

5 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

顯谷久典¹, 加藤公栄¹

キーワード 石灰全量, 可溶性石灰, アルカリ分, フレーム原子吸光法, 共同試験

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の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に収載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和2年4月1日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法⁷⁾に収載された石灰試験法について, 加藤らは公定法(原子吸光光度法)を含めた方法間の比較(単一試験室による試験法の妥当性確認(SLV: Single Laboratory Validation)を実施⁸⁾し, 五十嵐らはその真度及び室間再現精度の性能調査(複数試験室による試験法の妥当性確認(MLV: Multi Laboratory Validation))を実施⁹⁾している. このうち室間再現精度の性能調査は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していたが, 今回, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, 主要な成分の石灰(CaO)として規定されている石灰全量及び可溶性石灰の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガン成分の分析)」(以下, 「委託事業」という.)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料および方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している汚泥発酵肥料, 化成肥料, 工業汚泥肥料, 鉬さいけい酸質肥料, 消石灰, 堆肥, 配合肥料及び熔成りん肥(計9種類)を, 汚泥発酵肥料, 化成肥料, 工業汚泥肥料, 堆肥及び配合肥料(6種類)については目開き500 μm の網ふるいを通過するまで, 鉬さいけい酸質肥料, 消石灰及び熔成りん肥(3種類)については目開き212 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. また, 可溶性石灰について, 五十嵐らが実施した石灰試験法の性能調査から, 流通している肥料の配合割合を参考に Table 1 のとおり試薬を配合・混合し, 目開き500 μm の網ふるいを通過させ, 低濃度肥料(1種類)を調製した. これらのうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, 石灰全量は各約9.5 g, 可溶性石灰は各約3.8 gをそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと54個充填して密封した.

¹ 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

同じ試験項目に使用する試料 270 個 (54×5) に乱数表を用いてランダムに番号を貼付し、試料を識別した。これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取り、均質性試験用試料とした。次に、試験項目ごとに 5 種類の肥料から無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出し、1 試験室に送付する共同試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料を準備した。

均質性試験用試料は、委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

Table 1 The preparation of simulated fertilizer

Material(Reagent)	Grade	The mixing ratio of the materials
		(%)
Calcium carbonate	JIS K8617	1.7
Maganese(II) sulfate penthydrate	JIS K8997	3.0
Magnesium sulfate heptahydrate	JIS K8995	3.0
Magnesium Phosphate Octahydrate	>95 %	10.0
Sodium sulfate	JIS K8987	40.0
Boric acid	JIS K8863	3.0
D(+)-Glucose	JIS K8824	39.3

