

11 2017年度 肥料認証標準物質の開発

— 高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製 —

秋元里乃¹, 小塚健志², 坂井田里子², 伊藤浩平³,
中村信仁², 橋本良美², 白井裕治²

キーワード 認証標準物質, 高度化成肥料, 主成分, ISO/IEC Guide 31,
ISO/IEC Guide 35, 共同試験

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 安全な肥料の流通を確保するために立入検査を実施し, その際に収去した肥料の主成分及び有害成分の分析を実施しているが, これらの分析を行うにあたり試験法の信頼性確保が求められている. 従前より, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場からの分析依頼を受けた分析機関, 肥料検査機関等の試験室では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のため, 管理試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われ, 更に共通試料を用いた試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施している. 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 17025:2017(JIS Q17025:2018)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. その要求事項において「認証標準物質の定期的な使用」及び「試験所間の比較又は技能試験プログラムへの参加」が推奨されている.

現在, FAMICにおいては, 肥料認証標準物質 A(高度化成肥料), 肥料認証標準物質 B(普通化成肥料)及び肥料認証標準物質 C(汚泥発酵肥料)を調製・販売しており, これらの調製については国際的整合性確保のため ISO Guide 34:2009(JIS Q 0034:2012)³⁾の「5 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31:2000(JIS Q 0031:2002)⁵⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである. 2017年度は新たに肥料認証標準物質 A(FAMIC-A-17)を調製し, その主要な成分等について 16 試験室で共同試験を実施し, 認証値の値付けをしたので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 基材の選定

肥料認証標準物質 A の基材として, リン酸アンモニア, 硫酸アンモニア, 尿素, 塩化加里, 軽焼マグネシア, ほう酸塩肥料及び熔成微量元素複合肥料を原料として製造された市販の高度化成肥料を用いた. 基材の選定にあたっては, 尿素を使用し, アンモニア及び硫酸を添加して造粒していることを確認し選定した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 肥飼料安全検査部 (現)農林水産省関東農政局

² 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

³ 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 (現)農薬検査部

2) 認証標準物質候補の調製

購入した肥料は、FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調製室においてハンマー式粉砕機(目開き 1 mm)で粉砕した後、超遠心粉砕機(目開き 500 μm)で粉砕した。その後、目開き 500 μm ふるいを通過させた。基材選定時と成分量が大きく変動していないことを確認後、よく混合し均質化し、約 140 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。

3) 試験項目

平成 28 年度肥料認証標準物質調製部会において協議し、表 1 の 11 成分を試験項目とした。

表 1 肥料認証標準物質候補 A の試験成分及び試験法

試験成分	試験項目 番号 ^{a)}	試験法の概要	
		試料溶液調製方法等	測定方法
水分 (H ₂ O)	3.1.a	—	乾燥器による乾燥減量法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール硫酸分解	蒸留法-中和滴定法
	4.1.1.b	—	燃焼法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	—	蒸留法-中和滴定法
	4.1.2.b 備考6.	塩化カリウム溶液抽出	ホルムアルデヒド法-中和滴定法
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	2 % くえん酸溶液抽出	バナドモリブデン酸 アンモニウム吸光光度法
く溶性加里 (C-K ₂ O)	4.3.2.a	2 % くえん酸溶液抽出	フレイム原子吸光法 又は フレイム光度法
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.2.a	2 % くえん酸溶液抽出	フレイム原子吸光法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a	2 % くえん酸溶液抽出	フレイム原子吸光法
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	2 % くえん酸溶液抽出	アゾメチンH法
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	煮沸抽出	アゾメチンH法
尿素性窒素 (U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法
ビウレット性窒素 (B-N)	5.10.a	水抽出	高速液体クロマトグラフ法

a) 肥料等試験法(2016)の試験項目番号

4) 分析方法

各試験項目の試験法として肥料等試験法⁶⁾(表 1)を用いた。アンモニア性窒素については尿素入り肥料であるため、分析方法の選択としてはホルムアルデヒド法を選択すべきところであるが、ホルムアルデヒドの使用は忌避される(労働安全衛生法により特定業務従事者の健康診断が義務づけ)ことを考慮し、蒸留法でも実施した。

