

11-2 2007 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

高橋雄一¹, 加藤公栄², 井塚進次郎³, 清水 昭⁴, 松崎 学⁵,
井上智江⁵, 内山 丈⁶, 白井裕治¹, 杉原 進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, 水分, 主成分, 有害成分,
ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, zスコア

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のために行う検査において取去品の主成分および有害成分の分析は不可欠である。肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関等の試験所では, 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¹⁾による内部精度管理が日常的に行われている。近年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)²⁾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。その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性の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いる。このため, 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力している。

これまで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, 全国に 6 つある地域肥料品質保全協議会ごとに調製した試料を用いて実施されてきた。しかし, 外部精度管理の解析精度は試験成績数が増加することにより向上することから, 2006 年度からは, 各地域肥料品質保全協議会傘下の試験所等の一斉参加のもと全国共通の試料を用いて共同試験を実施することとした。なお, 同年度より, 均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした。本年度は, 有機入り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。

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大阪事務所

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

⁷ 財団法人日本肥糧検定協会

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

有機入り化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き 500 μm の網ふるいを全通させた。品質の安定を図るため約 3 ヶ月間常温で保管した後、試料をよく混合し、のし餅状に拡げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 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 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 250 g 入りの試料約 300 個を調製し、よく混合した後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 212 μm の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に拡げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 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 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 170 g 入りの試料 200 個を調製し、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封し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	7	9	4	3	9	2
区分番号	5	1	5	2	6	1	8
	2	4	6	7	1	2	3
	9	6	8	5	8	7	4

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性試験に従い、1) で調製した共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、化成肥料についてはく溶性りん酸 (C-P₂O₅) 及びく溶性苦土 (C-MgO) を、また、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土 (C-MgO) を各均質性確認試験用試料につき 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所に送付した。

3. 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)、りん酸全量 (T-P₂O₅)、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)、ひ素全量 (T-As) 及びカドミウム全量 (T-Cd) の 10 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

肥料分析法 (1992 年版)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) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).Cにより定量する。但し、揮発物の補正は行わないものとする。

(2) 窒素全量(T-N)は、肥料分析法 4.1.1.1(硫酸法).Cにより試料液を調製し、同項 Dにより定量する。

(3) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法 4.1.2.1(蒸留法).Dにより定量する。但し、試料を蒸留フラスコに直接採り、適量の水と酸化マグネシウムとを加えて蒸留するものとする。

(4) リン酸全量(T-P₂O₅)は、肥料分析法 4.1.1.1.Cにより試料液を調製し、ろ過後、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.aにより定量する。

(5) く溶性りん酸(C-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.bにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.cにより定量する。

(6) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.aにより定量する。

(7) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2)により試料液を調製し、4.3.3(炎光光度法または原子吸光測光法).Eにより定量する。

(8) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.6.2(原子吸光測光法).Eにより定量する。

(9) ひ素全量(T-As)は、肥料分析法 5.24.1(ジエチルジチオカルバミン酸銀法).D.a.2)により試料液を調製し、同項 Eにより定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.24.2(原子吸光測光法(水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置)).Eにより定量する。

(10) カドミウム全量(T-Cd)は、肥料分析法 5.1.2.D.a.2).i) (王水分解)により試料液を調製し、5.6.1(原子吸光測光法)E.aにより定量する。但し、定量の際の標準液にはカルシウム液を添加しないものとし、直接噴霧する場合はD₂ランプ等でBG補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製し、同項(付記)2.(溶媒抽出)により定量する。

(11) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料分析法 4.4.1.B.bにより試料液を調製し、4.4.3(フッ化カリウム法).Dにより定量する。

(12) アルカリ分(AL)は、肥料分析法 4.5.1.1.C.bにより試料液を調製し、4.5.2.2(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA法」という).Dにより定量する。

又は、同様の方法で試料液を調製し、可溶性石灰(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(肥料分析法 4.6.2.E)を測定し、肥料分析法 4.5.2.3(原子吸光測光法).Eにより算出する。

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。

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

標準化された四分位範囲 (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。

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

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。

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

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC Guide 43-1 (JIS Q 0043-1)³⁾ を用い、各試験室の分析成績の 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) を求めた。
- (2) z スコアによる評価が満足 ($2 \geq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (3) z スコアによる評価が疑わしい ($3 > |z| > 2$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (4) z スコアによる評価が不満足 ($|z| \geq 3$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (5) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean) を求めた。
- (6) 全体の値の中央値 (Median) を求めた。
- (7) NIQR を標準偏差とみなした Median の不確かさ ($U_{95\%}$) を (d) 式により算出した。

