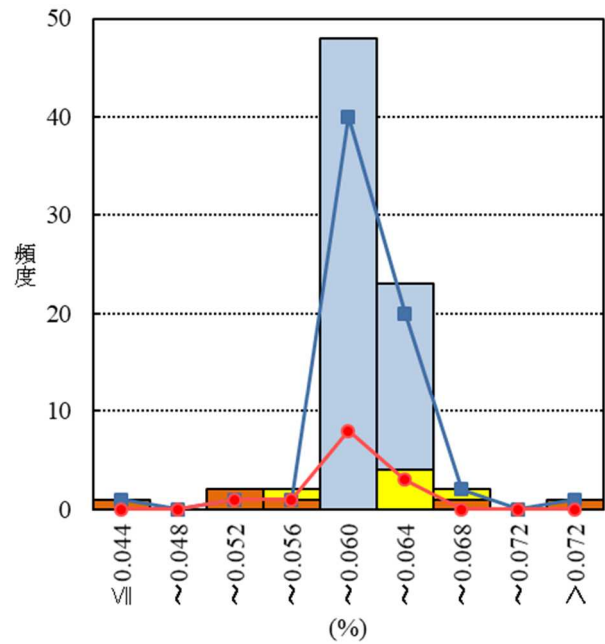


図3-11 液状複合肥料中の水溶性亜鉛の分析成績

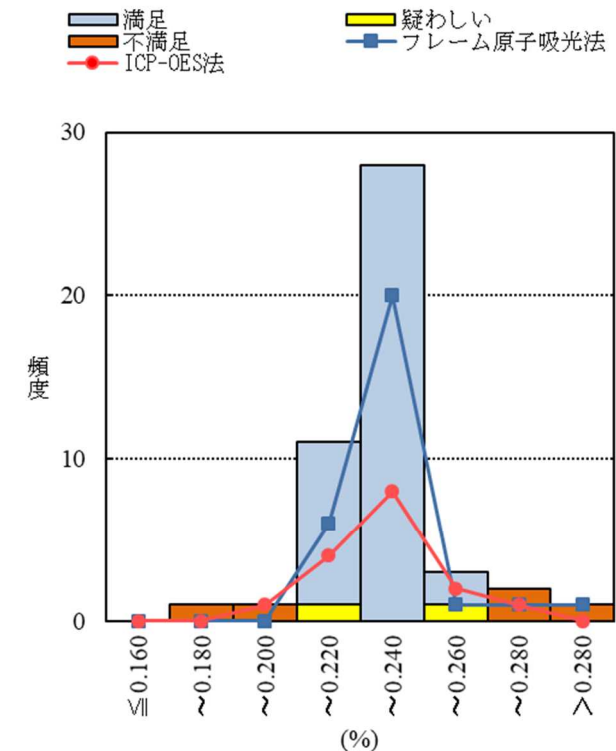


図3-12 液状複合肥料中の水溶性モリブデンの分析成績

(13) 鉬さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

56 試験室が参加し、39 試験室がふっ化カリウム法、15 試験室が過塩素酸法、2 試験室が ICP-OES 法を用いた。ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による分析成績について平均値の差による検定(*t*-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。報告された分析成績のメディアンは 35.05% (質量分率)、*NIQR* は 0.45% (質量分率)、平均値は 34.96% (質量分率)であった。46 試験室は「満足」であり、3 試験室が「不満足」であった。「不満足」となった試験室のうち、極端に過大または過小であったものはふっ化カリウム法によるものであった。

ふっ化カリウム法で低値となった試験室は、結晶をろ過する際の結晶の流出に注意し、ろ紙くず液を使用する等の対策をし、十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄すると良い。高値となった試験室は滴定操作の見直しをお願いしたい。

自動滴定装置を使用する際は、pH の変異点設定を 8.5 前後とすると良い。手動滴定でも同様だが、過去の手合わせ共通試料等の管理試料と一緒に測定し、設定・色味等にずれが生じていないか確認を行うことが、「不満足」な結果回避に有効である