5) 均質性確認試験

IUPAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、認証標準物質候補 A (400 本)からランダムに 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、それぞれの試験項目を 2 点併行でランダムな順序で試験して均質性確認試験の成績とした。なお、窒素全量については燃焼法で、アンモニア性窒素についてはホルムアルデヒド法で実施した。

6) 共同試験

本標準物質の認証値設定のため、FAMIC 6 試験室、公益財団法人日本肥糧検定協会 2 試験室の他、肥料品質保全協議会主催「平成 27 年度全国共通試料による分析」に参加し、満足する成績を修めていた 8 分析室に協力を願い、全部で 16 試験室による共同試験を実施した。各試験室に共同試験用試料(製品と同様品)を 2 本配付し、それぞれの試料について日を変えて 3 点併行で試験を実施した。報告値は、C-MnO、C-B₂O₃ 及び W-B₂O₃ は小数第 4 位を四捨五入して小数第 3 位まで、ピウレット性窒素は小数第 5 位を四捨五入して小数第 4 位まで、それ以外の成分については小数第 3 位を四捨五入して小数第 2 位までに丸めることとした。

・共同試験参加試験室(五十音順)

エムシー・ファーターイコム株式会社 いわき工場

エムシー・ファーターイコム株式会社 宇部工場

小野田化学工業株式会社 新潟工場

片倉コープアグリ株式会社 関西支店姫路工場

コープエンジニアリング株式会社 新潟分析センター

公益財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部

公益財団法人 日本肥糧検定協会 本部

ジェイカムアグリ株式会社 富士工場

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

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

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

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

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

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター 本部

日東エフシー株式会社 名古屋工場

北海道肥料株式会社 室蘭工場

3. 結果及び考察

1) 均質性確認試験

均質性確認試験の成績及びその成績の一元配置による分散分析等から得られた統計量を表 2 に示した。Cochran 検定(上側危険率 1%)による外れ値はすべての成分において認められなかった。

次に、一元配置による分散分析の F 検定(片側有意水準 5%)を実施した結果、すべての成分について試料間に有意な差は認められなかった⁷⁾。水分を除いた併行相対標準偏差は 0.5%~4.6%であった。

表 2 均質性確認試験の結果

試験成分	試料数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (%) ^{k)}	s_r ^{c)} (%) ^{k)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	s_{bb} ^{f)} (%) ^{k)}	s_{b+r} ^{g)} (%) ^{k)}	RSD_{b+r} ^{h)} (%)	F 値 ^{i),j)}
水分(H ₂ O)	10 (0)	1.33	0.26	19.8	2	0	0.26	19.8	0.43
窒素全量(T-N)	10 (0)	14.03	0.07	0.5	1.5	0	0.07	0.5	0.57
アンモニア性窒素(A-N)	10 (0)	11.32	0.05	0.4	1.5	0	0.05	0.4	0.79
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	10 (0)	13.30	0.07	0.5	1.5	0	0.07	0.5	0.44
く溶性加里(C-K ₂ O)	10 (0)	14.34	0.20	1.4	1.5	0	0.20	1.4	0.65
く溶性苦土(C-MgO)	10 (0)	3.70	0.04	1.0	2	0	0.04	1.0	0.59
く溶性マンガン(C-MnO)	10 (0)	0.355	0.015	4.2	3	0	0.01	4.2	0.65
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	10 (0)	0.561	0.026	4.6	3	0.01	0.03	4.9	1.29
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	10 (0)	0.467	0.008	1.7	3	0	0.01	1.7	0.24
尿素性窒素(U-N)	10 (0)	2.27	0.02	0.8	4	0.01	0.02	0.8	1.25
ビウレット性窒素(B-N)	10 (0)	0.0078	0.0001	1.3	6	0	0.0001	1.3	0.63

a) 外れ値除外後の試料数,

() の値はCochran検定により外れ値となった試料数

b) 総平均値(外れ値除外後の試料数×2点併行分析)

