

8 2016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

伊藤浩平¹, 藤田敏史², 千田正樹², 鈴木孝一郎³, 筒井久司⁴,
松尾信吾⁵, 八木啓二⁶, 五十嵐総一⁷, 白井裕治¹, 今川俊明⁸

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きた. しかし, 試験成績数が増加することで解析精度の向上が図れることから, 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, 2016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3ヶ月間常温で保管

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

⁷ 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)長崎県北振興局農林部

⁸ 公益財団法人日本肥糧検定協会

した。その後、試料をよく混合し、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200g入りの試料220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	6	4	5	9	8
区分番号	7	6	8	9	7	2	4
	3	9	4	3	1	6	7
	8	5	1	5	2	4	3

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)及びく溶性苦土(C-MgO)、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。2016年度、化成肥料は132試験室、鉍さいけい酸質肥料は75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)、水溶性ほう素(W-B)、ひ素全量(T-As)及び尿素性窒素(U-N)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

肥料等試験法(2015)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(2015)のほかに、FAMICホームページにてweb公開している参考法⁷⁾(以下参考法とする。)と肥料等試験法(2016)⁸⁾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、試料採取量、乾燥温度及び乾燥時間は備考 3. に従い、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、4.1.1.b(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.b(ホルムアルデヒド法)により定量。又は、4.1.2.a(蒸留法)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(4.1.2)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) 水溶性ほう素(W-B₂O₃)は、肥料等試験法 4.8.2.a(アズメチン H 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。
- (9) ひ素全量(T-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) 尿素性窒素(U-N)は、肥料等試験法 6.3.a(ウレアーゼ法)の(4.1.1)(4.2)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。又は、参考法及び肥料等試験法(2016)6.3.b(高速液体クロマトグラフ法)の(4.1.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。
- (11) 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。
- (12) 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.a(フレイム原子吸光法)の(2)により算出。
- (13) 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。

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 \bar{x} 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。

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

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.

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

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 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⁶⁾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, 目安である $CRSD_R$ の値以内であることが推奨されており, これらの 1.5 倍までを許容している. 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(2015)⁶⁾に示されている室間再現精度の目安($CRSD_R$)並びにそれらから算出(式1)した推定標準偏差($\hat{\sigma}_R$)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)⁵⁾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 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. 一元配置分散分析の結果は, 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5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(2015)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

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

s_r : 併行標準偏差

s_{bb} : 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	18.42	0.05	0.08	0.10	3	0.55	0.17
	C-MgO	10	2.47	0.03	0.01	0.03	4	0.10	0.03
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	7.18	0.08	0.04	0.09	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

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2}$$

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併行標準偏差の推定値 $\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100$ 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、化成肥料中の尿素性窒素が96%と最も高く、鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土が78%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、化成肥料ではく溶性りん酸の11%、鉍さいけい酸質肥料中ではく溶性苦土の14%がそれぞれ最も高い結果であった。直近の昨年度及び今年度と同じ化成肥料を用いた平成26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77%～91%、平成26年度が72%～97%、「不満足(|z|≥3)」と評価された試験室の割合は昨年度が2%～17%、平成26年度が0%～17%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、一部でMeanとMedianの差が大きい試験項目もみられた。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1.5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。HPLC法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1.5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1.5倍の範囲内であった。

2006～2016年度に実施した試験項目のMedian, NIQR, RSD_{rob}及びCRSD_R等について、化成肥料は表5-1に、鉍さいけい酸質肥料は表5-2に示した。また、本年度7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6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	118	110	93	4	3	4	3
T-N	117	107	91	3	3	7	6
A-N	114	101	89	8	7	5	4
C-P ₂ O ₅	114	95	83	6	5	13	11
W-P ₂ O ₅	120	102	85	13	11	5	4
W-K ₂ O	115	99	86	6	5	10	9
C-MgO	115	104	90	6	5	5	4
W-B ₂ O ₃	91	81	89	6	7	4	4
T-As	45	38	84	5	11	2	4
U-N	52	50	96	2	4	0	0
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	58	53	91	1	2	4	7
AL	66	55	83	7	11	4	6
S-CaO	52	43	83	5	10	4	8
S-MgO	52	44	85	1	2	7	13
C-MgO	73	57	78	6	8	10	14

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(%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	試験室数	Mean ^{a)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	Median ^{b)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	$U_{95\%}$ ^{c)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	s ^{d)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	$NIQR$ ^{e)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	RSD_{rob} ^{f)} (%)	$CRSD_R$ ^{g)} (%)	$1.5 \times CRSD_R$ ^{h)} (%)
(化成肥料)									
Mois	118	1.81	1.51	0.11	1.07	0.60	40.0	- ^{j)}	- ^{j)}
T-N	117	14.87	14.90	0.03	0.23	0.15	1.0	3	4.5
A-N	114	11.86	11.94	0.05	0.47	0.26	2.2	3	4.5
C-P ₂ O ₅	114	18.13	18.21	0.03	0.58	0.14	0.8	3	4.5
W-P ₂ O ₅	120	13.74	13.68	0.04	0.47	0.23	1.7	3	4.5
W-K ₂ O	115	14.98	14.97	0.05	0.54	0.24	1.6	3	4.5
C-MgO	115	2.39	2.40	0.02	0.14	0.08	3.4	4	6
W-B ₂ O ₃	91	0.163	0.162	0.002	0.013	0.007	4.6	6	9
T-As	45	9.38	9.68	0.30	1.34	0.99	10.3	16	24
U-N	52	2.48	2.54	0.10	0.36	0.37	14.7	- ^{k)}	- ^{k)}
〈HPLC法〉	7	2.91	2.92	0.003	0.06	0.01	0.4	8	12
〈HPLC法以外の方法〉	45	2.42	2.46	0.085	0.35	0.31	12.9	4	6
(鉱さいけい酸質肥料)									
S-SiO ₂	58	34.46	34.62	0.14	0.96	0.54	1.6	2.5	3.8
AL	66	50.21	50.42	0.25	1.98	1.03	2.1	2.5	3.8
S-CaO	52	39.85	40.01	0.28	1.76	1.03	2.6	2.5	3.8
S-MgO	52	7.37	7.45	0.04	0.59	0.15	2.0	4	6
C-MgO	73	7.21	7.36	0.03	0.74	0.13	1.8	4	6

- 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) T-As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されない。
- 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の統計量はどちらの試験成績も含んでいるため適用できない。

