

苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

八木啓二¹, 小堀拓也¹, 添田英雄², 吉村英美¹,

キーワード 苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土, 水溶性苦土, フレーム原子吸光法

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 1702)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.

肥料等試験法に収載された苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の試験法について, 五十嵐らはその真度及び室間再現精度の性能調査を実施^{8, 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, 苦土全量並びに主要な成分の苦土(MgO)として規定²⁾されている可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土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(肥料中の苦土成分の分析)」(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家畜及び家きんふん, たい肥, 汚泥発酵肥料, バーク堆肥, 消石灰, 炭酸カルシウム肥料, 混合りん酸肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 水酸化苦土肥料, 腐植酸苦土肥料, 硫酸苦土肥料, 混合微量元素肥料, 加工苦土肥料及び化成肥料(4種類)を目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. このうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, 苦土全量の共同試験用試料として各約 9.5 g, 可溶性苦土は各約 3.9 g, く溶性苦土は各約 1.9 g, 水溶性苦土は各約 1.9 g をそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごとに44個充填して密封した.

同じ試験項目に使用する試料 220 個(44 個 \times 5種類)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別の乱数表を用いて無作為に10個ずつ抜き取り, 試験項目ごとに

¹ 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

² 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) 肥飼料安全検査部

50 個 (10 個×5 種類)を均質性試験用試料とした。次に、試験項目ごとに 5 種類の肥料グループから無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出したものを一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。

2) 装置及び器具

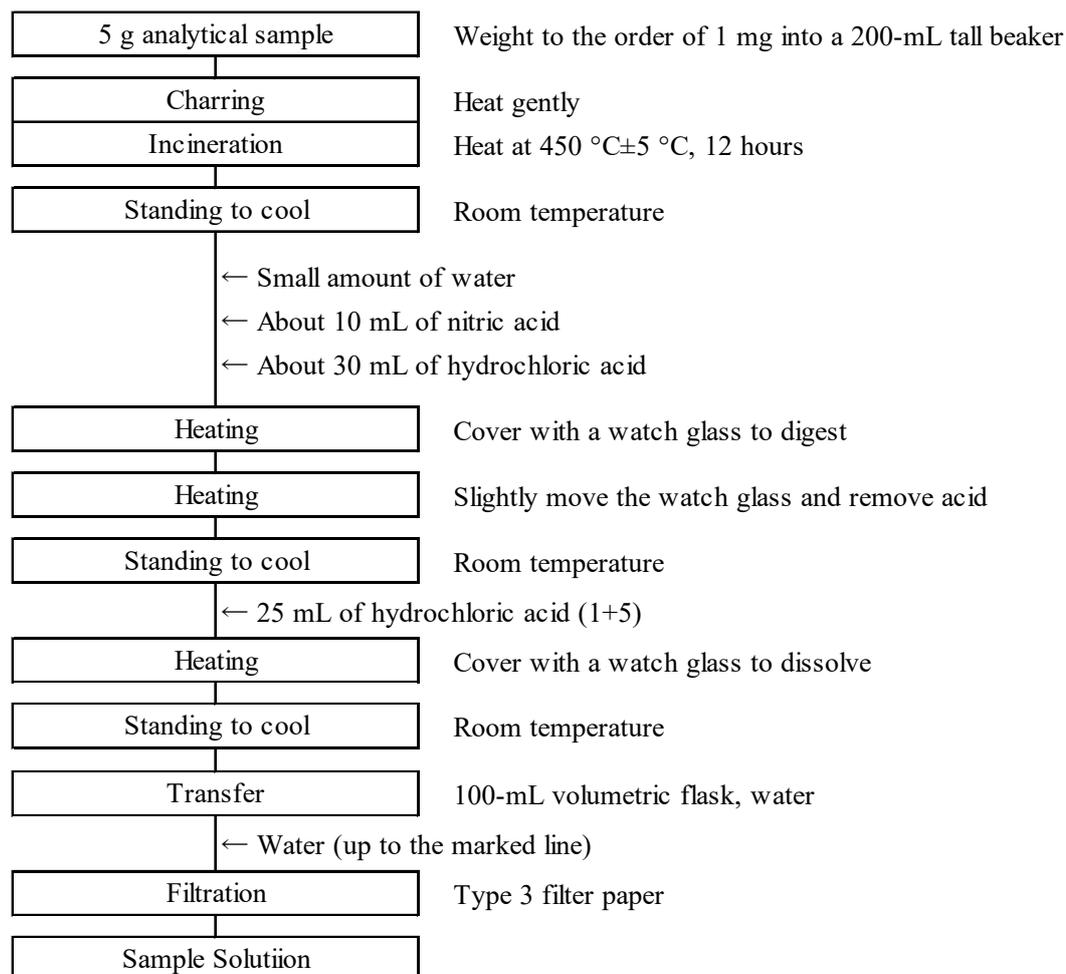
各試験室に設置している化学天秤、ホットプレート等、電気炉及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