c) 併行標準偏差

d) 併行相対標準偏差

e) 併行相対標準偏差の目安

f) 試料間標準偏差

g) 併行精度を含む試料間標準偏差

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

h) 併行精度を含む試料間相対標準偏差

i) 一元配置分散分析により算出された分散比

j) F 境界値; $F(9,10;0.05)=3.02$

k) 質量分率

2) 共同試験成績

各試験室から報告された共同試験成績を表 3 に示した。2 試験方法についての方法間比較を窒素全量について行ったところ、 F 検定により等分散であることを確認し、 t 検定により有意差が認められなかったため、2 方法の結果を合わせて解析することとした。一方、アンモニア性窒素については、2 試験方法間の分散は等分散ではなかったが、等分散でないと仮定した t 検定を行い有意差は認められなかった。そのため、アンモニア性窒素についても 2 試験方法の結果を合わせて解析することとした。

各試験項目の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)⁸⁾を参考に統計処理することとし、試験成績の外れ値を検出するために、Cochran 検定及び Grubbs 検定を実施し、有意水準 1%の外れ値を除外した。

Cochran 検定での棄却数は参加試験室の 2/9 まで⁹⁾とした。また、ビウレット性窒素については分析値(含有量)が定量下限付近であったため参考値とし、Cochran 検定による棄却を行わなかった。その後 Grubbs 検定を行ったが、シングル Grubbs 検定、ペア Grubbs 検定のいずれでも除外される試験室はなかった。

表3 共同試験成績

(質量分率%)

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
水分	A	1.15	1.16	1.15	1.17	1.14	1.16
	B	1.36	1.36	1.31	1.42	1.46	1.43
	C	1.14	1.18	1.16	1.03	1.04	1.04
	D	1.23	1.26	1.25	1.21	1.24	1.27
	E	1.24	1.17	1.19	1.27	1.22	1.18
	F	1.64	1.61	1.73	1.68	1.76	1.83
	G	1.66	1.60	1.78	1.53	1.45	1.64
	H	1.40	1.38	1.37	1.54	1.60	1.59
	I	1.75	1.78	1.76	1.52	1.54	1.56
	J	2.11	2.07	2.03	1.94	1.75	1.95
	K	1.56	1.56	1.63	1.67	1.64	1.67
	L	1.30	1.22	1.25	1.04	1.03	1.06
	M	1.56	1.61	1.48	1.54	1.47	1.40
	N	1.46	1.61	1.50	1.40	1.45	1.39
	O	1.76	1.76	1.76	1.87	1.74	1.75
	P	1.13	1.59	1.15	1.70	1.64	1.56
窒素全量	A	14.11	14.07	13.96	14.03	14.03	13.99
	B	14.31	14.32	14.28	14.37	14.33	14.40
	C	13.93	13.94	13.94	13.87	13.87	13.87
	D	14.13	14.15	14.16	14.13	14.17	14.21
	E	14.24	14.23	14.17	14.25	14.26	14.32
	F	14.08	14.12	14.08	14.08	14.11	14.10
	G	14.21	14.13	14.12	14.15	14.16	14.17
	H	14.10	14.12	14.09	14.11	14.12	14.13
	I	14.02	14.11	14.00	14.07	14.01	13.99
	J	14.09	14.09	14.09	14.08	14.15	14.07
	K	13.55	13.70	13.20	12.83	13.10	13.10
	L	14.03	14.03	13.92	14.04	14.01	14.08
	M	14.05	13.99	13.99	13.97	13.95	13.97
	N	14.20	13.76	13.80	13.94	14.09	14.07
	O	14.03	14.06	14.04	14.03	14.01	14.01
	P	13.81	13.71	14.05	14.01	14.12	14.11
	K*	14.20	14.20	14.02	14.08	14.06	14.09
	L*	14.15	14.21	14.22	14.16	14.12	14.15
M*	13.95	14.04	14.15	14.06	14.00	14.11	
N*	14.21	14.16	14.17	14.13	14.20	14.18	
O*	13.88	13.83	13.76	13.65	13.61	13.73	
P*	14.15	14.00	13.90	14.01	14.63	14.50	

a) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

* 試験室は窒素全量をケルダール法の他に燃焼法で、アンモニア性窒素をホルムアルデヒド法の他に蒸留法で分析を実施した試験室

b) コクラン検定による外れ値

表 3 続き

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
アンモニア性窒素	A	11.92	11.99	12.04	12.00	11.99	12.00
	B	11.41	11.54	11.54	11.45	11.52	11.45
	C	11.56	11.49	11.52	11.73	11.68	11.70
	D	11.73	11.71	11.76	11.80	11.79	11.77
	E	11.90	11.91	11.82	11.93	11.93	11.99
	F	11.75	11.81	11.73	11.71	11.68	11.76
	G	11.60	11.63	11.63	11.65	11.70	11.65
	H	11.67	11.69	11.68	11.68	11.70	11.69
	I	11.76	11.80	11.77	11.82	11.85	11.75
	J	12.17	12.17	12.21	12.10	12.16	12.11
	K	12.03	12.06	12.09	12.12	12.03	12.02
	L	11.47	11.46	11.47	11.44	11.45	11.45
	M	11.69	11.66	11.69	11.66	11.64	11.69
	N	11.62	11.59	11.66	11.63	11.67	11.61
	O	11.56	11.50	11.62	11.88	11.73	11.86
	P	11.31	11.24	11.35	11.66	11.65	11.68
	A*	11.70	11.62	11.67	11.65	11.66	11.65
	K*	11.50	11.70	11.70	11.50	11.60	11.60
	L*	11.65	11.65	11.64	11.74	11.81	11.69
	M*	11.83	11.82	11.73	11.75	11.65	11.73
N*	11.58	11.62	11.56	11.41	11.71	11.65	
O*	11.54	11.57	11.50	11.64	11.62	11.66	
P*	11.68	11.55	11.52	11.76	11.67	11.69	
く溶性りん酸	A	13.24	13.25	13.22	13.21	13.21	13.20
	B	13.12	13.49	13.23	13.62	13.48	13.53
	C	13.34	13.37	13.37	13.32	13.35	13.33
	D	13.31	13.29	13.25	13.33	13.27	13.28
	E	13.27	13.23	13.24	13.22	13.23	13.26
	F	13.20	13.23	13.36	13.30	13.32	13.35
	G	13.28	13.46	13.33	13.42	13.34	13.34
	H	13.26	13.27	13.22	13.21	13.19	13.21
	I	13.28	13.19	13.24	13.26	13.31	13.22
	J	13.61	13.53	13.43	13.63	13.37	13.41
	K	13.48	13.49	13.49	13.36	13.38	13.28
	L	13.38	13.21	13.40	13.33	13.27	13.31
	M	13.36	13.45	13.38	13.44	13.43	13.31
	N	13.21	13.13	13.26	13.35	13.44	13.17
	O	13.41	13.50	13.37	13.24	13.39	13.33
	P	13.24	13.26	13.36	13.24	13.29	13.23

b)

b)

b)