(14) 鉬さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

73 試験室が参加し、10 試験室が EDTA 法、58 試験室がフレイム原子吸光法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。EDTA 法及びフレイム原子吸光法による分析成績について平均値の差による検定(*t*-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。報告された分析成績のメディアンは 52.07% (質量分率)、*NIQR* は 1.07% (質量分率)、平均値は 52.41% (質量分率)であった。63 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。

アルカリ分の分析成績の報告に際して、可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析成績について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 63 試験室から報告があり、58 試験室がフレイム原子吸光法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。可溶性石灰について報告された分析成績のメディアンは 42.54% (質量分率)、*NIQR* は 0.95% (質量分率)、平均値は 42.72% (質量分率)であった。55 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。可溶性苦土について報告された分析成績のメディアンは 6.75% (質量分率)、*NIQR* は 0.17% (質量分率)、平均値は 6.99% (質量分率)であった。56 試験室は「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。アルカ

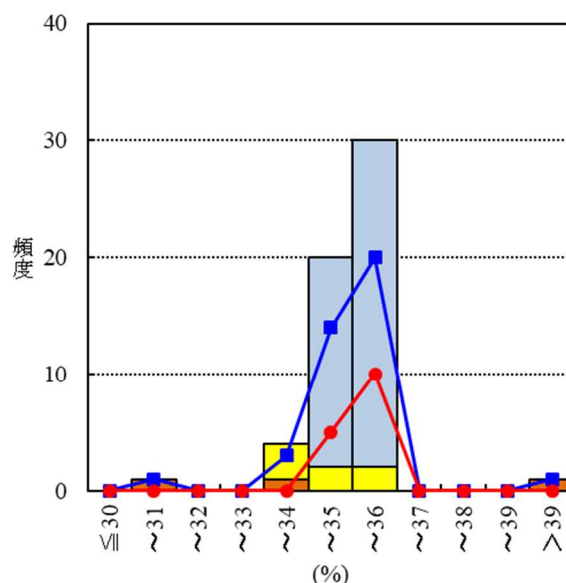


図3-13 鉬さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

■ 満足
■ 不満足
● 過塩素酸法