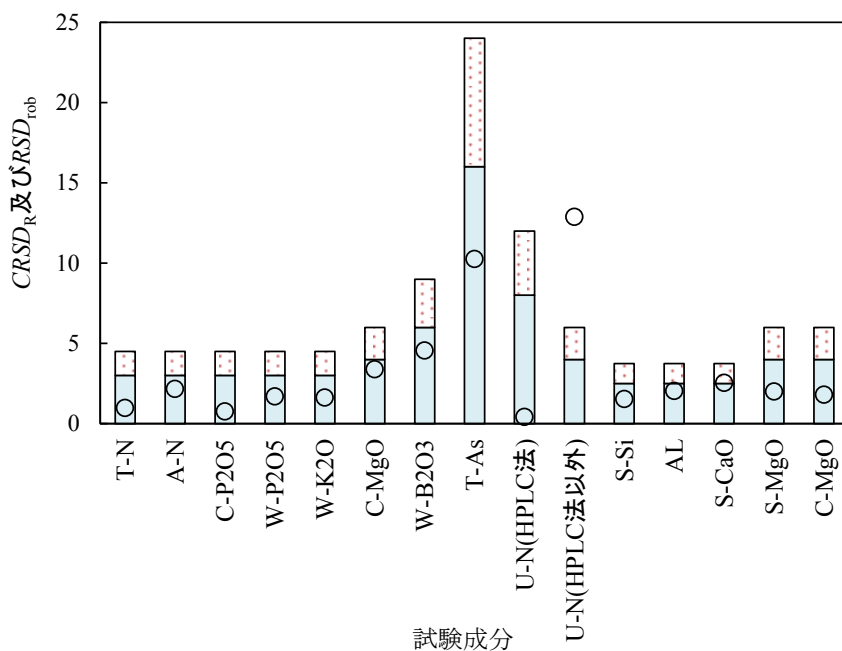


図1 各試験成績の $CRSD_R$ と RSD_{rob} の関係
 □ $1.5 \times CRSD-R$ □ $CRSD-R$ ○ $RSD-rob$

表5-1 複合肥料における2006～2016年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	試験項目に由来する 主な原料名	参加試験 室数	Median ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	- ^{g)}	- ^{g)}
	2007		146	4.99	0.35	7.0	- ^{g)}	- ^{g)}
	2008		145	2.87	0.24	8.5	- ^{g)}	- ^{g)}
	2009		145	3.53	0.15	4.2	- ^{g)}	- ^{g)}
	2010		143	1.58	0.41	26.0	- ^{g)}	- ^{g)}
	2011		137	1.00	0.12	12.0	- ^{g)}	- ^{g)}
	2013		136	2.93	0.84	28.7	- ^{g)}	- ^{g)}
	2014		133	1.78	0.16	8.7	- ^{g)}	- ^{g)}
	2016		118	1.51	0.60	40.0	- ^{g)}	- ^{g)}
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	3	4.5
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	4	6
	2010	尿素	140	14.11	0.11	0.8	3	4.5
	2014	有機質肥料	126	9.13	0.11	1.2	4	6
	2015	尿素	111	6.57	0.19	2.9	4	6
	2016	尿素	117	14.90	0.15	1.0	3	4.5
A-N	2006	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	150	11.46	0.10	0.9	3	4.5
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	4	6
	2008	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	147	12.56	0.16	1.2	3	4.5
	2009	硝酸アンモニア,硝酸アンモニア石灰肥料	144	5.56	0.07	1.3	4	6
	2010	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	128	11.53	0.18	1.6	3	4.5
	2011	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	138	13.49	0.18	1.3	3	4.5
	2012		130	2.39	0.04	1.9	4	6
	2013	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	136	9.92	0.74	7.5	4	6
	2014	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	122	7.99	0.12	1.5	4	6
	2015	りん酸アンモニア,硝酸アンモニア	106	2.33	0.08	3.4	4	6

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) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他成分は%(質量分率)

g) CRSD_Rは水分測定のような経験的分析法には適用されない。h) 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の統計量はどちらの試験成績も含んでいるため適用できない。

表5-1 (続き)

試験項目	実施年	試験項目に由来する 主な原料名	参加試験 研究室数	Median ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
A-N	2016	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	114	11.94	0.26	2.2	3	4.5
N-N	2009	硝酸アンモニア,硝酸アンモニア石灰肥料	123	3.62	0.11	3.2	4	6
	2012		115	2.17	0.10	4.8	4	6
	2015	硝酸アンモニア	92	1.29	0.07	5.5	4	6
T-P ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	3	4.5
C-P ₂ O ₅	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	4	6
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	3	4.5
	2010	りん酸アンモニア	141	14.59	0.18	1.2	3	4.5
	2013	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	129	20.60	0.20	1.0	3	4.5
	2014	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	126	10.41	0.12	1.2	3	4.5
	2016	りん酸アンモニア, 重過りん酸石灰	114	18.21	0.14	0.8	3	4.5
S-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰, りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	3	4.5
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	4	6
	2011	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	114	17.44	0.22	1.3	3	4.5
W-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰, りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	4	6
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	4	6
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	4	6
	2009	過りん酸石灰	144	4.57	0.08	1.8	4	6
	2010	りん酸アンモニア	144	11.56	0.52	4.5	3	4.5
	2011	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	133	14.51	0.19	1.3	3	4.5
	2012		131	2.86	0.06	2.1	4	6
	2013	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	134	12.09	0.38	3.1	3	4.5
	2014	りん酸アンモニア, 過りん酸石灰	132	5.34	0.12	2.2	4	6
	2015	りん酸アンモニア	126	6.15	0.07	1.1	4	6
	2016	りん酸アンモニア, 重過りん酸石灰	120	13.68	0.23	1.7	3	4.5
C-K ₂ O	2011	硫酸加里	122	10.41	0.23	2.2	3	4.5
W-K ₂ O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	3	4.5
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	4	6
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	3	4.5

表5-1 (続き)

試験項目	実施年	試験項目に由来する 主な原料名	参加試験 室数	Median ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
W-K ₂ O	2009	硫酸加里	145	8.35	0.13	1.5	4	6
	2010	塩化加里	142	14.72	0.17	1.2	3	5
	2011	塩化加里	132	10.17	0.17	1.7	3	4.5
	2012		131	2.43	0.06	2.4	4	6
	2013	塩化加里, 硫酸加里苦土	132	11.74	0.35	3.0	3	4.5
	2014	硫酸加里	130	8.80	0.16	1.8	4	6
	2015	塩化加里	124	6.27	0.10	1.7	4	6
	2016	塩化加里	115	14.97	0.24	1.6	3	4.5
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	4	6
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	4	6
	2010	副産苦土肥料	137	3.11	0.07	2.4	4	6
	2011	水酸化苦土肥料	128	2.48	0.07	2.8	4	6
	2013	副産苦土肥料, 硫酸加里 苦土	129	6.18	0.13	2.2	4	6
	2014	副産苦土肥料	122	3.37	0.08	2.4	4	6
	2016	副産苦土肥料	115	2.40	0.08	3.4	4	6
W-MgO	2011	水酸化苦土肥料	119	1.94	0.09	4.6	4	6
	2012		116	1.68	0.05	3.1	4	6
	2013	硫酸加里苦土	120	3.79	0.68	18.0	4	6
	2014	副産苦土肥料	120	1.89	0.18	9.5	4	6
	2015	塩化マグネシウム	118	1.15	0.04	3.1	4	6
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	6	9
	2013	熔成微量元素複合肥料	115	0.51	0.01	2.8	6	9
W-MnO	2012		112	1.25	0.03	2.4	4	6
	2015	硫酸マンガン	107	0.09	0.00	2.8	8	12
C-B ₂ O ₃	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.28	0.02	5.6	6	9
	2013	熔成微量元素複合肥料	104	0.25	0.01	5.5	6	9
W-B ₂ O ₃	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	6	9
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	6	9
	2010	ほう酸塩肥料	116	0.29	0.01	3.4	6	9
	2012		103	0.24	0.01	3.6	6	9
	2015	ほう酸塩肥料	97	0.126	0.004	3.5	6	9
	2016	ほう酸塩肥料	91	0.162	0.007	4.6	6	9
W-Ca	2015	塩化カルシウム	95	0.223	0.020	8.8	6	9
Fe	2012		86	0.240	0.013	5.4	6	9
Cu	2012		88	0.0545	0.0014	2.6	8	12
Zn	2012		87	0.0595	0.0029	4.8	8	12
Mo	2012		52	0.210	0.010	4.7	6	9

表5-1 (続き)

試験項目	実施年	試験項目に由来する 主な原料名	参加試験 室数	Median ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	16	24
	2007		68	3.84	0.38	9.8	16	24
	2008		65	4.14	0.41	9.8	16	24
	2009		59	4.31	0.60	13.9	16	24
	2010		61	3.62	0.36	9.8	16	24
	2011		52	4.74	0.61	12.9	16	24
	2013		52	10.31	0.99	9.6	11	16.5
	2014		47	2.64	0.32	12.2	16	24
	2016		45	9.68	0.99	10.3	16	24
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	16	24
	2007		85	1.24	0.12	9.6	16	24
	2008		86	2.60	0.15	5.9	16	24
	2009		73	0.47	0.08	17.3	22	33
	2010		79	1.22	0.08	6.7	16	24
	2011		74	2.03	0.09	4.4	16	24
	2013		65	3.02	0.24	8.1	16	24
	2014		61	0.55	0.08	13.8	22	33
U-N	2016	尿素	52	2.54	0.37	14.7	- ^{h)}	- ^{h)}