表 3 続き

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
＜溶性加里＞	A	13.89	13.88	13.85	13.83	13.83	13.94
	B	14.51	14.52	14.39	14.14	14.17	14.25
	C	13.62	13.68	13.65	13.68	13.67	13.65
	D	14.10	13.86	13.75	13.92	13.81	13.82
	E	13.70	13.72	13.77	13.78	13.87	13.70
	F	14.06	14.14	14.01	13.94	13.96	14.11
	G	14.15	14.11	14.01	13.96	13.98	14.05
	H	13.83	13.78	13.81	13.52	13.53	13.50
	I	13.78	13.93	13.80	13.86	13.85	13.84
	J	13.98	13.90	13.83	13.99	13.86	13.83
	K	14.02	14.00	13.74	13.69	14.23	13.72
	L	14.20	14.38	14.20	14.08	13.98	13.93
	M	14.24	14.12	14.28	14.11	14.19	14.22
	N	13.66	13.91	13.71	14.21	13.82	13.70
	O	13.93	13.92	13.82	13.93	13.96	14.03
P	14.05	14.52	14.58	14.26	14.43	14.37	
＜溶性苦土＞	A	3.60	3.59	3.62	3.61	3.56	3.62
	B	3.42	3.39	3.39	3.43	3.41	3.39
	C	3.61	3.63	3.64	3.59	3.65	3.62
	D	3.47	3.43	3.49	3.35	3.44	3.53
	E	3.58	3.54	3.55	3.58	3.52	3.54
	F	3.50	3.43	3.42	3.47	3.46	3.46
	G	3.52	3.45	3.44	3.61	3.57	3.57
	H	3.54	3.54	3.52	3.53	3.57	3.52
	I	3.54	3.56	3.51	3.61	3.51	3.62
	J	3.71	3.69	3.74	3.63	3.60	3.61
	K	3.61	3.54	3.61	3.49	3.54	3.51
	L	3.55	3.59	3.62	3.59	3.57	3.54
	M	3.51	3.57	3.51	3.52	3.51	3.53
	N	3.44	3.45	3.44	3.46	3.42	3.52
	O	3.53	3.47	3.50	3.60	3.57	3.61
P	3.67	3.74	3.72	3.64	3.64	3.61	

表 3 続き

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
く溶性 マンガン	A	0.297	0.301	0.300	0.303	0.301	0.298
	B	0.317	0.319	0.320	0.319	0.319	0.317
	C	0.334	0.340	0.340	0.332	0.334	0.333
	D	0.325	0.316	0.317	0.324	0.322	0.320
	E	0.329	0.323	0.325	0.319	0.318	0.327
	F	0.303	0.295	0.301	0.295	0.306	0.298
	G	0.305	0.311	0.304	0.314	0.306	0.313
	H	0.296	0.290	0.293	0.290	0.294	0.292
	I	0.320	0.321	0.323	0.309	0.311	0.311
	J	0.313	0.315	0.315	0.311	0.318	0.318
	K	0.318	0.314	0.310	0.310	0.309	0.319
	L	0.333	0.322	0.328	0.324	0.331	0.324
	M	0.318	0.319	0.324	0.321	0.321	0.320
	N	0.314	0.316	0.324	0.296	0.299	0.299
	O	0.298	0.296	0.297	0.293	0.297	0.301
P	0.335	0.368	0.382	0.318	0.328	0.326	
く溶性 ほう素	A	0.554	0.566	0.554	0.556	0.562	0.558
	B	0.568	0.568	0.561	0.542	0.553	0.538
	C	0.571	0.565	0.567	0.577	0.573	0.574
	D	0.556	0.555	0.560	0.563	0.565	0.563
	E	0.547	0.539	0.530	0.515	0.531	0.522
	F	0.549	0.546	0.547	0.537	0.543	0.549
	G	0.548	0.548	0.552	0.563	0.566	0.563
	H	0.530	0.528	0.530	0.533	0.530	0.530
	I	0.500	0.498	0.491	0.500	0.493	0.491
	J	0.553	0.551	0.549	0.563	0.555	0.558
	K	0.573	0.575	0.572	0.566	0.563	0.491
	L	0.566	0.564	0.561	0.550	0.550	0.550
	M	0.603	0.578	0.597	0.582	0.573	0.588
	N	0.566	0.572	0.567	0.582	0.583	0.583
	O	0.570	0.554	0.558	0.588	0.566	0.553
P	0.561	0.561	0.573	0.568	0.570	0.573	

b)

b)

b)