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

- (8) 全データの標準偏差 (SD) を求めた。
- (9) 標準化された四分位範囲 (NIQR) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、NIQR は SD と一致する。
- (10) Horwitz 修正式^{6~8)} ((e) ~ (g) 式) より、平均的な室間再現標準偏差 (Horwitz' SD: HSD) を算出した。なお、 C は各成分の含有量の割合で 1% の場合は 0.01 という値になる。

$$\text{HSD} = 0.01 \times C^{0.5} \quad (0.138 < C) \quad \dots (e)$$

$$\text{HSD} = 0.02 \times C^{0.8495} \quad (1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138) \quad \dots (f)$$

$$\text{HSD} = 0.22 \times C \quad (C < 1.2 \times 10^{-7}) \quad \dots (g)$$

(11) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、(h)式により算出した。

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

(12) Ho_{rob} は、ロバスト法から求めた HorRat 値の表現であり、(i)式により算出した。HorRat 値は、共同試験で得られた室間再現相対標準偏差が、過去の実験に基づく室間再現相対標準偏差の予測値に比べてどの程度かを確認する指標である。AOAC のガイドラインでは、 $0.5 \leq \text{HorRat 値} \leq 2$ を許容範囲としている。

$$Ho_{rob} = NIQR / HSD \quad \dots (i)$$

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し 2 回 \times 10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 1 に示した。いずれの試料においても、F 値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから、有意水準 5% において試料間に有意な差は認められなかった⁴⁾。また、試料間の相対標準偏差は 0.7~2.5% であり、全ての種類の分析用試料は均質であることを確認した。

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	Mean ¹⁾ (%)	SD ²⁾ (%)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
化成肥料	C-P ₂ O ₅	9.89	0.16	1.6	2.07
	C-MgO	3.57	0.09	2.5	0.59
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	3.05	0.02	0.7	2.51

- 1) 10試料2点併行分析の総平均定量値
- 2) 試料間の標準偏差
- 3) 試料間の相対標準偏差
- 4) 一元分散分析値により算出された分散比
- 5) $F(9,10;0.05) : 3.02$

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)~(4)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、化成肥料中のりん酸全量(T-P₂O₅)が 79%と最も低く、化成肥料中の水分(Mois)及び可溶性けい酸(S-SiO₂)が 93%と最も高かった。一方、「不満足」との評価を受けた試験室の割合は 3~15%であり、化成肥料中のりん酸全量(T-P₂O₅)の 15%が最も高く、カドミウム全量(T-Cd)の 11%、く溶性苦土(C-MgO)の 10%の順であった。

4.2) (5)~(12)で求めた統計量を表 4 に示した。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致しており、外れ値の影響を受けていなかった。しかしながら、全体の標準偏差 SD は、ロバスト法によって得られた NIQR に比較して大きな値を示し、外れ値の影響を受けていた。このことから、NIQR を標準偏差とみなして Median との関係を図 1 に示し、Horwitz 修正式から得られた HSD、 $HSD \times 0.5$ 及び $HSD \times 2$ を同図に表示した。水分を除いた各成分の試験成績の NIQR は $HSD \times 2$ を下回っていた⁸⁾。

なお、これらを参考に「3) 成分別の試験成績の評価」で各成分別の試験成績を評価することとする。

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$ ¹⁾		$2 < z < 3$ ²⁾		$3 \leq z $ ³⁾	
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)
(化成肥料)							
Mois	146	136	93	6	4	4	3
T-N	145	124	86	8	6	13	9
A-N	143	115	80	16	11	12	8
T-P ₂ O ₅	140	111	79	8	6	21	15
C-P ₂ O ₅	143	115	80	15	10	13	9
W-P ₂ O ₅	143	122	85	12	8	9	6
W-K ₂ O	145	126	87	9	6	10	7
C-MgO	137	113	82	10	7	14	10
T-As	68	57	84	5	7	6	9
T-Cd	85	72	85	4	5	9	11
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	67	62	93	2	3	3	4
AL	83	70	84	6	7	7	8
C-MgO	86	71	83	11	13	4	5

1) 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(%)

2) 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(%)

3) 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(%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ¹⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%,mg/kg)	$U_{95\%}$ ³⁾ (%,mg/kg)	SD ⁴⁾ (%,mg/kg)	NIQR ⁵⁾ (%,mg/kg)	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	Ho _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	4.98	4.99	0.06	0.48	0.35	0.16	7.0	2.21
T-N	8.74	8.74	0.01	0.14	0.07	0.25	0.8	0.26
A-N	6.20	6.20	0.01	0.17	0.09	0.19	1.4	0.47
T-P ₂ O ₅	10.33	10.35	0.02	0.25	0.10	0.29	0.9	0.33
C-P ₂ O ₅	9.81	9.81	0.02	0.25	0.13	0.28	1.3	0.47
W-P ₂ O ₅	7.05	7.02	0.04	0.39	0.23	0.21	3.2	1.08
W-K ₂ O	8.44	8.43	0.02	0.28	0.15	0.24	1.8	0.61
C-MgO	3.39	3.41	0.01	0.19	0.07	0.11	2.2	0.65
T-As	3.75	3.84	0.09	0.67	0.38	0.50	9.8	0.75
T-Cd	1.29	1.24	0.03	0.22	0.12	0.19	9.6	0.62
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	28.42	28.25	0.21	1.20	0.87	0.53	3.1	1.63
AL	48.60	48.70	0.17	1.46	0.76	0.70	1.6	1.08
C-MgO	3.20	3.17	0.04	0.32	0.21	0.11	6.6	1.95