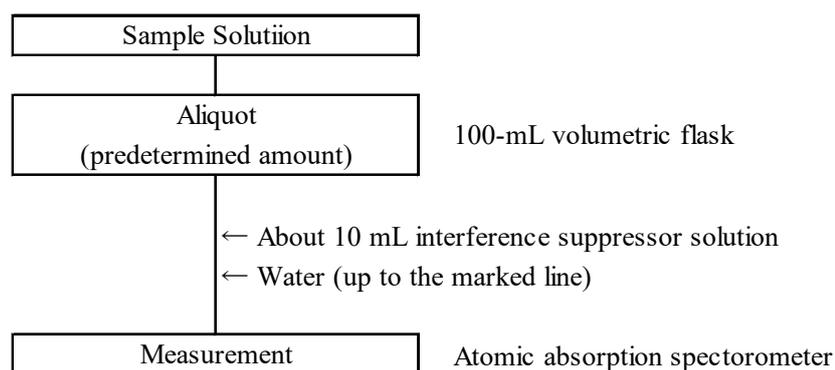
苦土全量、可溶性苦土、く溶性苦土及び水溶性苦土の試験法及び測定方法は、Table 1 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1～Scheme 4)を示した。

Table 1 Component and Measurement

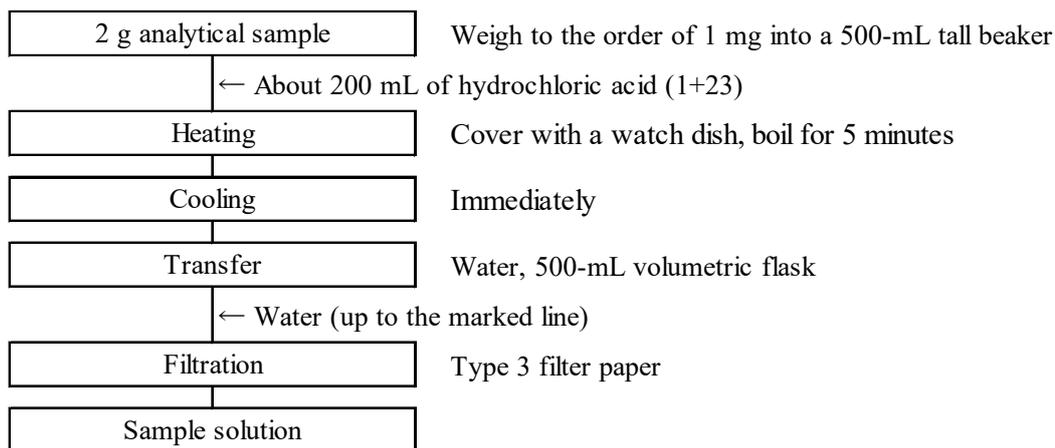
Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2019) Measurement
1	Total magnesium (T-MgO)	4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry (4.1.2) Incineration-aqua regia digestion (4.2) Measurement
2	Soluble magnesium (S-MgO)	4.6.2.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement
3	Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	4.6.3.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement
4	Water-soluble magnesium (W-MgO)	4.6.4.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement



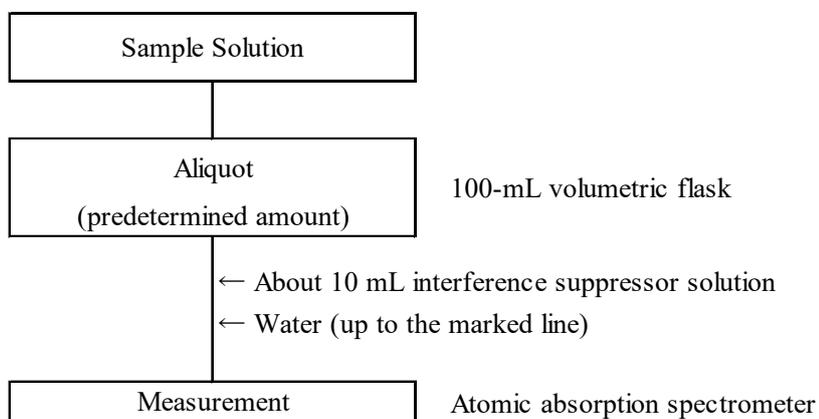
Scheme 1-1 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Preparation of sample solution by incineration-aqua regia digestion)



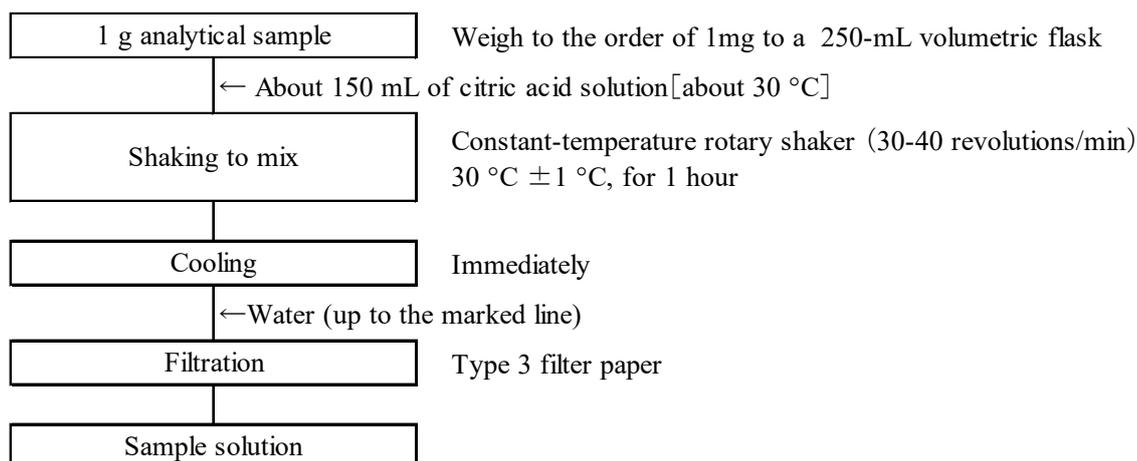
Scheme 1-2 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Measurement)