表 3 続き

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
水溶性 ほう素	A	0.445	0.436	0.444	0.444	0.444	0.447
	B	0.454	0.474	0.461	0.462	0.461	0.470
	C	0.448	0.455	0.450	0.452	0.457	0.453
	D	0.458	0.460	0.455	0.456	0.445	0.444
	E	0.460	0.466	0.466	0.460	0.454	0.463
	F	0.443	0.444	0.451	0.445	0.455	0.453
	G	0.464	0.465	0.470	0.462	0.469	0.466
	H	0.454	0.456	0.458	0.454	0.452	0.457
	I	0.433	0.427	0.429	0.424	0.425	0.424
	J	0.433	0.443	0.429	0.462	0.464	0.454
	K	0.445	0.447	0.445	0.446	0.444	0.438
	L	0.430	0.433	0.437	0.444	0.442	0.444
	M	0.462	0.460	0.455	0.459	0.463	0.456
	N	0.440	0.444	0.448	0.462	0.458	0.466
O	0.433	0.436	0.421	0.437	0.437	0.440	
P	0.470	0.456	0.466	0.474	0.460	0.467	
尿素性窒素	E	2.03	2.01	2.01	2.00	2.04	2.05
	F	2.50	2.71	2.53	2.44	2.43	2.46
	G	2.25	2.22	2.24	2.23	2.25	2.24
	J	2.26	2.18	2.33	2.19	2.22	2.27
	K	2.35	2.37	2.35	2.37	2.36	2.34
	L	2.21	2.19	2.23	2.27	2.24	2.30
	M	2.25	2.24	2.25	2.24	2.23	2.25
	N	2.16	2.27	2.28	2.15	2.13	2.15
	O	2.27	2.29	2.28	2.21	2.22	2.21
	P	2.27	2.26	2.26	2.54	2.36	2.33
ビウレット性 窒素	E	0.0086	0.0087	0.0085	0.0086	0.0085	0.0084
	F	0.0036	0.0036	0.0036	0.0037	0.0037	0.0036
	G	0.0102	0.0116	0.0115	0.0101	0.0102	0.0102
	J	0.0092	0.0092	0.0090	0.0093	0.0093	0.0093
	K	0.0102	0.0102	0.0103	0.0104	0.0105	0.0108
	L	0.0089	0.0109	0.0099	0.0081	0.0082	0.0087
	M	0.0080	0.0081	0.0082	0.0089	0.0089	0.0088
	N	0.0100	0.0090	0.0097	0.0124	0.0122	0.0123
	O	0.0121	0.0119	0.0121	0.0123	0.0118	0.0121
	P	0.0077	0.0078	0.0077	0.0089	0.0075	0.0073

b)

3) 共同試験成績の評価

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 室内標準偏差(s_W :同一試験室で日を変えて試験を実施していることから日間変動を含む), 室間再現標準偏差(s_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安($CRSD_R$)を表 4 に示した. なお, 2 日間にわたる測定をプールせずに枝分かれ解析したところ, 平均値及び拡張不確かさは同じ値となることを確認した.

室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は水分及びビウレット性窒素を除く試験成分において肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安 ($CRSD_R$) 以内であった。

表 4 共同試験成績の解析結果

試験成分	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (%) ^{g)}	s_w ^{c)} (%) ^{g)}	s_R ^{d)} (%) ^{g)}	RSD_R ^{e)} (%)	$CRSD_R$ ^{f)} (%)
水分 (H ₂ O)	15	1.47	0.083	0.271	18.4	4
窒素全量 (T-N)	18	14.08	0.048	0.137	1.0	3
アンモニア性窒素 (A-N)	21	11.72	0.057	0.185	1.6	3
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	15	13.32	0.065	0.099	0.7	3
く溶性加里 (C-K ₂ O)	16	13.96	0.127	0.242	1.7	3
く溶性苦土 (C-MgO)	16	3.54	0.042	0.084	2.4	4
く溶性マンガン (C-MnO)	14	0.313	0.004	0.013	4.1	6
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	15	0.554	0.008	0.023	4.2	6
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	15	0.451	0.005	0.013	2.8	6
尿素性窒素 (U-N)	10	2.26	0.058	0.136	6.0	8
ビウレット性窒素 (B-N)	10	0.0091	0.001	0.002	26.4	11

a) 解析に用いたのべ試験室数

b) 総平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{併行試験数} (3) \times \text{試験日数} (2)$)

c) 室内標準偏差 (日間変動を含む)

d) 室間再現標準偏差

e) 室間再現相対標準偏差

f) 肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安

g) 質量分率

4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2015 (JIS Q 0031:2018)⁵⁾において認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表 5 に示した。また、ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁰⁾において肥料認証標準物質の使用にあたり必要となる参考データ (共同試験における室内標準偏差, 室間再現標準偏差及び解析に用いた試験室数) を同表に示した。