表5-2 鉍さいけい酸質肥料における2006～2016年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	参加 試験室数	Median ^{a)} (%) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
S-SiO ₂	2006	66	33.92	0.60	1.8	2.5	3.8
	2007	67	28.25	0.87	3.1	2.5	3.8
	2008	68	33.35	0.49	1.5	2.5	3.8
	2009	69	32.67	0.62	1.9	2.5	3.8
	2010	67	33.52	0.57	1.7	2.5	3.8
	2011	59	30.69	0.75	2.4	2.5	3.8
	2012	67	36.15	0.48	1.3	2.5	3.8
	2013	60	35.18	0.55	1.6	2.5	3.8
	2014	63	34.10	0.36	1.1	2.5	3.8
	2015	62	32.34	0.71	2.2	2.5	3.8
2016	58	34.62	0.54	1.6	2.5	3.8	

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

表5-2 (続き)

試験項目	実施年	参加 試験室数	Median ^{a)} (%) [†]	NIQR ^{b)} (%) [†]	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
AL	2006	75	50.56	0.64	1.3	2.5	3.8
	2007	83	48.70	0.76	1.6	2.5	3.8
	2008	86	50.90	0.71	1.4	2.5	3.8
	2009	85	39.03	0.92	2.4	2.5	3.8
	2010	85	49.26	0.80	1.6	2.5	3.8
	2011	76	49.48	0.68	1.4	2.5	3.8
	2012	77	49.95	0.71	1.4	2.5	3.8
	2013	78	36.79	0.95	2.6	2.5	3.8
	2014	77	50.83	1.03	2.0	2.5	3.8
	2015	77	50.43	0.76	1.5	2.5	3.8
	2016	66	50.42	1.03	2.1	2.5	3.8
S-CaO	2009	58	32.68	0.90	2.8	2.5	3.8
	2010	56	41.64	0.78	1.9	2.5	3.8
	2011	55	40.78	0.23	0.6	2.5	3.8
	2012	57	40.53	0.60	1.5	2.5	3.8
	2013	61	30.09	0.70	2.3	2.5	3.8
	2014	58	42.79	1.14	2.7	2.5	3.8
	2015	57	41.02	1.02	2.5	2.5	3.8
2016	52	40.01	1.03	2.6	2.5	3.8	
S-MgO	2009	58	4.48	0.10	2.3	4	6
	2010	56	5.38	0.08	1.5	4	6
	2011	55	6.24	0.12	1.9	4	6
	2012	56	6.86	0.14	2.0	4	6
	2013	61	4.62	0.16	3.4	4	6
	2014	58	5.78	0.13	2.2	4	6
	2015	58	6.60	0.16	2.4	4	6
	2016	52	7.45	0.15	2.0	4	6
C-MgO	2006	78	6.18	0.13	2.0	4	6
	2007	86	3.17	0.21	6.6	4	6
	2008	89	5.80	0.14	2.4	4	6
	2009	87	2.34	0.20	8.7	4	6
	2010	88	5.42	0.11	2.1	4	6
	2011	78	3.36	0.23	6.8	4	6
	2012	81	6.77	0.19	2.8	4	6
	2013	79	3.77	0.14	3.6	4	6
	2014	79	5.71	0.17	3.1	4	6
	2015	80	4.87	0.25	5.2	4	6
	2016	73	7.36	0.13	1.8	4	6

表6 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)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
(化成肥料)							
Mois	乾燥機による乾燥減量法	116	1.51	0.57	38.0	4	6
T-N	ケルダール法	104	14.90	0.14	0.9	3	4.5
	燃焼法	9	14.88	0.20	1.3	3	4.5
A-N	ホルムアルデヒド法	30	12.15	0.11	0.9	3	4.5
	蒸留法	80	11.84	0.24	2.1	3	4.5
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	113	18.21	0.14	0.8	3	4.5
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	120	13.68	0.23	1.7	3	4.5
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	86	15.00	0.28	1.8	3	4.5
	フレイム光度法	27	14.96	0.15	1.0	3	4.5
C-MgO	フレイム原子吸光法	110	2.40	0.08	3.4	4	6
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	88	0.160	0.007	4.6	6	9
T-As	水素化物発生原子吸光法	18	9.81	0.87	8.9	16	24
	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	21	9.37	1.35	14.4	16	24
U-N	ウレアーゼ法	43	2.46	0.32	13.0	8	12
	高速液体クロマトグラフ法	7	2.92	0.01	0.4	8	12
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	42	34.63	0.50	1.4	2.5	3.8
	過塩素酸法	15	34.44	0.60	1.7	2.5	3.8
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	14	50.96	0.98	1.9	2.5	3.8
	フレイム原子吸光法	49	50.36	0.81	1.6	2.5	3.8
S-CaO	フレイム原子吸光法	48	40.01	0.80	2.0	2.5	3.8
S-MgO	フレイム原子吸光法	49	7.45	0.14	1.9	4	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	67	7.38	0.13	1.8	4	6

a) 全体の中央値

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

b) ロバスト標準偏差

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

c) ロバスト相対標準偏差

f) T-As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C-P₂O₅とC-MgO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S-MgOとC-MgO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。

なお、2) 及び 3)を参考に「4) 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。

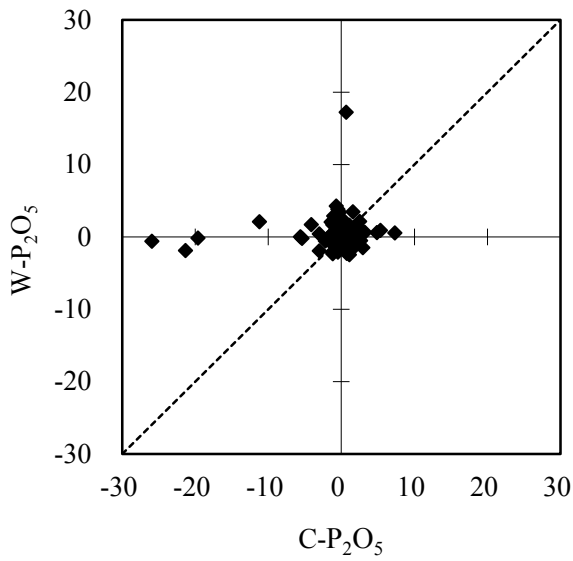


図2-1 化成肥料中のC-P₂O₅—
W-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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)