2) 装置及び器具

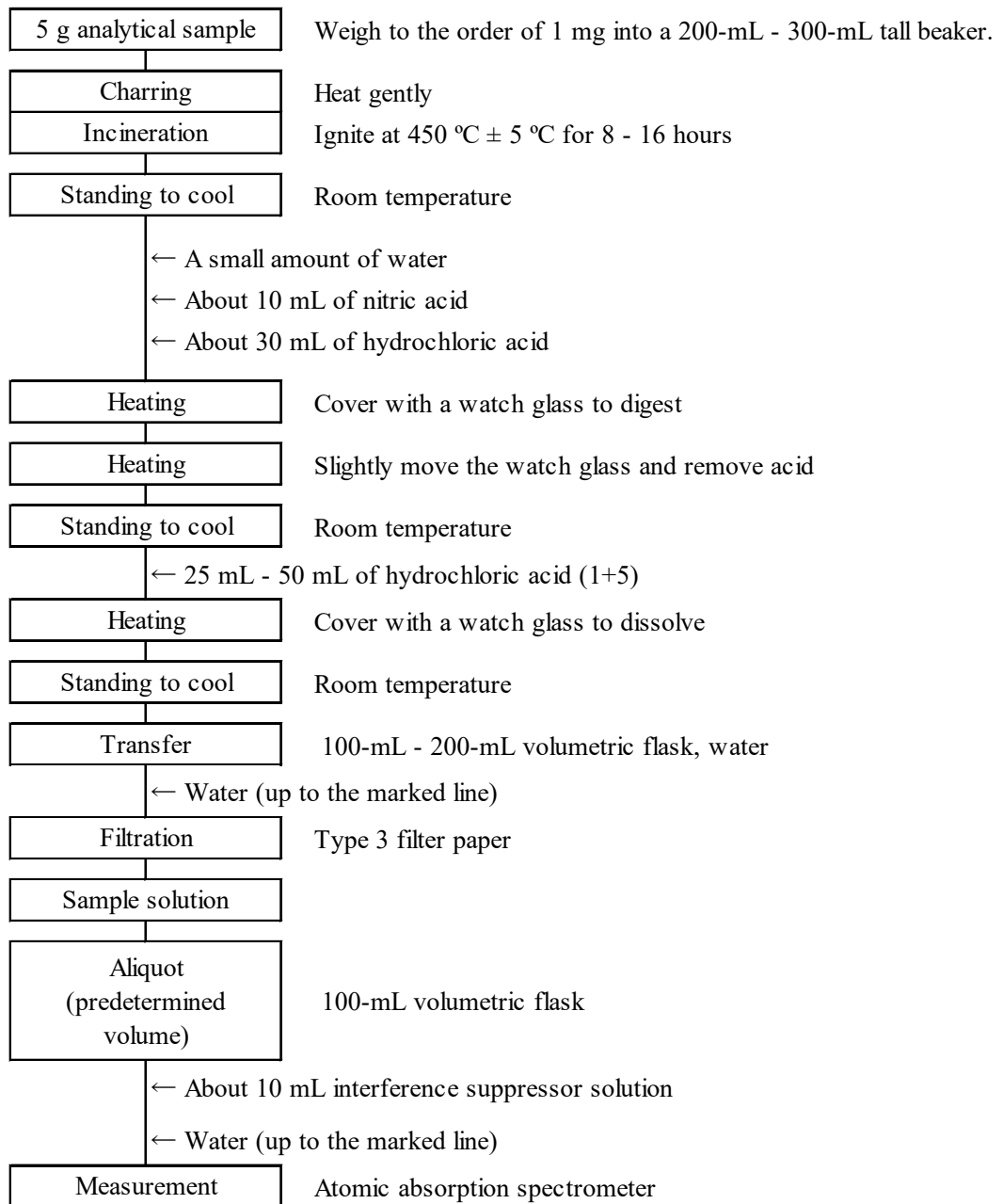
各試験室に設置しているホットプレート(又は砂浴)、マッフル及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

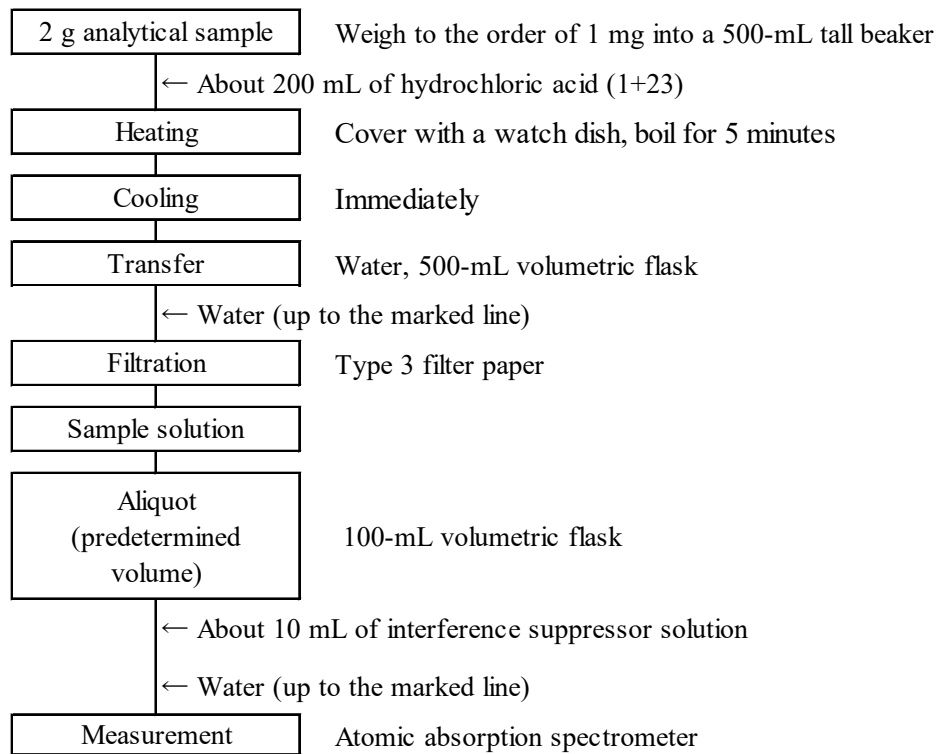
石灰全量及び可溶性石灰の抽出及び測定は、Table 2 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 2 Component and Measurement

Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
		Measurement	
1	Total lime(T-CaO)	4.5.1.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.2)	Incineration-aqua regia digestion
2	Soluble lime(S-CaO)	4.5.2.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1)	Heat on a hot plate to boil with hydrochloric acid (1+23)



Scheme 1 Flow sheet for total lime in fertilizers



Scheme 2 Flow sheet for soluble lime in fertilizers

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{11, 12)}の均質性試験に従い、**1)**により抽出された合計 100 試料について、委託事業の受託分析機関において、各試料につき2点併行で、各試験項目に対応する肥料等試験法により分析された。

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室及び各試験室で使用した原子吸光分析装置は以下のとおりである。試料到着日から令和元年 12 月 18 日までに、それぞれの試験室において **1)**により配付された合計 20 試料(石灰全量又は可溶性石灰のみ参加の試験室には 10 試料)を、各試料に対応する **3)**の試験方法に従って分析した。

- ・ サンアグロ株式会社 砂川工場(島津製作所 AA-6300)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(Thermo Fisher SOLAAR M5)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 AA-6800)
- ・ ホクレン肥料株式会社 帯広工場(島津製作所 AA-7000)

- ・ ホクレン肥料株式会社 空知工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ ホクレン肥料株式会社 釧路工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 北海道肥料株式会社 室蘭工場(島津製作所 AA-7000)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 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})を Table 3 に示した. さらに, 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 Table 3 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に試験成績の分散性を確認するため, 試験成績について 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, これらの成績について一元配置分散分析を実施し, 併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を求め, 判定式(式 2)により併行標準偏差(s_r)を評価した. その結果, 可溶性石灰の低濃度肥料を除き, すべての試料で判定式(式 2)を満たしていた. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(1993)¹¹⁾の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った結果, すべての分析用試料において判定式(式 3)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 4 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, いずれの成分も推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)と比較して十分に小さい値であった.

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 4)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法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_{bb} : 試料間標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_r : 併行標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

Table 3 Harmogeneity test results of total lime and soluble lime

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	S_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{f)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{g)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
Total lime (T-CaO)	Industrial sludge fertilizer	10	36.11	2.5	0.90	0.28	0.45	0 ^{j)}	0.21	0.28
	Compost	10	13.78	3	0.41	0.06	0.21	0.121	0.124	0.13
	Compound fertilizer	10	10.69	3	0.32	0.06	0.16	0.03	0.11	0.07
	Composted sludge fertilizer 1	10	1.98	4	0.08	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02
	Composted sludge fertilizer 2	10	1.58	4	0.06	0.02	0.03	0 ^{j)}	0.02	0.02
Soluble lime (S-CaO)	Slaked lime	10	61.39	2.5	1.53	0.39	0.77	0.29	0.28	0.49
	Fused magnesium phosphate	10	27.47	2.5	0.69	0.16	0.34	0.13	0.18	0.21
	Slag silicate fertilizer	10	29.61	2.5	0.74	0.13	0.37	0.091	0.092	0.16
	Mixed fertilizer	10	7.79	4	0.31	0.09	0.16	0 ^{j)}	0.06	0.09
	Simulated fertilizer	10	0.91	6	0.05	0.04	0.03	0 ^{j)}	0.02	0.04

a) Grand mean value ($n = 10 \times$ number of repetition(2))

b) Mass fraction

c) The aim of Relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizers 2019

d) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$

e) Repeatability standard deviation

f) Parameters for the determination of repeatability standard deviation (S_r)

g) Standard deviation of sample-to-sample

h) The value for the test : $s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R$

i) Standard deviation of sample-to-sample including repeatability $s_{b+r} = \sqrt{S_r^2 + s_{bb}^2}$

j) When the variance between groups <the variance within a group, s_{bb}^2 was considered as 0