(1) 拡張不確かさの算出方法

共同試験の総平均値の標準不確かさ (u) は ISO/TS 21748:2004 (JIS Z 8404-1:2006)¹¹⁾ に従い、共同試験の室内標準偏差 (s_w), 室間再現標準偏差 (s_R), 試験室数 ($p = 10 \sim 21$) 及び各試験室での繰返し試験数 ($n = 6$) から、(a) 式により求めた。平均値の不確かさは、拡張不確かさとし、標準不確かさ (u) を有効数字 1 桁に丸め、それに包含係数 (k) を乗じて求め (b) 式)、肥料等試験法における定量下限までに丸めた。ただし、2 試験方法を併せて平均値を算出した窒素全量及びアンモニア性窒素については、標準不確かさの桁まで表記することとした。なお、包含係数 (k) については正規分布の信頼水準約 95 % に相当する $k = 2$ とした。

$$\text{標準不確かさ}(u) = \sqrt{\frac{(s_R^2 - s_w^2) + \frac{s_w^2}{n}}{p}} \quad \dots (a)$$

$$\text{拡張不確かさ}(U_{95\%}) = k \times u \quad \dots (b)$$

s_R : 室間再現標準偏差

s_W : 室内標準偏差

n : 共同試験の室内繰返し試験数($n = 6$)

p : 共同試験の試験室数

k : 包含係数($k = 2$)

(2) 認証値の決定方法

水分及びピウレット性窒素については室間再現相対標準偏差が肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安($CRSD_R$)を大きく上回っていることから、認証値とせずに参考情報(表 6)として提供し、その他の試験成分(窒素全量をはじめとする 9 成分)を認証することとした。なお、認証値及び参考値は肥料等試験法における定量下限の桁に丸めて¹²⁾表示することとし、ただし 2 試験方法を併せて平均値を算出した窒素全量及びアンモニア性窒素については、上記(1)で算出した標準不確かさの桁に丸めることとした。

表 5 認証書に記載する項目

試験成分	認証する項目		参考データ		
	認証値 (%) ^{e)}	拡張不確かさ ^{a)} (%) ^{e)}	s_W ^{b)} (%) ^{e)}	s_R ^{c)} (%) ^{e)}	試験室数 ^{d)}
窒素全量(T-N)	14.08	0.06	0.05	0.14	18
アンモニア性窒素(A-N)	11.72	0.08	0.06	0.19	21
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	13.32	0.04	0.07	0.10	15
く溶性加里(C-K ₂ O)	13.96	0.10	0.13	0.24	16
く溶性苦土(C-MgO)	3.54	0.04	0.04	0.08	16
く溶性マンガン(C-MnO)	0.313	0.006	0.004	0.013	14
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	0.55	0.01	0.01	0.02	15
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	0.45	0.01	0.01	0.01	15
尿素性窒素(U-N)	2.26	0.08	0.06	0.14	10

a) 包含係数($k=2$)

b) 室内標準偏差

c) 室間再現標準偏差

d) 解析に用いたのべ試験室数

e) 質量分率

表 6 認証書に参考情報として掲載する項目

	参考値 (%) ^{e)}	拡張不確かさ ^{a)} (%) ^{e)}	s_W ^{b)} (%) ^{e)}	s_R ^{c)} (%) ^{e)}	試験室数 ^{d)}
水分(H ₂ O)	1.47	0.14	0.08	0.27	15
ピウレット性窒素(B-N)	0.009	0.002	0.001	0.002	10

脚注は表5と同じ

5) 認証標準物質の有効期限

前々ロットの肥料認証標準物質 FAMIC-A-10(高度化成肥料)の安定性は、長期安定性の評価のための試験結果により、開発から5年6ヶ月確認されている¹³⁾。本認証標準物質候補 A と FAMIC-A-10 とを比較した場合に、原料による変動は考えにくく、製造方法も安定的な製法であることから、安定性も同等と判断した。これにより、本認証標準物質候補 A の有効期限を5年半後の2023年6月末に設定することとした。