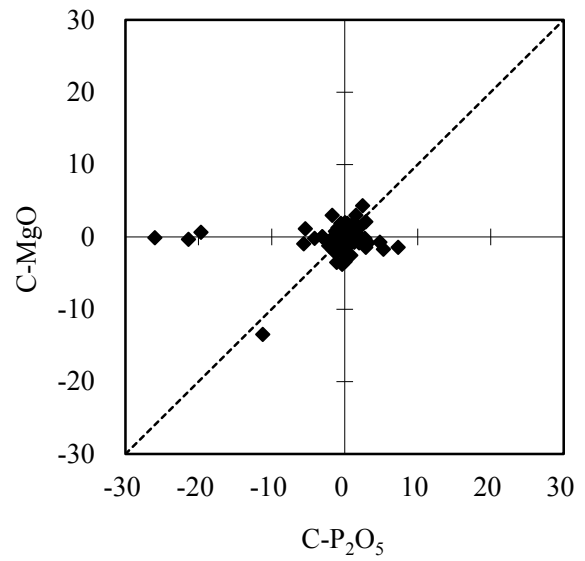


図2-2 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

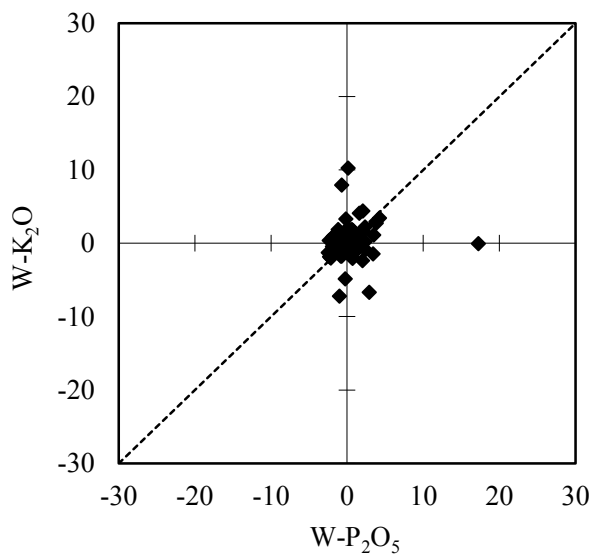


図2-3 化成肥料中のW-P₂O₅—
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

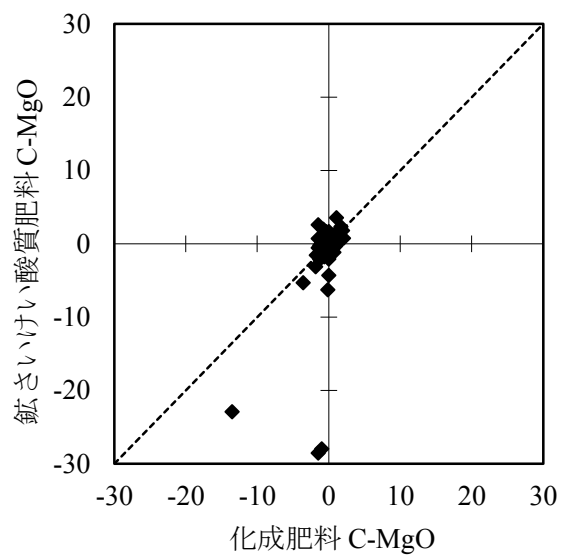


図2-4 化成肥料中及び鉍さいけい酸質
肥料中のC-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

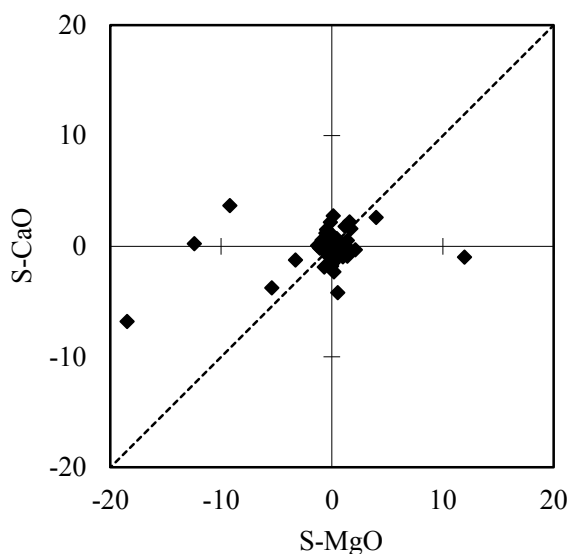


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO—S-CaOのzスコアの関係

◆ 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)

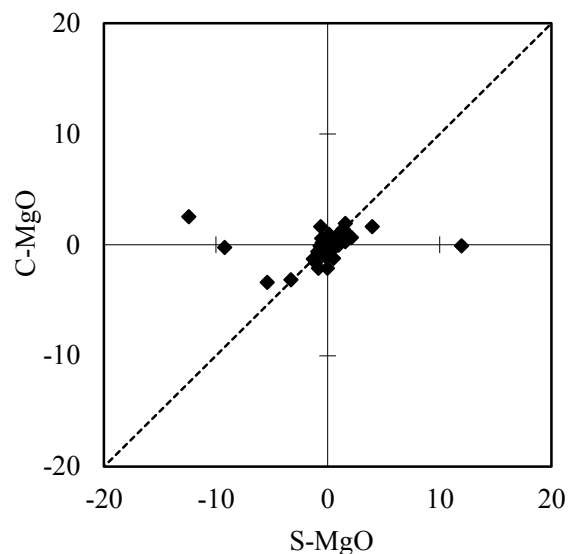


図2-6 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO—C-MgOのzスコアの関係

◆ 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 118 試験室のうち、116 試験室が乾燥器による乾燥減量法、2 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 1.81 % (質量分率)、Median は 1.51 % (質量分率)、NIQR は 0.60 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 93 % 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 3 % である 4 試験室が該当した。Median に対して NIQR が大きく、 RSD_{rob} は 40.0 % と分析成績のばらつきが大きい結果となった。度数分布においてもピークが 2 つ確認された。この原因としては、乾燥温度及び乾燥時間が異なっていた可能性、あるいは 75°C 4 時間の乾燥条件で減量が不安定な物質が含まれていたこと等が考えられる。詳解肥料分析法⁹⁾によると、尿素は 85°C 以上で分解に基づく著しい減量が認められるため、75°C 4 時間の条件で乾燥することとされている。しかしながら、試験を実施するに当たって各試験室へ当初配布した実施要領の乾燥条件に 100 °C 3 時間と誤りが記載されており、配布後修正した経緯があった。このため万が一誤った条件のまま測定を行った試験室が複数あった場合、実施要領の誤りがばらつきの一因となっている可能性がある。また、今回使用した試料は、原料として化成肥料のりん安が 35 % 以上用いられている肥料であった。リン酸二アンモニウムは 100°C 以下の温度でリン酸一アンモニウムとアンモニアに分解するため、これを含有する肥料では処理前後の窒素全量を測定してその差を揮発物であるアンモニアに換算して乾燥減量から差し引くこととしている⁹⁾。今回は揮発物の補正はしておらず、75°C 4 時間の条件では揮発の程度にばらつきが生じた可能性も考えられる。水分測定の際は適切な方法及び条件を選択することに注意する必要がある。

(2) 化成肥料中の窒素全量 (T-N)

参加 114 試験室のうち、104 試験室がケルダール法、9 試験室が燃焼法、3 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14.87%(質量分率)、Medianは14.90%(質量分率)、*NIQR*は0.15%(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91%となる107試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の6%である7試験室が該当した。そのうち6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。