1) 全体の平均値

2) 全体の中央値

3) 全体の中央値の不確かさ

4) 全体の標準偏差

5) 標準化された四分位範囲

6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

7) ロバスト法から求めた相対標準偏差

8) ロバスト法から求めたHorRat値

9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

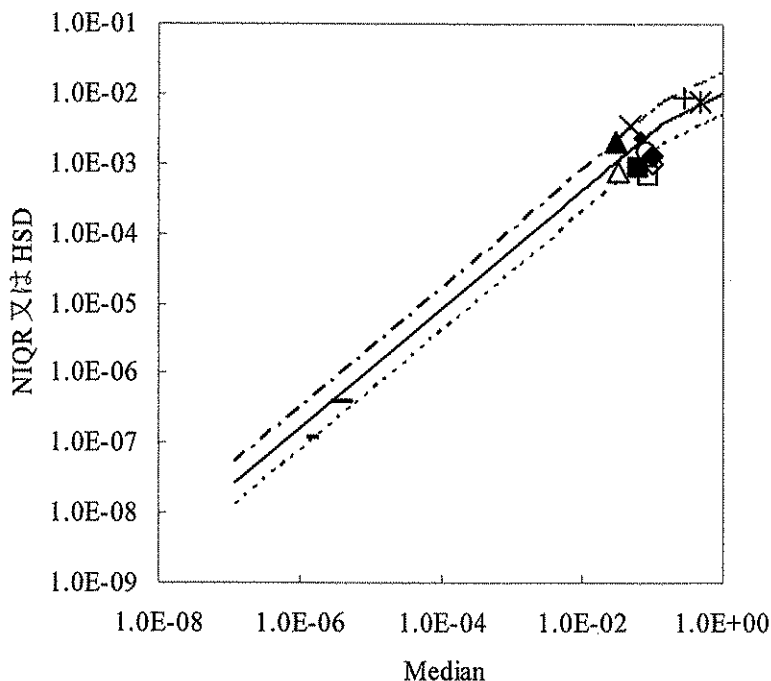


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

× Mois (化成肥料)	□ T-N (化成肥料)
■ A-N (化成肥料)	◇ T-P2O5 (化成肥料)
◆ C-P2O5 (化成肥料)	◆ W-P2O5 (化成肥料)
○ W-K2O (化成肥料)	△ C-MgO (化成肥料)
- T-As (化成肥料)	- T-Cd (化成肥料)
+ S-SiO2 (鉱さいけい酸質肥料)	✱ AL (鉱さいけい酸質肥料)
▲ C-MgO (鉱さいけい酸質肥料)	—— 累乗 (Horwitz修正式)
..... 累乗 (Horwitz修正式×0.5)	- - - - 累乗 (Horwitz修正式×2)

3) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分 (Mois)

参加 146 試験室から報告があった水分 (Mois) の試験成績の度数分布を図 2-1 に示した。平均値 4.98% と Median 4.99% はほぼ一致した。また、「満足」と評価された試験室は全体の 93% であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

(2) 化成肥料中の窒素全量 (T-N)

参加 145 試験室から報告があった窒素全量 (T-N) の試験成績の度数分布を図 2-2 に示した。平均値 8.74% と Median 8.74% は一致し、NIQR 0.07% は HSD 0.25% より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86% であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

また、8 試験室からケルオート等の自動分析装置を用いた試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であった。