■ 疑わしい
■ ふっ化カリウム法

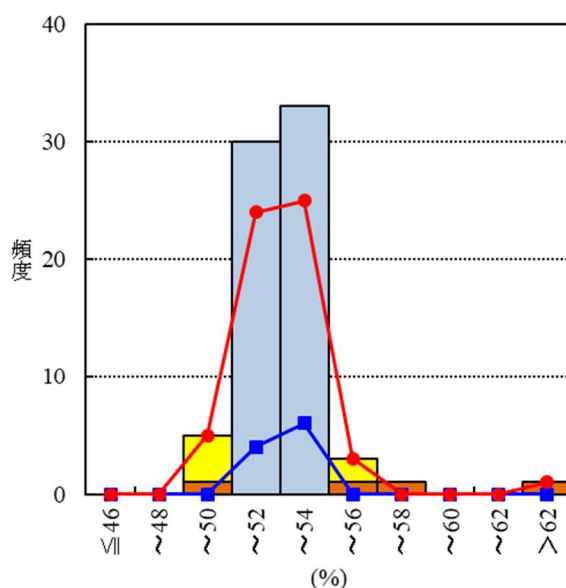


図3-14 鉬さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

■ 満足
■ 不満足
● フレイム原子吸光法
■ 疑わしい
■ EDTA法

リ分の試験結果として「不満足」だった試験室は3試験室がフレイム原子吸光法で、1試験室が ICP-OES 法であった。

今回、極端に外れる報告が見られたので、試料液の希釈、標準液の調製、干渉抑制剤の添加の有無、データの確認等について、作業の見直しが必要である。

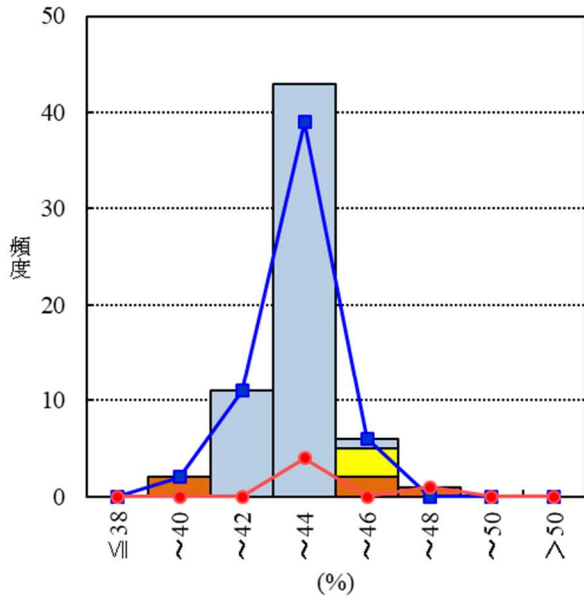


図3-15 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

満足 不満足 疑わしい
フレイム原子吸光法 ICP-OES法

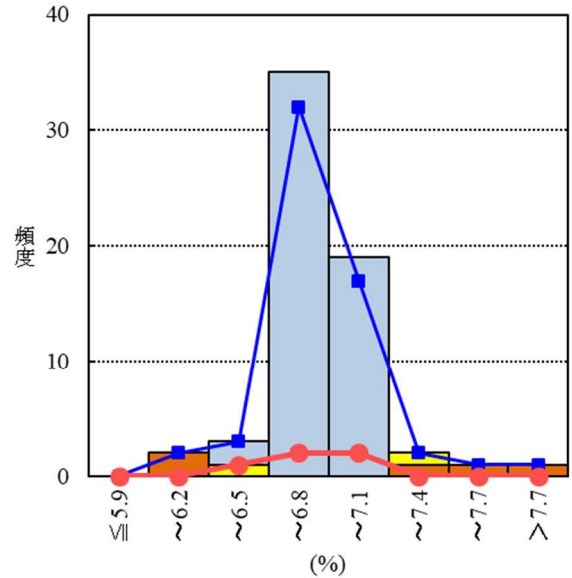


図3-16 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

満足 不満足 疑わしい
フレイム原子吸光法 ICP-OES法

(15) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)
75 試験室が参加し、67 試験室がフレイム原子吸光法、5 試験室が ICP-OES 法、3 試験室が EDTA 法を用いた。報告された分析成績のメディアンは 6.75 % (質量分率)、NIQR は 0.12 % (質量分率)、平均値は 6.76 % (質量分率)であった。64 試験室は「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、5 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が EDTA 法であった。

こちらも可溶性苦土と同様に外れる報告値があり、フレイム原子吸光法における注意点は可溶性苦土と同じである。EDTA 法における注意点は可溶性けい酸と同様に、過去の手合わせ試料等の管理試料と一緒に測定し、設定・色味等にずれが生じていないか確認を行うと良い。