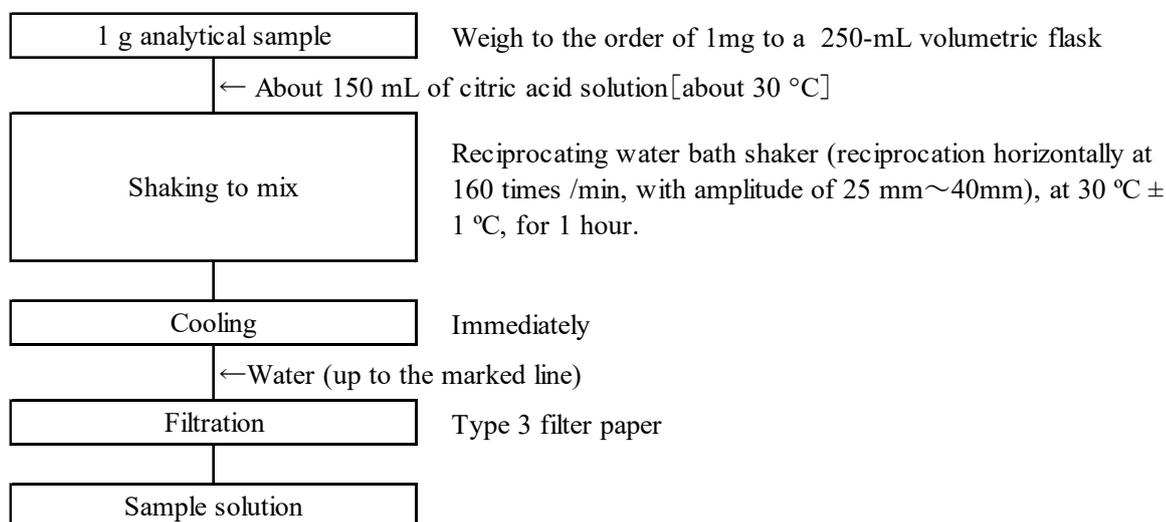
Scheme 2-1 The flow sheet for soluble magnesium in fertilizers (Extraction)



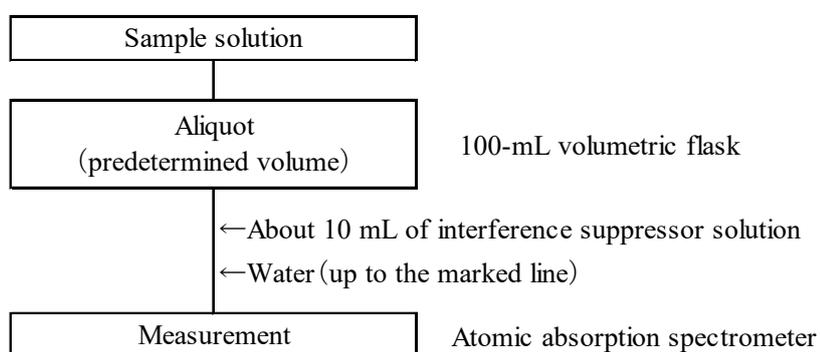
Scheme 2-2 The flow sheet for soluble magnesium in fertilizers (Measurement)



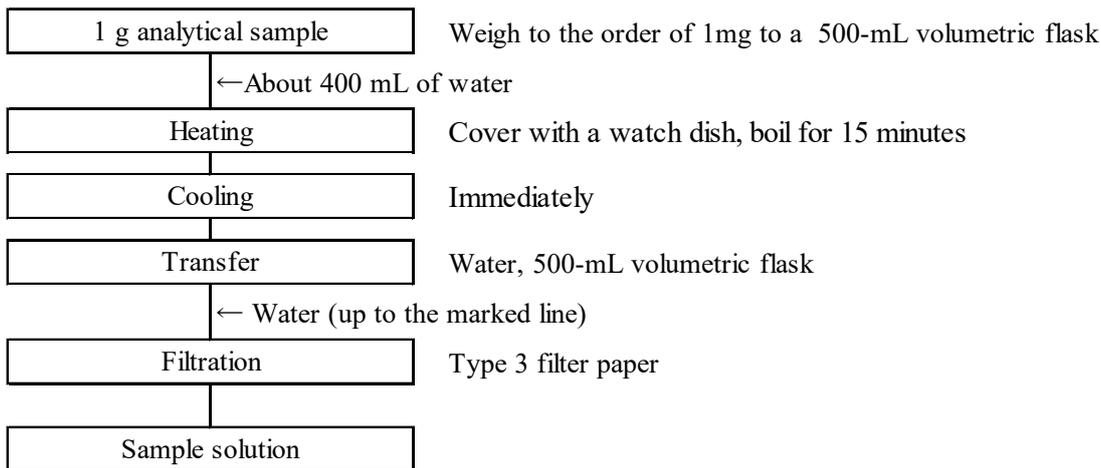
Scheme 3-1 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Extraction)