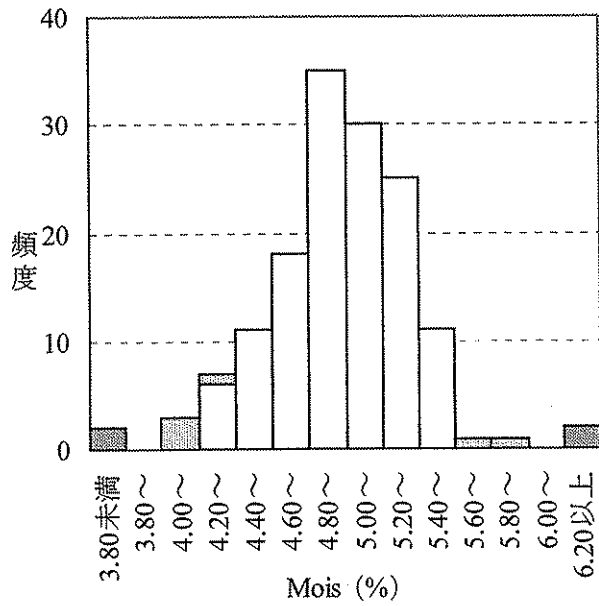


図2-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

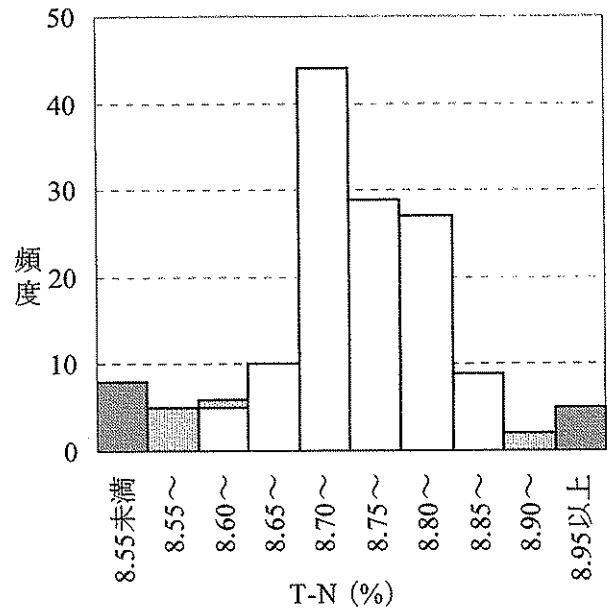


図2-2 化成肥料中のT-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

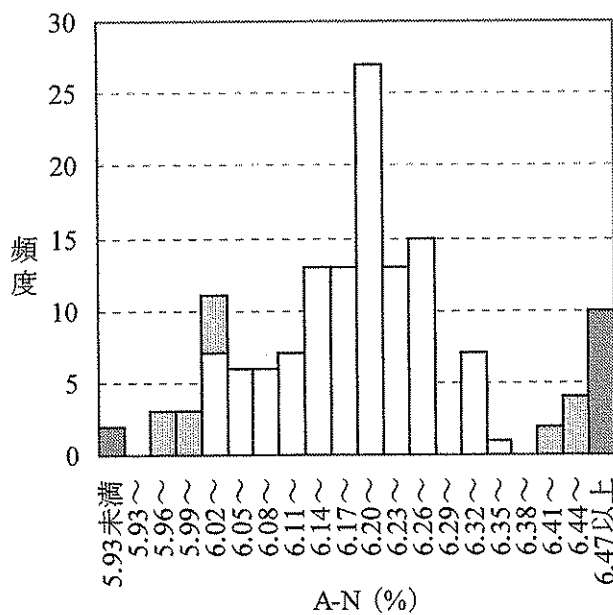


図2-3 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

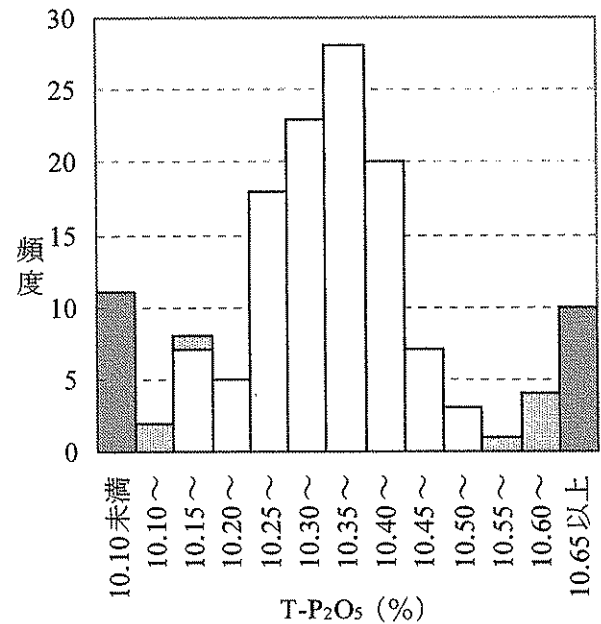


図2-4 化成肥料中のT-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 143 試験室から報告があったアンモニア性窒素 (A-N) の試験成績の度数分布を図 2-3 に示した。平均値 6.20%と Median 6.20%は一致し, NIQR 0.09%は HSD 0.19%より小さい値であった。また、「満足」と

評価された試験室は全体の 80%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、習熟していない試験室は高い値を示す傾向がみられた。蒸留の際、酸化マグネシウムに代えて水酸化ナトリウム液を用いた場合、試料液中の有機物が一部分解してアンモニア性窒素を生じるため、高い値を示すことがある。このため、有機物を含有する肥料中のアンモニア性窒素の蒸留では、有機物を分解させないように考慮する必要がある。