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を Table 4-1 及び 4-2 に示した。各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{13, 14}に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した。なお、試験に参加した 11 試験室のうち、石灰全量又は可溶性石灰のみ試験に参加した試験室がそれぞれ 1 試験室あったため、各試験項目の分析試験室数は 10 試験室である。また、石灰全量は、前処理操作失敗により併行試験不成立となった 1 試験室の 1 試料を除き検定を実施した。その結果、10 試験室の試験成績で、石灰全量については 5 種類の試料のうち 1 種類の試料で 2 試験室の報告値が外れ値として報告された。また、可溶性石灰については 5 種類の試料のうち、1 種類の試料で 2 試験室及び 1 種類の試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された。

Table 4-1 Individual result of total lime

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Industrial sludge fertilizer		Compost		Compound fertilizer		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2	
	B	37.74	37.25	13.94	14.00	10.76	10.78	2.01	2.02	1.51
C	36.23	36.30	13.85	13.66	10.56	10.39	2.03	2.01	1.57	1.58
D	36.63	36.20	13.88	13.77	10.62	10.40	2.02	2.02	1.58	1.53
E	36.89	38.34	13.79 ^{e)}	- ^{e)}	10.74	10.63	2.02	2.04	1.63	1.58
F	35.73	35.99	13.88	13.72	10.62	10.64	1.95	2.00	1.53	1.54
G	36.39	37.25	14.31	13.56	10.91	11.03	2.12	2.15	1.70	1.63
H	35.94	36.33	13.47	13.73	10.26	10.37	1.70 ^{d)}	1.70 ^{d)}	1.59	1.49
I	36.06	36.03	13.48	13.59	10.34	10.32	1.96	1.96	1.56	1.54
J	34.45	35.53	12.83	13.29	10.09	10.15	1.98	1.96	1.44	1.43
K	36.16	35.64	13.81	13.70	10.56	10.39	1.99 ^{c)}	1.88 ^{c)}	1.55	1.48

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

e) Outlier of test failure

Table 4-2 Individual result of soluble lime

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Slaked lime		Fused magnesium phosphate		Slag silicate fertilizer		Mixed fertilizer		Simulated fertilizer	
	A	64.33	64.78	28.51	29.50	28.92	27.66	7.71	7.58	1.20 ^{d)}
B	65.10	65.29	30.29	31.17	28.74	28.99	7.77	7.84	0.572 ^{d)}	0.593 ^{d)}
C	68.21	68.63	30.91	31.33	30.91	30.69	7.90	7.82	0.837	0.856
D	65.17	65.31	30.09	29.89	29.04	29.02	7.30	7.32	0.840	0.893
E	68.40	69.11	30.98	30.03	30.07	29.94	7.87	7.98	0.701	0.821
G	68.51	67.26	31.11	31.39	29.99	30.98	8.16	8.06	0.794	0.834
H	65.95	66.04	29.33	29.96	29.21	29.24	7.27 ^{c)}	7.82 ^{c)}	0.779	0.779
I	67.02	67.69	30.68	30.43	29.78	29.82	8.17	8.07	0.854	0.835
J	62.95	60.86	30.51	30.90	29.71	30.09	7.54	7.72	0.889	0.896
K	63.41	64.97	29.99	29.23	28.56	28.51	7.48	7.58	0.753	0.808

a) ~e) Refer to the footnote of Table 4-1

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績により算出した平均値, 併行標準偏差(s_r)及び併行相対標準偏差(RSD_r), 並びに室間再現標準偏差(s_R)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を Table 5 に示した.