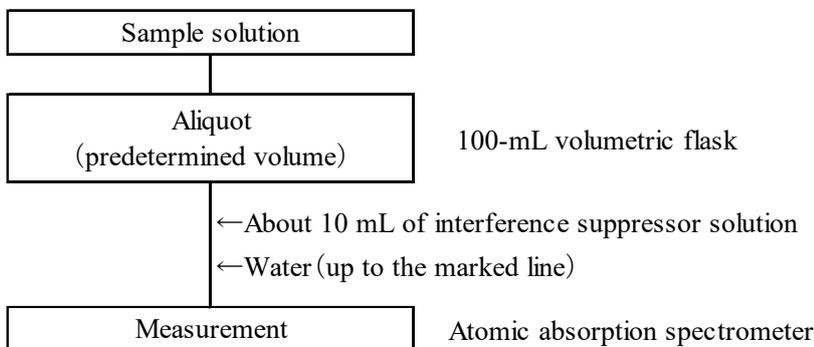
Scheme 3-2 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Extraction)



Scheme 3-2 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Measurement)



Scheme 4-1 The flow sheet for water-soluble magnesium in fertilizers (Extraction)



Scheme 4-2 Analytical procedure for water-soluble magnesium in fertilizers (Measurement)

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⁾の均質性試験に従い, 1)により配付された合計 200 試料について, 委託事業¹⁰⁾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⁷⁾により分析した。

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。それぞれの試験室に 1)により調製された合計 40 試料(分析項目ごとの 10 試料)及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2019 年 10 月 18 日~2019 年 12 月 18 日各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析した。

- ・ エムシー・ファーティコム株式会社 宇部工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 小野田化学工業株式会社 小野田工場(日立 ZA3300)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 日出工場(日立 ZA3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 黒崎工場(日立 ZA3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 水俣工場(analytic jena contrAA300)
- ・ 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(日立 Z-2310)

- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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本部(島津製作所 AA-6800)
- ・ 菱東肥料株式会社 本社工場(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}), 併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を Table 2 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 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¹¹⁾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 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, (式 2)により併行標準偏差(s_r)を評価した. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, バーク堆肥及び消石灰を除く, 全ての試料で判定式(式 3)を満たしていた. そこで, バーク堆肥及び消石灰については, 併行標準偏差(s_r)が十分に小さい($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$)ことから, 式 3 を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った. その結果, これらの肥料は判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての共同試験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.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2 s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾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_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$)

$F2$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$)