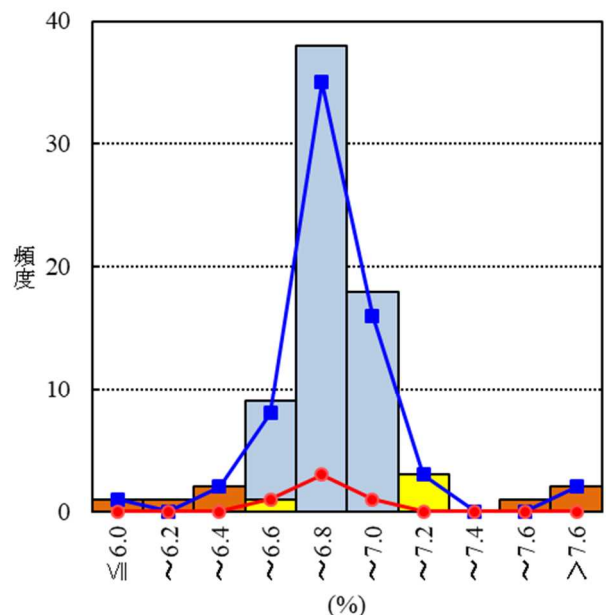


図3-17 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

満足 不満足 疑わしい
フレイム原子吸光法 ICP-OES法

5) 分析法の比較

昨年度、分析法ごとの統計解析結果の要望があったことから、8 試験室以上が採用した分析法ごとのメディアン、メディアン⁵⁾の信頼区間等について、表 7 に取りまとめた。

ほとんどの成分において、分析法間で大きくメディアン及びその信頼区間は変わらなかったが、**4) (1)** で述べたように、窒素全量においては分析法間で偏りがあることから、分析法の選択により得られる分析値に 0.2 % の差が生じる可能性が示唆された。窒素において保証成分量 10 % 以下である場合の分析検査成績に適用される許容差⁶⁾である 0.4 % であることから、今後留意すべき問題と思われた。特に、作業に不慣れな分析法を実施する場合、管理試料または認証標準物質を使用し、分析結果の妥当性を確認することが必要となる。

肥料成分は多岐にわたるため、FAMIC で調製している肥料認証標準物質により全ての成分を網羅することは困難な状況であることから、今回使用した共同試験用試料の残量を分析実施時の内部品質管理用試料として活用することが望ましい。

表7 各試験方法の統計解析結果 (n₃ を除く)

分析成分	分析方法	参加試験室数	分析方法採用試験室内訳	n ₃ を除く試験室数	平均値 (%) ^{a)}	メディアン (%) ^{a)}	メディアンの95%信頼区間	NIQR (%) ^{a)}	RSD _{rob} ^{b)} (%)
(液状複合肥料)									
窒素全量	1: 燃焼法	108		11	4.56	4.57	4.52 ~ 4.62	0.09	1.9
	2: デバルダ合金-ケルダール法			37	4.46	4.48	4.43 ~ 4.53	0.14	3.1
	3: デバルダ合金-蒸留法			32	4.59	4.58	4.55 ~ 4.61	0.07	1.5
	5: 算出 (AN+NNフェノール硫酸法)			16	4.67	4.66	4.64 ~ 4.68	0.04	0.8
アンモニア性窒素	1: 蒸留法	114		112	2.41	2.41	2.40 ~ 2.42	0.03	1.2
硝酸性窒素	1: フェノール硫酸法	106		29	2.24	2.24	2.21 ~ 2.26	0.06	2.8
	2: デバルダ合金-ケルダール法			19	2.10	2.11	2.08 ~ 2.14	0.06	3.0
	3: デバルダ合金-蒸留法			47	2.18	2.17	2.15 ~ 2.19	0.06	2.9
水溶性りん酸	1: バナドモリブデン酸アンモニウム法	118		113	2.82	2.82	2.81 ~ 2.83	0.06	2.2
水溶性加里	1: フレーム原子吸光法	118		86	2.42	2.43	2.42 ~ 2.44	0.04	1.8
	2: フレーム光度法			24	2.42	2.41	2.39 ~ 2.43	0.04	1.8
水溶性苦土	1: フレーム原子吸光法	114		102	1.67	1.67	1.66 ~ 1.68	0.04	2.2
	2: ICP-OES法			10	1.69	1.70	1.68 ~ 1.72	0.02	1.4
水溶性マンガン	1: フレーム原子吸光法	106		90	1.31	1.31	1.30 ~ 1.32	0.03	2.3
	2: ICP-OES法			13	1.34	1.33	1.32 ~ 1.34	0.02	1.7
水溶性ほう素	1: アズメチンH法	94		79	0.238	0.237	0.234 ~ 0.240	0.013	5.3
	2: ICP-OES法			15	0.245	0.244	0.240 ~ 0.248	0.009	3.5
水溶性鉄	1: フレーム原子吸光法	72		57	0.216	0.217	0.214 ~ 0.220	0.011	5.0
	2: ICP-OES法			14	0.219	0.217	0.214 ~ 0.219	0.005	2.2
水溶性銅	1: フレーム原子吸光法	78		65	0.056	0.056	0.056 ~ 0.057	0.002	3.1
	2: ICP-OES法			13	0.055	0.056	0.055 ~ 0.057	0.002	3.1
水溶性亜鉛	1: フレーム原子吸光法	79		66	0.059	0.059	0.059 ~ 0.060	0.002	2.8
	2: ICP-OES法			13	0.059	0.059	0.058 ~ 0.060	0.002	2.6
水溶性モリブデン	1: チオシアン酸ナトリウム吸光光度	47		29	0.229	0.230	0.227 ~ 0.233	0.008	3.5
	2: ICP-OES法			16	0.227	0.224	0.220 ~ 0.228	0.008	3.4
(鉱さいけい酸質肥料)									
可溶性けい酸	1: ふっ化カリウム法	56		39	34.9	35.0	34.9 ~ 35.2	0.39	1.1
	2: 過塩素酸法			15	35.2	35.2	35.0 ~ 35.5	0.48	1.4
アルカリ分	1: EDTA法	73		10	52.2	52.2	51.8 ~ 52.6	0.64	1.2
	2: フレーム原子吸光法			58	52.0	52.0	51.7 ~ 52.3	1.09	2.1
く溶性苦土	1: フレーム原子吸光法	75		67	6.75	6.73	6.70 ~ 6.76	0.12	1.7