石灰全量の平均値は 1.55 %~36.35 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.02 %~0.50 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.8 %~2.3 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.05 %~0.86 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.3 %~4.3 %であった. 可溶性石灰の平均値は 0.823 % ~65.95 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.04 %~0.70 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 1.0 %~4.6 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.05 %~2.22 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.6 %~

6.6%であった。

いずれの併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であることから、本法の精度は同試験法の性能規準に適合していることを確認した。

Table 5 Statistical analysis of Collaborative study results for total lime and soluble lime

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$2*CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$2*CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Total lime (T-CaO)	Industrial sludge fertilizer	10	36.35	0.50	1.4	2	0.86	2.4	5
	Compost	9 (1)	13.69	0.23	1.7	3	0.32	2.3	6
	Compound fertilizer	10	10.53	0.09	0.8	3	0.25	2.4	6
	Composted sludge fertilizer 1	8 (2)	2.02	0.02	0.9	4	0.05	2.6	8
	Composted sludge fertilizer 2	10	1.55	0.04	2.3	4	0.07	4.3	8
Soluble lime (S-CaO)	Slaked lime	10	65.95	0.70	1.1	2	2.22	3.4	5
	Fused magnesium phosphate	10	30.31	0.46	1.5	2	0.79	2.6	5
	Slag silicate fertilizer	10	29.49	0.38	1.3	2	0.88	3.0	5
	Mixed fertilizer	9 (1)	7.77	0.08	1.0	4	0.27	3.5	8
	Simulated fertilizer	8 (2)	0.823	0.04	4.6	6	0.05	6.6	12

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q) =number of outliers or test failures

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retained after outlier and test failure removed (n =The number of laboratories(p) × The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

(As for precision, the permissible level may exceed them by a factor of 2.0)

4. まとめ

肥料等試験法に収載された石灰全量及び可溶性石灰試験法について、11 試験室で各 5 種類(10 点)の試料を用い共同試験を実施し、試験室間の再現精度を調査した。

その結果、石灰全量の平均値 1.55%~36.35%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.3%~4.3%、可溶性石灰の平均値 0.823%~65.95%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.6%~6.6%であった。これらの室間再現相対標準偏差(RSD_R)は、肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であった。

今回検討した試験項目の性能は、既に単一試験室による試験法の妥当性等の確認(MLV, SLV)がされており、肥料等試験法の性能規準の Type C(MLV 及び SLV)又は Type D(SLV)として評価されていたが、以上の結果より、国際的に標準とされる共同試験により妥当性確認(HCV)された方法として、肥料等試験法の性能規準の Type B(SLV 及び HCV)として評価することが可能となった。

謝 辞

共同試験の実施にご協力頂きました北海道肥料分析協議会及び共同試験へ参加いただきましたサンアグロ株式会社 砂川工場、ホクレン肥料株式会社 帯広工場、ホクレン肥料 釧路工場、ホクレン肥料 空知工場並びに北海道肥料株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 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 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2019)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho 2019.pdf>>
- 8) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治:汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116
- 9) 五十嵐総一, 木村康晴:石灰及びカルシウム試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 183~192
- 10) 農林水産省:令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガン成分の分析)(2019)
- 11) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical)

Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123~2144 (1993)

- 12) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 13) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 14) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Performance Evaluation of Determination Method for Total Lime and Soluble Lime in Fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

ARAYA Hisanori¹ and KATO Kimie¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

It has been verified performance that determination of total lime (T-CaO) and soluble lime (S-CaO) by atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. We conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of total lime and soluble lime in fertilizer by atomic absorption spectrometry. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 10 collaborators every method. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of total lime were reported 1.55 % - 36.35 % as a mass fraction and 2.3 % - 4.3 %, respectively. Those of determination of soluble lime were reported 0.823 % - 65.95 % as a mass fraction and 2.6 % - 6.6 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of total lime or soluble lime in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of total soluble lime.

Key words total lime, soluble lime, Testing Methods for Fertilizers, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 76-86, 2020)