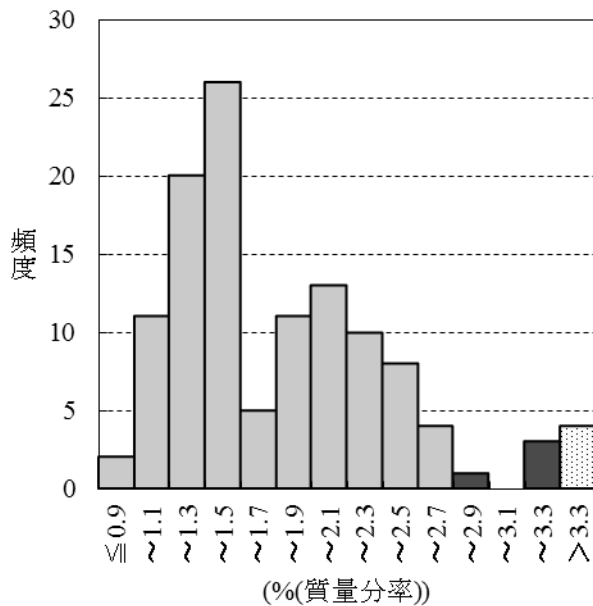


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

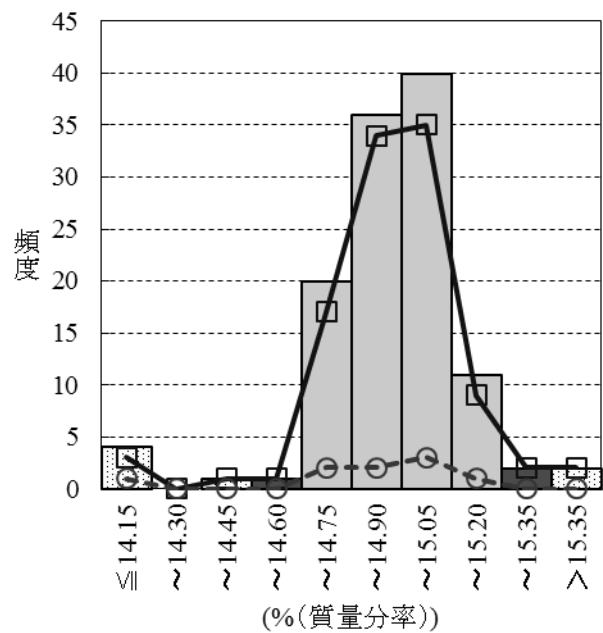


図3-2 化成肥料中の窒素全量の分析成績

■ 不満足 ■ 満足 -○- 燃焼法 ■ 疑わしい □ ケルダール法

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加114試験室のうち、30試験室がホルムアルデヒド法、80試験室が蒸留法、3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11.86%(質量分率)、Medianは11.94%(質量分率)、*NIQR*は0.26%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89%となる101試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の4%である5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。ホルムアルデヒド法及び蒸留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1%で差が認められ、ホルムアルデヒド法の分析成績が有意に高かった。ホルムアルデヒド法の値が高値となったか、蒸留法の値が低値となったか、または両方の要因が重なって生じている可能性も考えられる。ホルムアルデヒド法については、りん酸による誤差を生じるために塩化アルミニウム溶液等の添加によるりん酸除去操作や、ホルムアルデヒド溶液を添加する前のpH調整操作、滴定の終点の見極め等の個々の分析操作を正確に行うことに注意する必要がある。蒸留法は、蒸留操作初期にアンモニアの流出が多く低値の原因となるため、アルカリ剤の添加後は蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着することによって注意する必要がある。

(4) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

参加 114 試験室のうち、113 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 3-4 に示す。平均値は 18.13 % (質量分率)、Median は 18.21 % (質量分率)、NIQR は 0.14 % (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 95 試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % にあたる 13 試験室が該当し、これらは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 分の間に測定を終了させることに注意する必要がある。

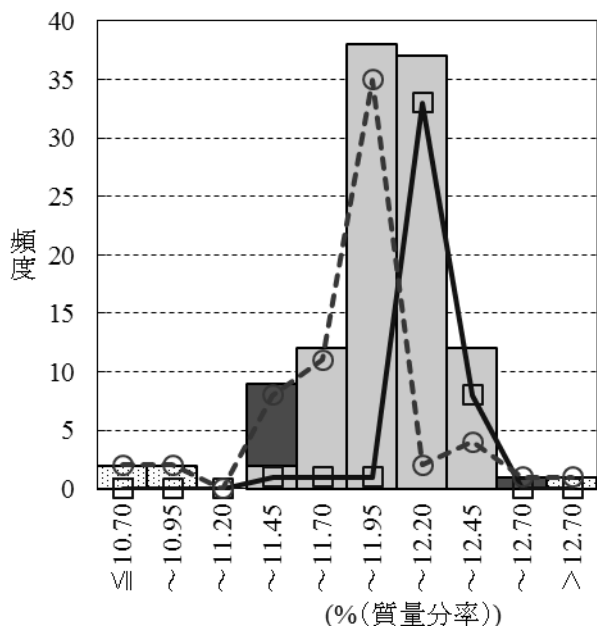


図3-3 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい
 ホルムアルデヒド法
 蒸留法

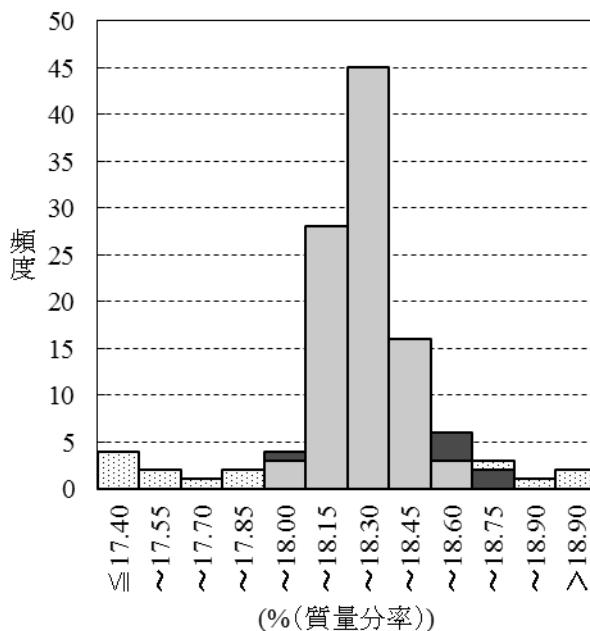


図3-4 化成肥料中のく溶性りん酸の分析成績

不満足
 満足
 疑わしい

(5) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 120 試験室のうち、全ての試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。平均値は 13.74 % (質量分率)、Median は 13.68 % (質量分率)、NIQR は 0.23 % (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 102 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 5 試験室が該当した。

(6) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加 115 試験室のうち、86 試験室がフレイム原子吸光法、27 試験室がフレイム光度法、1 試験室が ICP 発光分光分析法、1 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-6 に示す。平均値は 14.98 % (質量分率)、Median は 14.97 % (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 86 % となる 99 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 10 試験室が該当し、これらはフレイム原子吸光法を用いた試験室であった。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 % で差は認