また、8 試験室からケルオート等の自動分析装置を用いた試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であったが、2 試験室は「不満足」と評価される試験成績であり、いずれも高い値であった。

(4) 化成肥料中のりん酸全量(T-P₂O₅)

参加 140 試験室から報告があったりん酸全量(T-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 2-4 に示した。平均値 10.33%と Median 10.35%はほぼ一致し、NIQR 0.10%は HSD 0.29%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 79%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 15%であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キリン重量法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。

(5) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

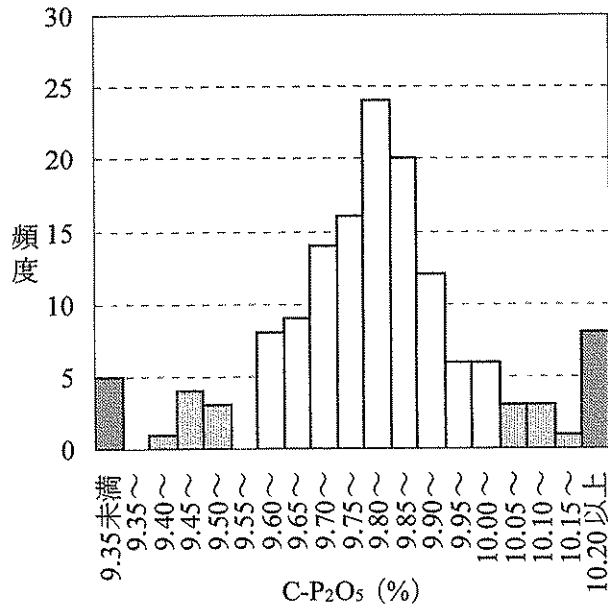
参加 143 試験室から報告があったく溶性りん酸(C-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 2-5 に示した。平均値 9.81%、Median 9.81%及び均質性確認試験における平均値 9.89%ともほぼ一致した。NIQR 0.13%は、HSD 0.28%より小さい値であり、均質性確認試験における標準偏差 0.16%とほぼ同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 80%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キリン重量法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。

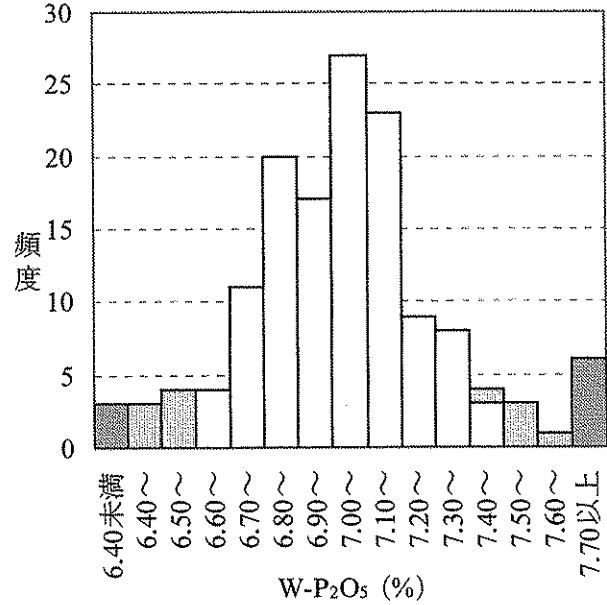
(6) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 143 試験室から報告があった水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 2-6 に示した。平均値 7.05%と Median 7.02%は一致し、NIQR 0.23%は HSD 0.21%と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キリン重量法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。

図2-5 化成肥料中のC-P₂O₅の試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ▨ 不満足

図2-6 化成肥料中のW-P₂O₅の試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ▨ 不満足

(7) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

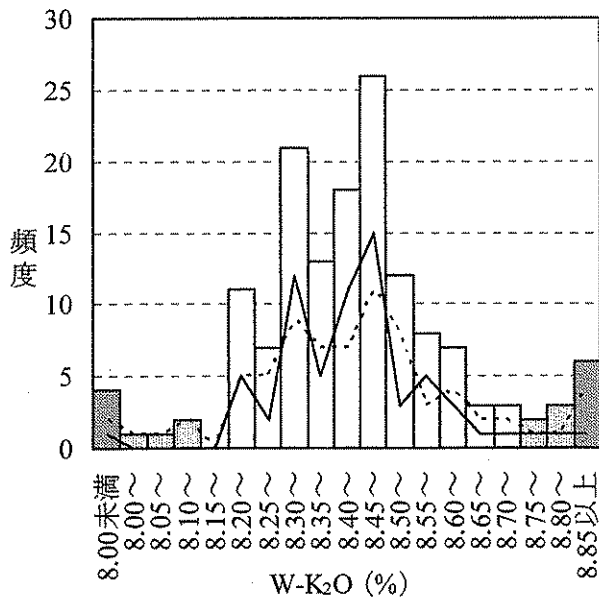
参加 145 試験室から報告があった水溶性加里(W-K₂O)の試験成績の度数分布を図 2-7 に示した。平均値 8.44%と Median 8.43%はほぼ一致し、NIQR 0.15%は HSD 0.24%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 87%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