Table 2 Homogeneity test results of phosphorus

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)}	$CRSD_R$ ^{c)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)}	s_r ^{e)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{f)}	s_{bb} ^{g)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ⁱ⁾	s_{b+r} ^{j)}
			(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}		(%) ^{b)}
Total magnesium (T-MgO)	Compound fertilizer A	10	3.53	4	0.14	0.02	0.07	0.02	0.04	0.000	0.004	0.03
	Cattle and poultry droppings	10	2.58	4	0.10	0.01	0.05	0.01	0.03	0.000	0.002	0.02
	Compost (Cow dung)	10	1.57	4	0.06	0.04	0.03	0.018	0.019	0.000	0.002	0.04
	Composted sludge fertilizer	10	0.638	6	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01	0.0000	0.0003	0.01
	Bark compost	10	0.288	6	0.02	0.005	0.009	0.006	0.005	0.0000	0.0001	0.01
Soluble magnesium (S-MgO)	slaked lime	10	29.46	2.5	0.74	0.23	0.37	0.24	0.22	0.06	0.14	0.33
	Calcium carbonate fertilizer	10	21.96	3	0.66	0.27	0.33	0 ^{k)}	0.20	0 ^{k)}	0.15	0.27
	Phosphate fertilizer mixture A	10	11.75	3	0.35	0.13	0.18	0.07	0.11	0.00	0.04	0.15
	Mineral silicic acid fertilizer A	10	7.16	4	0.29	0.06	0.14	0.03	0.09	0.00	0.02	0.07
	Mineral silicic acid fertilizer B	10	4.44	4	0.18	0.07	0.09	0 ^{k)}	0.05	0 ^{k)}	0.01	0.07
Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	Magnesium hydroxide fertilizer	10	39.04	2.5	0.98	0.31	0.49	0.25	0.29	0.06	0.26	0.40
	Compound fertilizer B	10	20.70	3	0.62	0.27	0.31	0.09	0.19	0.01	0.14	0.29
	Magnesium humate fertilizer A	10	10.42	3	0.31	0.160	0.156	0 ^{k)}	0.09	0 ^{k)}	0.04	0.16
	Compound fertilizer C	10	4.68	4	0.19	0.04	0.09	0 ^{k)}	0.06	0 ^{k)}	0.01	0.04
	Compound fertilizer D	10	2.26	4	0.09	0.07	0.05	0.02	0.03	0.00	0.01	0.08

a) Total mean(Number of samples after excluding outliers×n=2)

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

d) Estimated standard deviation of reproducibility calculated from rough standard of relative standard deviation of reproducibility

e) Repeatability standard deviation

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

g) Standard deviation sample-to-sample

h) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb})

i) The value for the test: $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$

F1=1.88, F2=1.01 (The number of samples (10), The number of repetition (2))

j) Standard deviation of sample-to-sample include repeatability $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

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

Table 2 Continue

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} a)	$CRSD_R$ c)	$\hat{\sigma}_R$ d)	s_r e)	$0.5\hat{\sigma}_R$ f)	s_{bb} g)	$0.3\hat{\sigma}_R$ h)	$s_{bb}^{2g)}$	Critical value i)	s_{b+r} j)
			(%) b)	(%)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)		(%) b)
Water-soluble magnesium (W-MgO)	Magnesium sulfate fertilizer	10	26.07	2.5	0.65	0.13	0.33	0.13	0.20	0.02	0.09	0.19
	Mixed micro element fertilizers	10	15.48	3	0.46	0.09	0.23	0.08	0.14	0.01	0.05	0.12
	Phosphate fertilizer mixture B	10	5.47	4	0.22	0.08	0.11	0.01	0.07	0.00	0.01	0.08
	Processed magnesium fertilizer	10	3.50	4	0.14	0.02	0.07	0.036	0.042	0.001	0.004	0.04
	Magnesium humate fertilizer A	10	2.35	4	0.09	0.04	0.05	0 ^{k)}	0.03	0 ^{k)}	0.003	0.04

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 3-1, 3-2, 3-3 及び 3-4 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. その結果, 各試験項目について 10~11 試験室の試験成績のうち, 苦土全量については 5 種類の試料のうち, 3 種類の試料で 5 試験室の報告値が外れ値として判定された. 可溶性苦土については 5 種類の試料のうち, 3 種類の試料で 4 試験室の報告値が外れ値として判定された. <溶性苦土については 5 種類の試料で報告値の外れ値はなかった. また, 水溶性苦土については 5 種類の肥料のうち, 3 種類の試料で 5 試験室の報告値が外れ値として判定された.

