

本認証標準物質の使い方

「肥料の品質の確保等に関する法律」では、肥料の品質を確保するため、肥料の生産・販売にあたって成分含有量や原材料等、消費者が品質を判別するために必要な情報を保証票に記載することを義務付けている。保証票に記載すべき成分含有量は有姿濃度で記載することになっていることから本標準物質の認証値は有姿濃度としている。ここでは、本標準物質の乾物換算値等を参考情報として表 1 に示す。

なお、本標準物質の使用時に認証値から大きく値が外れる場合には水分を測定し、認証書に記載の乾物換算値と比較することを提案する。

表 1 認証値の室間再現標準偏差、室内標準偏差及び乾物換算値(乾燥器による乾燥減量法)

成分	試験室数 (p (q))*	認証値 (μ) 質量分率 (%)	室間再現標準偏差 (s _R) 質量分率 (%)	室内標準偏差 (s _w) 質量分率 (%)	認証値の 乾物換算値 質量分率 (%)
アンモニア性窒素 (A-N)	14 (1)	9.85	0.14	0.06	9.99
硝酸性窒素 (N-N)	14 (1)	4.11	0.29	0.09	4.17
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	13 (1)	5.04	0.08	0.04	5.11
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	15 (2)	3.86	0.07	0.04	3.91
水溶性加里 (W-K ₂ O)	16 (1)	8.08	0.19	0.11	8.20
成分	試験室数 (p (q))*	認証値 (μ) (mg/kg)	室間再現標準偏差 (s _R) (mg/kg)	室内標準偏差 (s _w) (mg/kg)	認証値の 乾物換算値 (mg/kg)
ひ素 (As)	10 (2)	4.5	0.4	0.2	4.5
カドミウム (Cd)	13 (1)	3.4	0.2	0.09	3.5
ニッケル (Ni)	12 (1)	7.2	0.5	0.2	7.3
クロム (Cr)	12 (0)	32	3	2	33

* p : 有効な試験室数 q : 棄却された試験室数

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾では、試験室において分析結果の妥当性を確保するため、「標準物質又は品質管理物質の使用」が推奨されている。このことから、ここでは本標準物質を使用し、肥料等試験法²⁾により実施した分析値のかたよりの評価方法の一例を紹介する。

【 I ERM アプリケーションノート³⁾で示されている分析値のかたよりの評価】

各試験室の分析値と認証値の不確かさの差を比較することで、分析値のかたよりの評価を行う。併行試験の繰返し数 (n) 並びに認証値 (μ)、拡張不確かさ (U_{95%}) を用いて (a) 式が成り立てば、分析値の平均値と認証値に有意差はないと判定する。

$$|\mu - X_{meas}| \leq 2\sqrt{\left(\frac{U_{95\%}}{2}\right)^2 + u_{meas}^2} \quad \dots (a)$$

X_{meas} : 分析値の平均値

u_{meas} : 分析値の不確かさ = 分析値の標準偏差 / √n

分析値の不確かさ (u_{meas}) を推定するために、分析値の標準偏差について以下のような近似方法がある。

- ① 試験室内再現性(中間精度)の標準偏差をおおよその推定値とすることができる。
- ② 共同試験の結果より得られた室内標準偏差(s_W)を用いることができる。この場合、試験室が本標準物質における共同試験に参加した試験室と同程度の能力を有すると確認された後に使用できる。
- ③ 各試験室の分析値(例えば $n=20$)より求めた標準偏差をおおよその推定値とすることができる。

ただし、本標準物質を使用する各試験室の分析値に常に一方向にかたよがあると、上記の方法では、厳しい評価方法になることが考えられる。

このことから、上記①、③を算出するための分析値が蓄積されていない試験室が本標準物質を用いて、試験者の技能評価などを目的として分析値のかたよりの評価を行う際に、警戒限界及び処置限界を用いた方法を下記Ⅱにより紹介する。

なお、各試験室において長期間にわたり本標準物質の繰り返し分析(例えば $n=20$)を行った場合の累積平均値と認証値との差は上記Ⅰの評価方法に適合することが望ましい。

【Ⅱ 警戒限界及び処置限界による分析値のかたよりの評価】

実施した併行試験の繰返し数(n)、認証値(μ)、本標準物質の認証値を付与するために行った共同試験の結果より得られた室内標準偏差(s_W)及び室間再現標準偏差(s_R)を用いて(b)式、(c1)式及び(d1)式により、技能評価のための標準偏差、警戒限界及び処置限界を求める⁴⁾。

表 2 に FAMIC-B-24 について算出した警戒限界及び処置限界を示した。なお、この算出にあたっては途中の計算における数値の丸めを行っていない。

本標準物質を用いて分析を行った際には、分析結果は警戒限界内にあることが望ましい。分析結果が警戒限界と処置限界の範囲にあった場合には警告シグナルを与えることとし、処置限界の範囲から外れた場合にはその分析結果は許容できない。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (b)$$

$$\text{平均値に対する警戒限界} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (c1)$$

$$\text{単一の分析値に対する警戒限界} = \mu \pm 2 \times s_R \quad \dots (c2)$$

$$\text{平均値に対する処置限界} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (d1)$$

$$\text{単一の分析値に対する処置限界} = \mu \pm 3 \times s_R \quad \dots (d2)$$

表 2 肥料認証標準物質B(FAMIC-B-24)の警戒限界、処置限界

成分	認証値又は参考値 (μ)	拡張 不確かさ ($U_{95\%}$)	室内 標準偏差 S_W	室間再現 標準偏差 S_R	単一試験 ($n = 1$)				併行試験(平均値: $n = 2$)			
					下方 処置 限界	下方 警戒 限界	上方 警戒 限界	上方 処置 限界	下方 処置 限界	下方 警戒 限界	上方 警戒 限界	上方 処置 限界
A-N	9.85	± 0.08	0.06	0.14	9.42	9.56	10.13	10.28	9.43	9.57	10.12	10.26
N-N	4.11	± 0.14	0.09	0.29	3.2	3.5	4.7	5.0	3.3	3.5	4.7	4.9
S-P ₂ O ₅	5.04	± 0.04	0.04	0.08	4.80	4.88	5.20	5.28	4.81	4.89	5.19	5.26
W-P ₂ O ₅	3.86	± 0.04	0.04	0.07	3.65	3.72	4.00	4.07	3.67	3.73	3.98	4.05
W-K ₂ O	8.08	± 0.08	0.11	0.19	7.50	7.70	8.47	8.67	7.55	7.73	8.44	8.62
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	4.5	± 0.2	0.2	0.4	3.3	3.7	5.3	5.7	3.3	3.7	5.2	5.6
Cd	3.4	± 0.1	0.09	0.2	2.8	3.0	3.9	4.1	2.8	3.0	3.8	4.0
Ni	7.2	± 0.2	0.2	0.5	6	6	8	9	6	6	8	9
Cr	32	± 1	2	3	24	27	37	40	25	28	37	39
	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}
水分 ^{b)}	1.4	± 0.1	0.06	0.2	0.9	1.1	1.8	2.0	0.9	1.1	1.8	2.0

a) 質量分率

b) 参考値

【参考情報】

本標準物質の値付けの詳細については、令和7年度に発行される肥料研究報告第18号(2025)に収載する。

【参考規格及び文献】

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 : 2018, 「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): 肥料等試験法
- 3) Linsinger, T. (2010): “Comparison of a measurement result with the certified value”, European Reference Materials' application note 1, European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
- 4) ISO 13528 (2015): “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison” (JIS Z 8405 : 2021, 「試験所間比較による技能試験に使用するための統計的方法」)