また、フレーム光度法(炎光光度法: 67 試験室)及び原子吸光測光法(75 試験室)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 5%の水準で有意な差は認められなかった。3 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、1 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、1 試験室から「不満足」と評価される高い値の試験成績であった。3 試験室から肥料分析法 4.3.2 テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法による試験成績の報告があり、2 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、1 試験室は「不満足」と評価される高い値の試験成績であった。

(8) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 137 試験室から報告があったく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 2-8 に示した。平均値 3.39%と Median 3.41%及び均質性確認試験における平均値 3.57%はほぼ一致した。NIQR 0.07%は HSD 0.11%より小さい値であり、均質性試験における標準偏差 0.09%とほぼ同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 82%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 10%であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

また、6 試験室から肥料分析法 4.6.1 エチレンジアミン四酢酸塩法(EDTA 法)による試験成績の報告があり、5 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。7 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、5 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。

図2-7 化成肥料中のW-K₂Oの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 原子吸光法
 炎光光度法

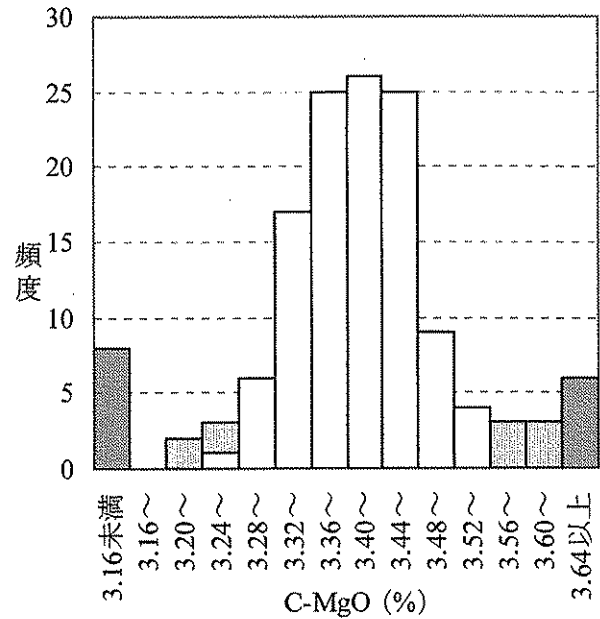


図2-8 化成肥料中のC-MgOの試験成績

満足 疑わしい 不満足

(9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 68 試験室から報告があったひ素全量(T-As)の試験成績の度数分布を図2-9に示した。平均値 3.75 mg/kg と Median 3.84 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.38 mg/kg は HSD 0.50mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、習熟していない試験室は低い値を示す傾向がみられた。試料液の調製における酸による分解が不十分であったために低い値を示したと考えられる。

また、ジエチルジチオカルバミン酸銀法(吸光光度法: 42 試験室)及び原子吸光測光法(22 試験室)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 5%の水準で有意な差は認められなかった。4 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。

(10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 85 試験室から報告があったカドミウム全量(T-Cd)の試験成績の度数分布を図2-10に示した。平均値 1.29 mg/kg と Median 1.24 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.12 mg/kg は HSD 0.19 mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 11%であり、高い値を示す傾向がみられた。測定機器による補正が不十分であったために高い値を示したと考えられる。

また、D₂補正法(49 試験室)及び MIBK による溶媒抽出法(23 試験室)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 5%の水準で有意な差は認められなかった。4 試験室からゼーeman補正法による試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であった。8 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、7 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、1 試験