められなかった。フレイム光度法及び原子吸光測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。

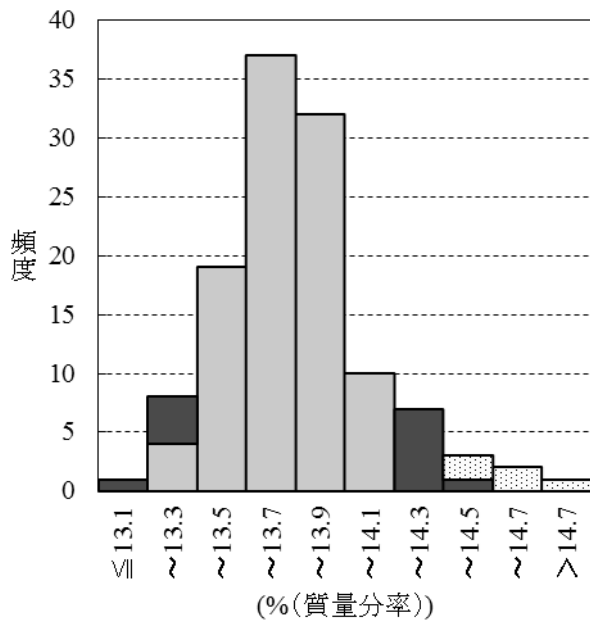


図3-5 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

不満足 疑わしい 満足

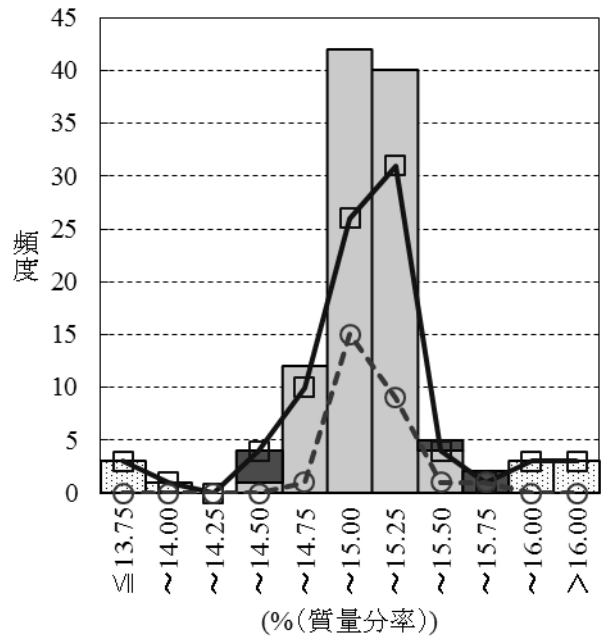


図3-6 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

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

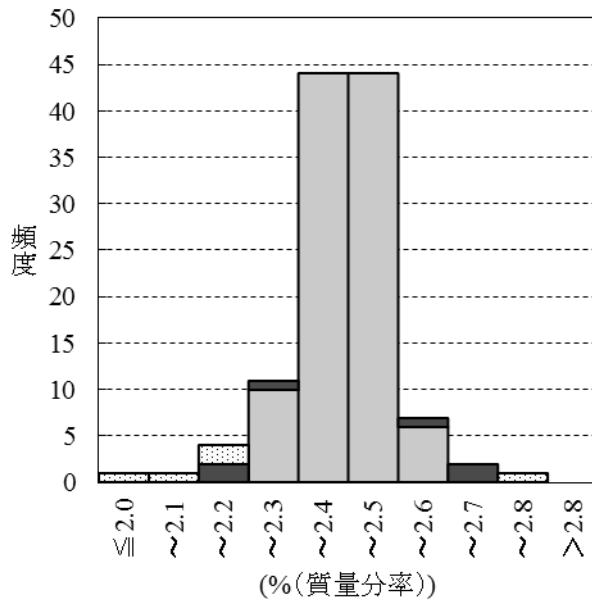


図3-7 化成肥料中の水溶性マグネシウムの分析成績

不満足 疑わしい 満足

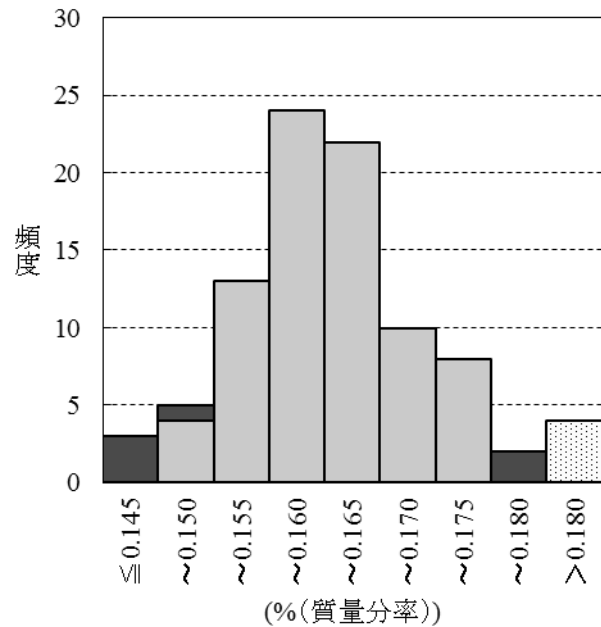


図3-8 化成肥料中の水溶性ほう素の分析成績

不満足 疑わしい 満足

(7) 化成肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加 115 試験室のうち、110 試験室がフレイム原子吸光法、3 試験室が ICP 発光分光分析法、2 試験室が EDTA 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 2.39 % (質量分率)、Median は 2.40 % (質量分率)、NIQR は 0.08 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 90 % となる 104 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 5 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 4 試験室、EDTA 法が 1 試験室であった。

(8) 化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

参加 91 試験室のうち、88 試験室がアゾメチン H 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 3-8 に示す。平均値は 0.163 % (質量分率)、Median は 0.162 % (質量分率)、NIQR は 0.007 % (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 81 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、これらはアゾメチン H 法を用いた試験室であった。

(9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 45 試験室のうち、18 試験室が水素化物発生原子吸光法、21 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法、4 試験室が ICP 発光分光分析法、2 試験室が ICP 質量分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。平均値は 9.38 mg/kg、Median は 9.68 mg/kg、NIQR は 0.99 mg/kg であり、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % となる 38 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 2 試験室が該当し、水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミン酸銀法が 1 試験室ずつであった。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) 化成肥料中の尿素性窒素(U-N)

参加 52 試験室のうち、44 試験室がウレアーゼ法、6 試験室が HPLC 法、2 試験室がジメチルアミノベンズアルデヒド法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-10 に示す。平均値は 2.48 % (質量分率)、Median は 2.54 % (質量分率)、NIQR は 0.37 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 96 % となる 50 試験室であった。「不満足」と評価された試験室はなかった。ウレアーゼ法による分析成績とその他の 2 方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、ウレアーゼ法の分析成績が有意に低かった。ウレアーゼ法は、ウレアーゼにより尿素を分解し、生じたアンモニア性窒素を測定する方法であるため、ウレアーゼが分解に作用する際の温度や pH 等の条件を整える点が重要と考えられる。特にウレアーゼ添加前の指示薬としてメチルレッドを用いた pH 調整について、正確に終点(黄赤色で pH6.0 程度)を見極めることに注意する必要がある。また、ウレアーゼの抽出液空試験は必ず未分解の試験溶液を調製し、A-N の測定を行うことに注意する。