Table 3-1 Individual result of total magnesium (T-MgO)

(%) a)

Lab ID ^{b)}	Compound fertilizer A		Cattle and poultry droppings		Compost (Cow dung)		Composted sludge fertilizer		Bark compost	
A	3.63	3.58	2.66	2.65	1.66	1.65	0.671	0.670	0.329	0.325
B	3.51	3.49	2.54	2.53	1.55	1.50	0.639	0.638	0.304	0.289
C	3.51	3.50	2.57	2.54	1.57	1.53	0.643	0.637	0.302	0.300
D	3.55	3.52	2.55	2.55	1.55	1.53	0.645	0.639	0.307	0.301
E	3.58	3.56	2.59	2.59	1.58	1.56	0.660	0.647	0.306	0.302
F	3.85 ^{c)}	3.70 ^{c)}	2.87	2.74	1.84	1.83	0.732 ^{d)}	0.710 ^{d)}	0.354	0.323
G	3.69	3.67	2.73	2.63	1.74	1.69	0.645	0.632	0.320	0.314
H	3.69	3.64	2.70	2.65	1.67	1.65	0.663	0.655	0.327	0.314
I	3.56	3.54	2.62	2.61	1.64	1.61	0.653	0.649	0.305	0.300
J	3.96 ^{d)}	3.93 ^{d)}	2.95	2.95	1.89 ^{c)}	1.73 ^{c)}	0.714 ^{d)}	0.714 ^{d)}	0.346	0.343
K	— ^{e)}	—	—	—	—	—	— ^{e)}	—	—	—

a) Mass fraction

b) Laboratory identification (random order)

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

e) Not tested

Table 3-2 Individual result of soluble magnesium (S-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	slaked lime		Calcium carbonate fertilizer		Phosphate fertilizer mixture A		Mineral silicic acid fertilizer A		Mineral silicic acid fertilizer B	
	A	29.39	29.35	21.12	21.10	12.36	12.34	7.36	7.33	4.64
B	29.44	29.35	20.81	20.66	11.38	11.17	7.17	7.13	4.22	4.22
C	29.32	29.20	22.97	22.36	11.98	11.94	7.26	7.25	4.54	4.46
D	28.99	28.96	20.52	20.27	11.83	11.80	7.06	7.00	4.26	4.24
E	30.17	29.62	23.22	23.17	12.09	11.90	7.33	7.25	4.51	4.50
F	28.78	28.77	22.95	22.29	12.91	12.72	7.85 ^{c)}	7.46 ^{c)}	4.83	4.83
G	27.98	27.45	21.28	20.96	12.32 ^{c)}	11.39 ^{c)}	7.18	7.04	4.70	4.60
H	30.46	30.22	23.21	22.75	12.56	12.50	7.59	7.55	4.78	4.77
I	29.27	29.06	22.71	22.45	12.12	12.03	7.31	7.22	4.56	4.49
J	32.17	31.93	24.35	23.67	13.94	13.72	7.65	7.64	4.92	4.90
K	28.87	28.52	21.38	21.26	11.70	11.67	9.77 ^{c)}	7.16 ^{c)}	4.57 ^{c)}	3.53 ^{c)}

a) ~d) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-3 Individual result of citric acid-soluble magnesium (C-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Magnesium hydroxide fertilizer		Compound fertilizer B		Magnesium humate fertilizer A		Compound fertilizer C		Compound fertilizer D	
	A	40.25	39.79	21.30	21.22	11.09	10.93	5.05	4.82	2.45
B	37.94	37.92	20.25	20.11	10.62	10.62	4.74	4.73	2.36	2.28
C	37.70	37.19	19.94	19.83	10.47	10.45	4.70	4.67	2.43	2.28
D	37.96	37.50	20.04	19.92	10.79	10.66	4.60	4.58	2.26	2.18
E	38.03	37.51	20.06	19.95	10.75	10.74	4.61	4.61	2.42	2.38
F	39.09	37.58	21.45	20.84	10.82	10.69	5.08	4.74	2.75	2.53
G	35.28	35.06	20.17	20.07	10.19	9.89	4.73	4.67	2.45	2.38
H	39.79	39.08	21.34	21.00	11.10	11.01	5.04	4.89	2.61	2.50
I	38.80	38.74	20.60	20.59	10.76	10.75	4.86	4.76	2.36	2.31
J	41.83	41.83	22.11	22.06	11.74	11.57	5.00	4.99	2.54	2.50
K	36.19	36.15	20.10	19.77	10.50	10.20	4.90	4.69	2.46	2.31