室は「不満足」と評価される高い値の試験成績であった。

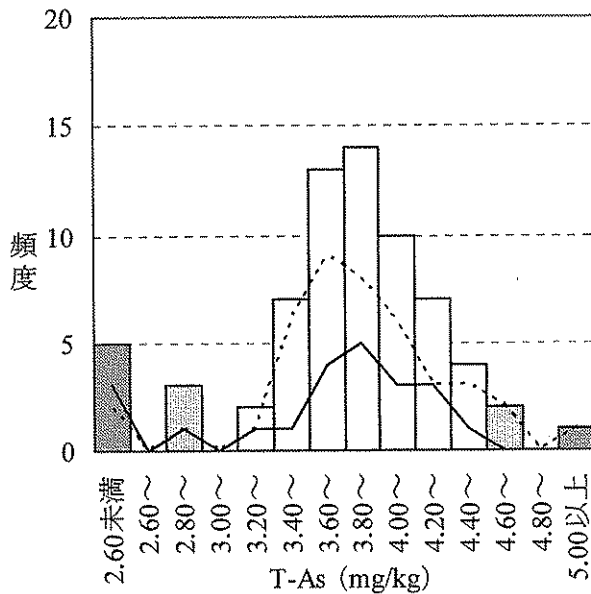


図2-9 化成肥料中のT-Asの試験成績

満足
 不満足
 原子吸光法
 疑わしい
 吸光光度法

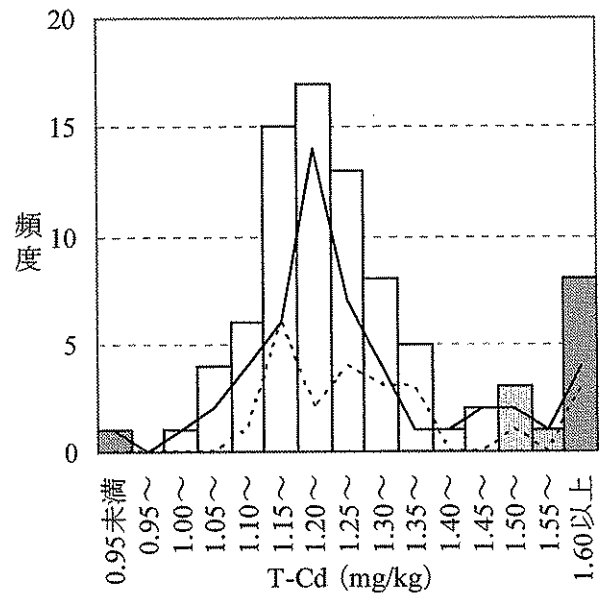


図2-10 化成肥料中のT-Cdの試験成績

満足
 不満足
 溶媒抽出法
 疑わしい
 分析装置の補正

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 67 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績の度数分布を図 3-1 に示した。Median 28.25%は平均値 28.42%より若干低い値を示した。NIQR 0.87%は、HSD 0.53%の2倍^{6~8)}を超えていなかった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 93%であったが、その分布は Median より低い値に偏る傾向があった。この原因は、結晶の生成の際の冷却温度及び時間が不十分であったこと、その後のろ過及び洗浄操作における損失があったことが考えられた。

また、ふっ化カリウム法(54 試験室)及び肥料分析法 4.4.2 過塩素酸法(10 試験室)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 5%の水準で有意な差は認められなかった。1 試験室から肥料分析法 4.4.1 塩酸法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。1 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があった。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 83 試験室から報告があったアルカリ分(AL)の試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 48.60%と Median 48.70%はほぼ一致し、NIQR 0.76%は HSD 0.70%と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

また、原子吸光測光法(59 試験室)及び EDTA 法(22 試験室)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 5%の水準で有意な差は認められなかった。2 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、1 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。

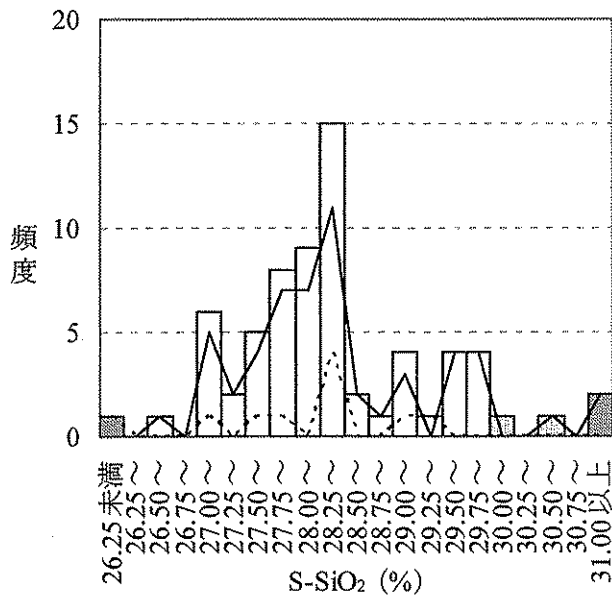


図3-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO₂試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 ふっ化カリウム法
 過塩素酸法