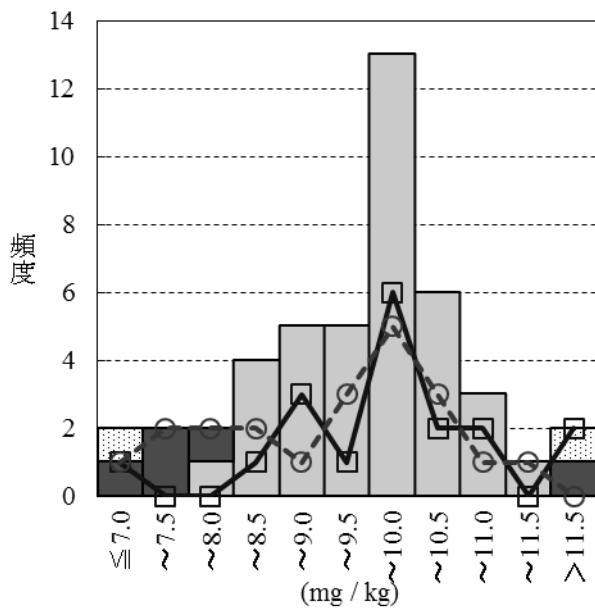


図3-9 化成肥料中のひ素全量の分析成績

- 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

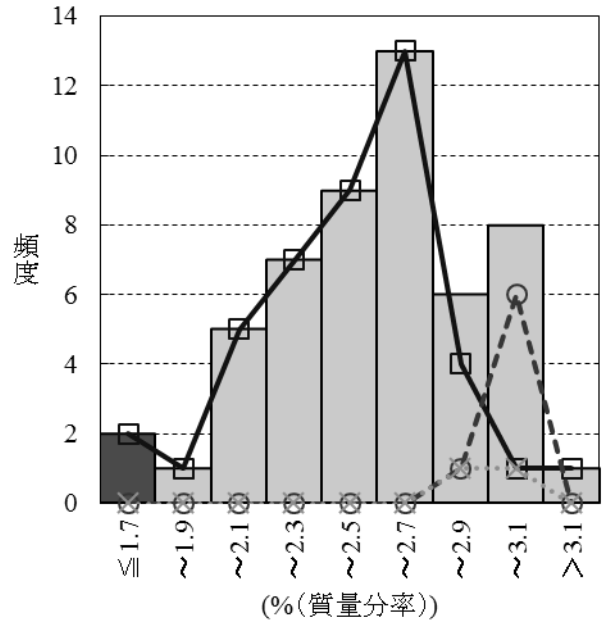


図3-10 化成肥料中の尿素性窒素の分析成績

- 不満足
- 疑わしい
- 満足
- ウレアーゼ法
- HPLC法
- 吸光度法

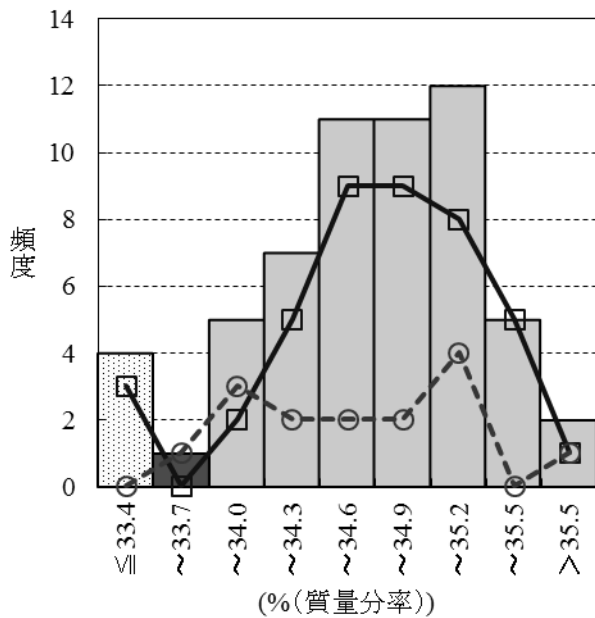


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

- 不満足
- 疑わしい
- 満足
- ふっ化カリウム法
- 過塩素酸法

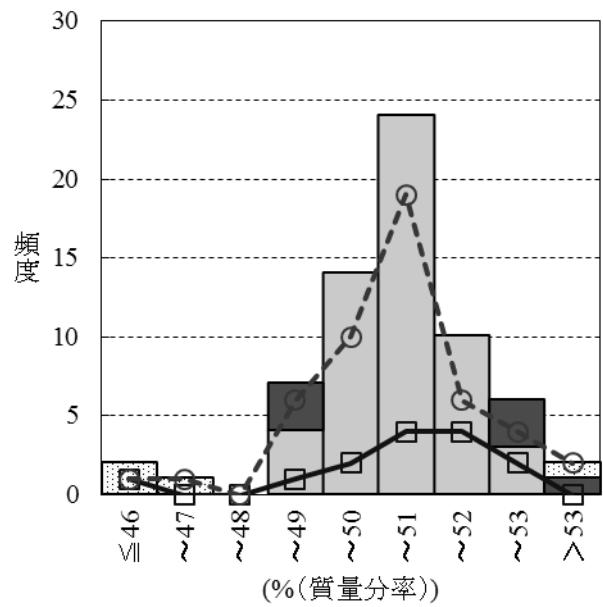


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

- 不満足
- 疑わしい
- 満足
- EDTA法
- フレイム原子吸光法

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加58試験室のうち、42試験室がふっ化カリウム法、15試験室が過塩素酸法、1試験室が塩酸法を用いた。試験成績の度数分布を図4-1に示す。平均値は34.40%(質量分率)、Medianは34.62%(質量分率)、NIQRは0.54%(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53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3試験室、塩酸法が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。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加66試験室のうち、14試験室がEDTA法、49試験室がフレイム原子吸光法、2試験室がICP発光分光分析法、1試験室が可溶性石灰をフレイム原子吸光法で測定した可溶性石灰とEDTA法で測定した可溶性苦土から算出する方法を用いた。試験成績の度数分布を図4-2に示す。平均値は50.21%(質量分率)、Medianは50.42%(質量分率)、NIQRは1.03%(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55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4試験室が該当し、EDTA法が1試験室、フレイム原子吸光法が3試験室であった。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。

アルカリ分の分析成績の報告に際して、可溶性石灰及(S-CaO)び可溶性苦土(S-MgO)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。S-CaOは52試験室から報告があり、48試験室がフレイム原子吸光法、2試験室がICP-OES法、1試験室がEDTA法、1試験室がEDTA法により測定したアルカリ分と可溶性苦土から算出する方法を用いた。試験成績の度数分布を図4-3に示す。平均値は39.85%(質量分率)、Medianは40.01%(質量分率)、NIQRは1.03%(質量分率)であり、「不満足」と評価された試験室は全体の8%にあたる4試験室であった。S-MgOは52試験室から報告があり、49試験室がフレイム原子吸光法、2試験室がICP-OES法及び1試験室がEDTA法を用いた。試験成績の度数分布を図4-4に示す。平均値は7.37%(質量分率)、Medianは7.45%(質量分率)、NIQRは0.15%(質量分率)であり、「不満足」と評価された試験室は全体の13%にあたる7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。

(13) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加73試験室のうち、67試験室がフレイム原子吸光法を用い、EDTA法及びICP発光分光分析法を各3試験室が用いた。試験成績の度数分布を図4-5に示す。平均値は7.21%(質量分率)、Medianは7.36%(質量分率)、NIQRは0.13%(質量分率)であり、「満足」と評価された試験室は全体の78%となる57試験室であった。「不満足」と評価された試験室は全体の14%にあたる10試験室が該当し、フレイム原子吸光法が8試験室、EDTA法が2試験室であった。