また、販売開始後も継続的に安定性モニタリングを実施し、安定性に問題があった成分については、認証値から参考値にするなどの処置を行うこととした。

4. まとめ

2017年度は肥料認証標準物質として高度化成肥料を調製し、その認証値の決定のための共同試験を行い、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析し、ISO Guide 31:2015 (JIS Q 0031:2018)⁵⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。これらのことについて、肥料認証標準物質調製部会の審議を受けて承認された後、2018年4月より肥料認証標準物質 FAMIC-A-17 の販売を開始した。

肥料の認証標準物質は、国内には他に作製している例がなく、また国外で利用されている肥料認証標準物質は我が国の特有の肥料成分及びその試験方法が網羅されていない。このような観点から、この標準物質が肥料分析の信頼性確保に貢献するところは大きいものと期待される。

謝 辞

肥料認証標準物質の開発において、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構食品研究部門安井明美博士、内藤成弘博士、国立研究開発法人産業技術総合研究所黒岩貴芳博士、公益財団法人日本肥糧検定協会今川俊明博士、全国農業協同組合連合会相崎万裕美博士及び一般財団法人日本食品分析センター多摩研究所伊佐川聡博士には、ご指導いただき感謝いたします。また、共同試験にご協力いただいたエムシー・ファーティコム株式会社、小野田化学工業株式会社、片倉コープアグリ株式会社、コープエンジニアリング株式会、公益財団法人日本肥糧検定協会、ジェイカムアグリ株式会社、日東エフシー株式会社及び北海道肥料株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 独立行政法人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 (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」)
- 3) ISO Guide 34 (2009): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 0034: 2012, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 4) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035: 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)
- 5) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031: 2018, 「標準

物質—認証書及びラベルの内容」)

- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2016.pdf>
- 7) Thompson, M., R. Ellison, S. Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 8) ISO 5725-2 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method” (JIS Z 8402-2: 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第 2 部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本方法」)
- 9) Horwitz, W. Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Collaborative Studies. *Pure & Appl. Chem.*, **60**(6), 855-864(1988)
- 10) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033: 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 11) ISO/TS 21748 (2004): “Measurement uncertainty-Part 1: Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2006, 「測定の不確かさ-第 1 部: 測定の不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針」)
- 12) ISO 31-0 (1992): “Quantities and units—Part 0: General principles, Annex B (Informative) (Guide to the rounding of numbers)” (JIS Z 8401 : 1999, 「数値の丸め方」)
- 13) 稲葉茂幸, 木村康晴, 伊藤 潤, 松尾信吾, 青山恵介, 船木紀夫, 白井裕治: 2016 年度 肥料認証標準物質の開発 —高度化成肥料 FAMIC-A-10, 普通化成肥料 FAMIC-B-10, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2, 高度化成肥料 FAMIC-A-13 及び普通化成肥料 FAMIC-B-14 の長期安定性評価—, 平成 28 年度肥料等技術検討会資料

Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17)

Satono AKIMOTO¹, Takeshi KOZUKA², Satoko SAKAIDA², Kohei ITO³,
Nobuhito NAKAMURA², Yoshimi HASHIMOTO² and Yuji SHIRAI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Kanto Regional Agricultural Administration Office

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Agricultural Chemicals Inspection Department

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), for analysis of major components. FAMIC-A-17 was certified for the contents of total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N). In addition, It is stated as a reference value that biuret nitrogen (B-N) and moisture content (H₂O). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of the candidate for CRM. Sixteen laboratories participated in this study (Several laboratories analyzed the total nitrogen and ammonium nitrogen by 2 test methods.). In a statistical analysis of data which were reported from participants, outliers were removed by Cochran test and Grubbs test, followed by the usual statistical procedure. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components in high-analysis compound fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), high-analysis compound fertilizer, major component, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **11**, 159~172, 2018)