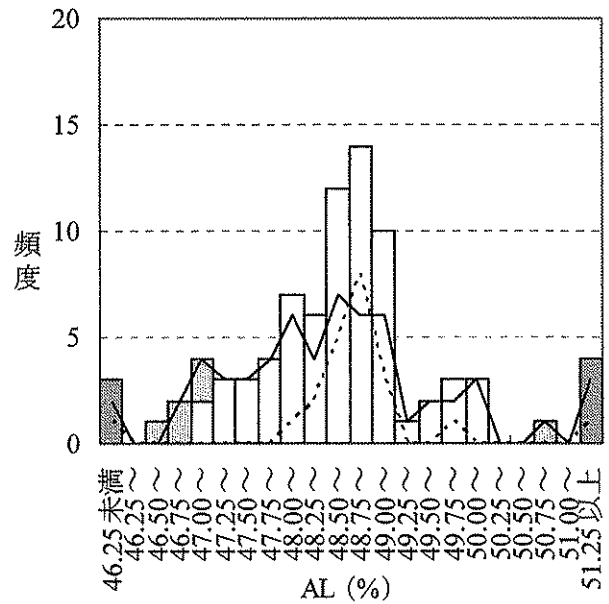


図3-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 原子吸光法
 EDTA法

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 86 試験室から報告があったく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 3-3 に示した. 平均値 3.20%と Median 3.17%及び均質性確認試験における平均値 3.05%はほぼ一致した. NIQR 0.21%は, 均質性確認試験における標準偏差 0.02%より大きい, HSD 0.11%の 2 倍^{6~8)}を超えていなかった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 83%であり, その分布はほぼ左右対称であった.

また, 8 試験室から EDTA 法による試験成績の報告があり, いずれも「満足」と評価される試験成績であった. 3 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 2 試験室は「満足」と評価される試験成績であった.

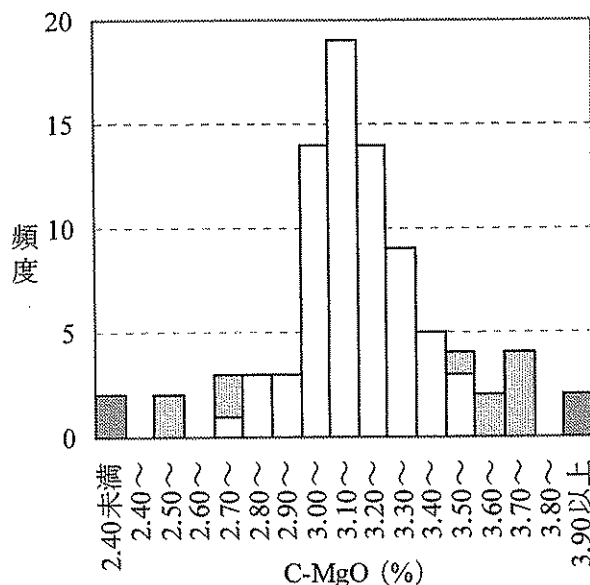


図3-3 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

6. まとめ

化成肥料 10 成分及び鉍さいけい酸質肥料 3 成分について外部精度管理のための共同試験を実施した。各試験成績はロバスト法による z スコアを用いて評価した。「満足」と評価された試験室の割合は 79~93%であり、「不満足」と評価された試験室の割合は 3~15%であった。「満足」と評価されたほとんどの試験成績は左右対称の分布であった。一方、「不満足」と評価されるひとつの要因として、その試験室の中には該当する成分を日常の分析業務としていないことから、試験者がその分析方法に熟練していないことがあげられた。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致していた。更に、Median-NIQR をプロットしたところ、Horwitz 修正式の近傍に分布していた。

また、複数の試験法による報告 (10 試験室以上) があつた成分の試験成績について、方法間の平均値の差の検定を実施したところ、解析した全ての成分で方法間に有意な差は認められなかった。水溶性加里 (W-K₂O)、く溶性苦土 (C-MgO)、ひ素全量 (T-As)、カドミウム全量 (T-Cd)、可溶性けい酸 (S-SiO₂) 及びアルカリ分 (AL) において ICP 発光法による試験成績が報告されたが、いずれも 10 試験室未満であつたので方法間の比較の解析は行わなかった。

7. 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、清和肥料工業株式会社和歌山工場及び株式会社テツゲン室蘭支店肥料工場の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) 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」)
- 3) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部: 技能試験の開発及び運営」)
- 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) 農林水産省農業環境技術研究所: 肥料分析法 (1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 7) Thompson, M.: Recent Trend in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **124**, 385~386 (2000)
- 8) Horwitz, W., Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)

Proficiency Testing for Determination of Chief Ingredients and Harmful Elements of Ground Fertilizers (2007)

Yuichi TAKAHASHI¹, Kimie KATO², Shinjiro IDUKA³, Akira SHIMIZU⁴, Manabu MATSUZAKI⁵,
Tomoe INOUE⁵, Takeshi UCHIYAMA⁶, Yuji SHIRAI¹ and Susumu SUGIHARA⁷

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center Osaka Office

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

Reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer were used for proficiency testing. This proficiency testing of analytical laboratories was based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Moisture, total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), total phosphorus (T-P₂O₅), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) 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 slug fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 156 participants which received a compound fertilizer sample, 68~148 results were returned for each element. From the 86 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 67~86 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 normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed. The of median-NIQR plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for moisture. Where more than ten results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, moisture, chief ingredients, harmful element, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, *z* score

(Research Report of Fertilizer, 1, 152~167 2008)