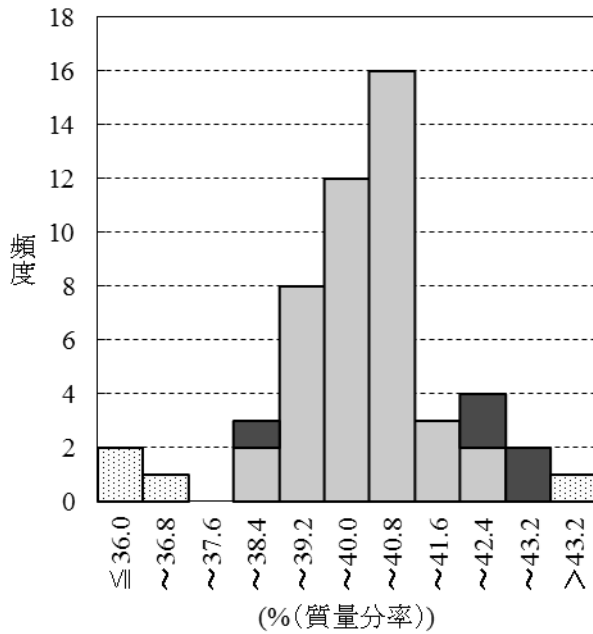


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

不満足 疑わしい 満足

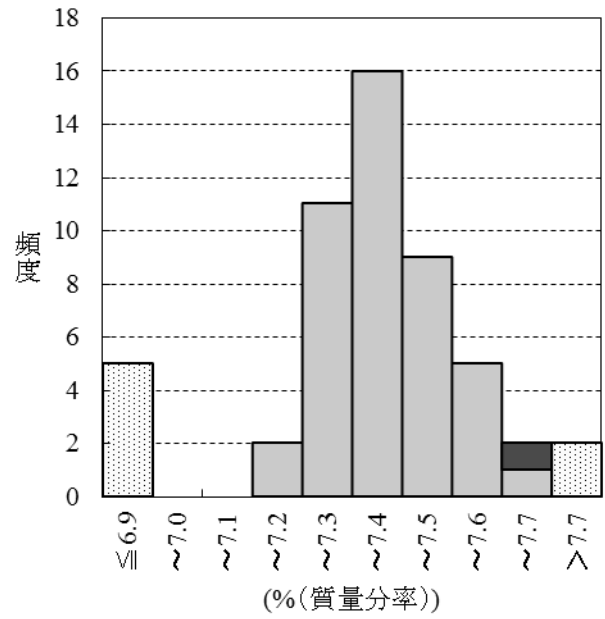


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

不満足 疑わしい 満足

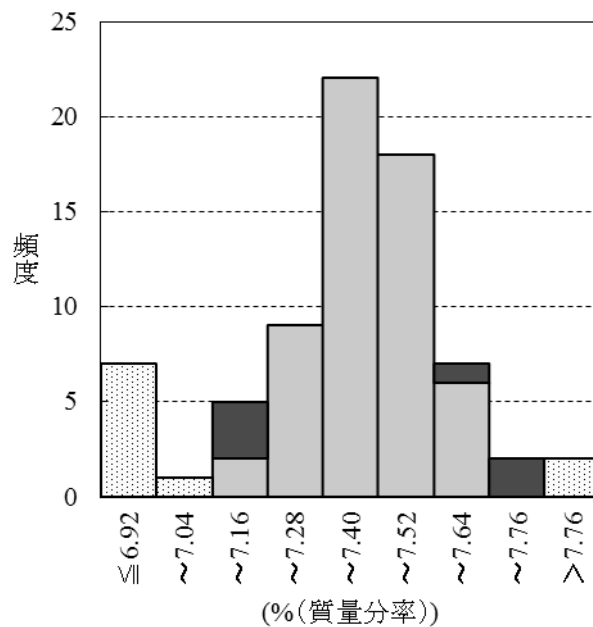


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

不満足 疑わしい 満足

表7 内部品質管理試験状況

	回答数	内部品質管理に用いた管理試料(複数回答可)		
		認証標準物質	過去の共通試料	独自の管理資料
内部品質管理試験実施	88	49	49	11
内部品質管理試験不実施	52	-	-	-
無回答	6	-	-	-

表8 独自の管理試料とその判断基準の事例

成分	独自の管理試料	判断基準
AL	自社生産後に分析済みの 炭酸カルシウム肥料	直近分析値との比較
A-N	硫酸アンモニウム	理論値との比較
W-P ₂ O ₅ ・W-K ₂ O	りん酸二水素カリウム	理論値との比較
W-B ₂ O ₃	ほう酸	理論値との比較
W-MgO	硫酸マグネシウム	理論値との比較
U-N	尿素	添加回収率

5) 内部品質管理と評価結果の傾向

この外部精度管理試験で行った分析について、肥料認証標準物質等を用いた内部品質管理試験の実施状況を調査した。表7のとおり、140試験室(全体の95%)から回答があった。88試験室(全体の60%)が何らかの標準物質を用いて内部品質管理を実施しており、52試験室(全体の35%)が実施していなかった。また、内部品質管理のための管理試料として、49試験室(全体の33%)が認証標準物質、49試験室(全体の33%)が過去の共通試料、11試験室(全体の7%)が独自の管理試料を用いていた(複数回答可)。

併せて管理試料の測定値に対する評価方法を調査したところ、肥料認証標準物質を用いた試験室の80%以上は認証標準物質の使い方¹⁰⁾に記載されている警戒限界・処置限界で判断する方法をとっていた。また、過去の共通試料を用いた試験室の90%以上はzスコアで評価する方法を用いていた。その他、独自の管理試料により内部品質管理をしている試験室において使用していた管理試料及び判断基準の事例を表8に示した。硫酸アンモニウム等の試薬を利用し、含有成分の理論値と比較するという方法を用いている事例が多いことがうかがえた。

今回の調査では、各試験成分毎に使用した管理試料の種類やその測定値の調査も行っている。この結果と今回実施した共通試料のzスコアを比較した。まず、各共通試料のそれぞれの試験成分毎に内部品質管理試験の実施の有無と試験成績の関係を調査した。化成肥料と鉱さいけい酸質肥料における調査結果を表9及び表10に示した。W-B₂O₃、T-As、AL等の一部の成分を除いて、内部品質管理を実施したほうが試験成績について不満足と評価される試験室が少ない傾向がみられた。また、内部品質管理試験を実施している試験室でも、不満足と評価された試験室の中には、肥料認証標準物質の測定値が処置限界の範囲を超えていたり、過去の共通試料の測定値が $|z| \geq 3$ となっているものが確認された。内部品質管理試験の成績が処置線の範囲を超えたり $|z| \geq 3$ となった場合は、その一連の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる¹⁰⁾。

表9 化成肥料における内部品質管理試験の実施状況と試験成績

成分	内部品質管理 試験の実施	試験室数		不満足 の割合 (%) ^{a)}
		回答	不満足 ($ z \geq 3$)	
T-N	無	66	6	9
	有	51	1 ^{b)}	2
A-N	無	53	5	9
	有	61	0	0
C-P ₂ O ₅	無	59	8	14
	有	55	5 ^{b)}	9
W-P ₂ O ₅	無	66	4	6
	有	54	1	2
W-K ₂ O	無	44	9	20
	有	71	3 ^{b)}	4
C-MgO	無	61	4	7
	有	54	1	2
W-B ₂ O ₃	無	69	3	4
	有	22	1	5
T-As	無	25	0	0
	有	20	2	10

a) 不満足割合 (%) = 不満足と評価された試験室数 / 回答のあった試験室数 × 100

b) 内部品質管理試験結果が不適切(処置限界範囲外等)だった試験室を含む。

表10 鉍さいけい酸質肥料における内部品質管理試験の実施状況と試験成績

成分	内部品質管理 試験の実施	試験室数		不満足 の割合 (%) ^{a)}
		回答	不満足 ($ z \geq 3$)	
S-SiO ₂	無	32	3	9
	有	26	1	4
AL	無	40	2	5
	有	26	2 ^{b)}	8
S-CaO	無	28	3	11
	有	24	1 ^{b)}	4
S-MgO	無	29	6	21
	有	23	1	4
C-MgO	無	46	8	17
	有	27	1	4

a) 不満足割合 (%) = 不満足と評価された試験室数 / 回答のあった試験室数 × 100

b) 内部品質管理試験結果が不適切(処置限界範囲外等)だった試験室を含む。

6. 総 括

2016年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料10成分に132試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に75試験室が参加した。各成分において、平均値 Mean と中央値 Median は近い値であったが一部でやや乖離した項目もみられ、外れ値の影響を受けていることが考えられた。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 78 %~96 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 0 %~13 %であった。複数の試験法による報告で 7 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 (A-N) においてホルムアルデヒド法と蒸留法の方法間で有意な差が認められた (有意水準 1 %)。また、尿素性窒素については、ウレアーゼ法とそれ以外の方法間で有意な差が認められた (有意水準 1 %)。この差の原因については今後も検討が必要と考えられ、操作、試料、試験法のいずれかに起因するのか今後注意していく必要がある。また、内部品質管理に関わる調査では、約 6 割の試験室が何らかの標準物質を用いた内部品質管理を行っていることがわかった。また、内部品質管理試験を実施している試験室は、実施していない試験室と比較して、 z スコアによる不満足の評価を受ける試験室が少ない傾向が見られ、内部品質管理の重要性がうかがえた。

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、エムシー・ファーティコム株式会社宇部工場及び清水工業株式会社市橋工場の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2005, 「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) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法(2015)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf>
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 高速液体クロマトグラフ法による肥料中の尿素性窒素試験法 (参考法) <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/sub9_5.pdf>
- 8) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法(2016), p442~444
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2016.pdf>
- 9) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.20~26, 養賢堂, 東京 (1988)
- 10) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 本認証標準物質の使い方
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/tukaikata_14b.pdf>

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2016

Kohei ITO¹, Toshifumi FUJITA², Masaki CHIDA², Koichiro SUZUKI³, Hisashi TSUTSUI⁴, Shingo MATSUO⁵, Keiji YAGI⁶, Souichi IGARASHI⁷, Yuji SHIRAI¹ and Toshiaki IMAGAWA⁸

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

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

(Now) Nagasaki Prefecture Kenhoku Development Bureau Agriculture & Forestry Department

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2016, 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), water-soluble boron (W-B₂O₃), total arsenic and 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 132 participants which received a liquid compound fertilizer sample, 45~120 results were returned for each element. From the 75 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 58~73 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 78 %~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 distribution difference was observed between the different methods used except for 2 element (A-N and U-N).

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

(Research Report of Fertilizer, **10**, 141~167, 2017)