a) 質量分率

b) RSD_{rob}はNIQR/メディアンを%表示したもの (ロバスト法による相対標準偏差)

6) 肥料等試験法の公定法化に係るアンケート調査

肥料法改正にともない告示改正⁷⁾が行われ、2020年4月1日から肥料等試験法が肥料の公定規格への適合を判断するための試験法として定められた。このことから、参加いただいた品質保全協議会会員及び都道府県分析室に対して、肥料等試験法にかかるアンケート(2020年8月23日回収)を行った。アンケート項目については、告示で定められる肥料の分析法が肥料分析法から肥料等試験法に変わったことにより現在各試験室において生じている問題、また肥料等試験法についての要望等を伺った。

各試験室より挙げられた内容については以下のとおりであり、マイノリティな分析法が肥料等試験法に収載されていないことが最も問題となっていることがうかがわれた。肥料等試験法を分析関係機関において共有していく必要があるため、今後の肥料等試験法の改正にあたっては、本省から示された手順により作業を行うこととしている。FAMIC以外の試験室が提案した試験の取扱い、妥当性確認の実施方法の検討などにより、肥料等試験法の整備が進んでいくことが望まれている。

<アンケート概要>

- (1) 肥料分析法から肥料等試験法に変わったことにより生じている問題
 - 地域的な理由により室温が維持できない
 - 分析法により結果に差違がある場合、どちらを採用すべきか分からない
 - 高濃度試料の測定時、希釈誤差が大きい
 - Ti分析法がICPのみでは、対応ができない
 - HPLC測定が増えているが、所有していないため対応できない
 - 原子吸光を所有していないが、滴定法がなくなり対応ができない
- (2) 肥料等試験法への要望
 - 迅速で安価な試験法や簡易分析法の開発
 - 例) アンモニア性窒素や硝酸性窒素にイオンクロマトグラフ法を追加
 - 肥料分析法に記載されていた試験法の追加
 - 例) EDTA法(高濃度試料分析のため)
チタンの過酸化水素法や原子吸光法
 - 既存の試験法についての改良
 - 例) 対象肥料の適用拡大
水平往復振とうの追加
灰化-王水分解の分解不足について検討
フェノール硫酸法での不足硫酸銀を添加できるような記載へ改良
可溶性りん酸、モリブデン、尿素性窒素等、工程が複雑な分析方法の簡素化
 - 新たなカテゴリーの追加
 - 例) 過酷試験
- (3) その他の要望
 - 肥料等試験法の最新版への変更点の明確化
 - 改定時のメール連絡
 - 肥料等試験法の詳解(冊子)出版
 - 肥料等試験法の相談窓口の開設

6. まとめ

2020年度外部精度管理のための共同試験は、液状複合肥料12成分に123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($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は79%~93%、「不満足($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は2%~13%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、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定(t -検定)を行ったところ、それぞれの平均値に有意水準5%で差が認められたのは、窒素全量におけるデバルダ合金-ケルダール法とデバルダ合金-蒸留法の間、算出による結果とその他の各方法間において、また、硝酸性窒素におけるデバルダ合金-ケルダール法とフェノール硫酸法の間であった。デバルダ合金-ケルダール法は分析上の注意ポイントが多く、試験法の記載だけでは分かりにくい部分があり、熟練者と初心者で大きな差が生じていた。

分析法ごとの統計解析結果より、複数の分析結果から算出する成分においては、2つの分析法から得られた分析値から算出により分析結果を得る分析法の場合、メディアンに0.2%程度の差が生じ、そのような場合の管理試料(または認証標準物質)の使用が必須だと考えられた。適切な認証標準物質が無い場合、このような外部精度管理試験の残試料を管理試料として活用することが有益である。今後の当外部精度管理試験に用いる試料の選択時には、認証標準物質で認証されている成分と肥料分析試験室において要望がある成分を十分に考慮することが必要である。

また、2020年度はICP-OESを用いた報告数が2019年度と比して倍増したため、各成分の分析において、原子吸光分析装置とICP-OESを用いた結果において平均値の差による検定(t -検定)を行ったところ、不満足であった報告値を棄却しても水溶性マンガンで有意水準5%で差が認められたが、他の成分(水溶性苦土、水溶性鉄、水溶性銅、水溶性亜鉛)において、有意差は認められなかった。依然ICP-OESを用いての報告数が原子吸光分析装置を用いた報告数と比して少ないことから、今後のICP-OESを用いた試験室による報告が増えることによる傾向把握が期待された。

告示改正により肥料等試験法が肥料の公定規格への適合を判断するための試験法として定められたことをうけ、各試験室から肥料等試験法についての意見・要望等を伺ったところ、分析法の追加や改良等の他、行政的な要望も多く挙げられた。今後もこのような共同試験を活用し、分析試験室の要望を的確に取り入れていくことが必須と考えられた。

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、ジェイカムアグリ株式会社水俣工場及び産業振興株式会社名古屋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, 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)
- 5) 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 (2020)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2020.pdf>
- 6) 農林水産省消費・安全局:分析検査成績に適用する許容差の見直しについて
<https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/kyoyosa.html>
- 7) 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, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1010 号(2021)

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2020

AKIMOTO Satono¹, YOSHIMOTO Masayuki², HIRABARA Toshio³, AMANO Tadao⁴,
INOUE Tadashi⁵, KOBORI Takuya⁶, NUMAZAKI Kanako¹ and HIKICHI Norio⁷

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

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center (Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2020, using reference materials of liquid fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing”. Total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble magnesia (W-MgO), water-soluble manganese (W-MnO), water-soluble boron (W-B₂O₃), water-soluble iron (W-Fe), water-soluble copper (W-Cu), water-soluble zinc (W-Zn), water-soluble molybdenum (W-Mo), were analyzed using a liquid 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 123 participants which received a liquid fertilizer sample, 47-118 results were returned for each element. From the 78 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 56-75 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 79 %-93 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

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

(Research Report of Fertilizer, **14**, 162-185, 2021)