a) ~d) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-4 Individual result of water-soluble magnesium (W-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Magnesium sulfate fertilizer		Mixed micro element fertilizers		Phosphate fertilizer mixture B		Processed magnesium fertilizer		Magnesium humate fertilizer A	
	A	26.10	26.05	15.34	15.29	5.80	5.70	3.63	3.55	2.42
B	26.07	26.06	15.04	14.96	5.52	5.48	3.44	3.42	2.38	2.35
C	25.63	25.59	15.09	14.98	5.45	5.37	3.47	3.39	2.42	2.37
D	26.41	26.37	15.53	15.49	5.75	5.69	3.57	3.54	2.52 ^{d)}	2.51 ^{d)}
E	25.27	25.25	15.34	15.34	5.43	5.40	3.35	3.35	2.36	2.34
F	26.49 ^{c)}	24.67 ^{c)}	15.24	14.68	5.98 ^{e)}	5.22 ^{e)}	3.63	3.51	2.33 ^{c)}	2.10 ^{e)}
G	25.33	25.28	15.18	14.94	5.77	5.65	3.32	3.28	2.36	2.30
H	25.50 ^{c)}	25.25 ^{c)}	15.67	15.08	5.37	5.34	3.42	3.41	2.41	2.33
I	25.68	25.67	15.36	15.26	5.57	5.56	3.53	3.50	2.42	2.39
J	— ^{e)}	—	—	—	—	—	— ^{e)}	—	—	—
K	25.21	25.21	15.27	14.19	5.62	5.55	3.52	3.36	2.39	2.35

a) ~e) Refer to the footnote of Table 3-1

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^{12, 13)}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 4 に示した.

苦土全量の平均値は 0.316 % ~ 3.58 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % ~ 0.04 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 2.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % ~ 0.13 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.9 % ~ 6.2 % であった.

可溶性苦土の平均値は 4.58 % ~ 29.42 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.03 % ~ 0.28 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.7 % ~ 1.3 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.21 % ~ 1.19 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.8 % ~ 5.8 % であった.

可溶性苦土の平均値は 2.42 % ~ 38.24 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.08 % ~ 0.42 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.9 % ~ 3.2 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.13 % ~ 1.83 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.4 % ~ 5.4 % であった.

水溶性苦土の平均値は 2.38 % ~ 25.70 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.02 % ~ 0.31 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.1 % ~ 2.0 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.04 % ~ 0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.5 % ~ 3.0 % 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) も肥料等試験法で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, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results for total magnesium, soluble magnesium, citric acid-soluble magnesium and water-soluble magnesium

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$2*CRSD_r$ ^{e)}	s_R ^{f)}	RSD_R ^{g)}	$2*CRSD_R$ ^{h)}
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ⁱ⁾	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)
Total magnesium (T-MgO)	Compound fertilizer A	8(2)	3.58	0.02	0.6	4	0.07	2.0	8
	Cattle and poultry droppings	10	2.66	0.04	1.5	4	0.13	5.0	8
	Compost (Cow dung)	9(1)	1.63	0.02	1.4	4	0.10	6.2	8
	Composted sludge fertilizer	8(2)	0.649	0.01	0.9	6	0.01	1.9	12
	Bark compost	10	0.316	0.01	2.7	6	0.02	5.7	12
Soluble magnesium (S-MgO)	slaked lime	11	29.42	0.20	0.7	2	1.11	3.8	5
	Calcium carbonate fertilizer	11	22.07	0.28	1.3	3	1.19	5.4	6
	Phosphate fertilizer mixture A	10(1)	12.23	0.09	0.8	3	0.71	5.8	6
	Mineral silicic acid fertilizer A	9(2)	7.30	0.05	0.7	4	0.21	2.8	8
	Mineral silicic acid fertilizer B	10(1)	4.58	0.03	0.7	4	0.23	5.0	8
Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	Magnesium hydroxide fertilizer	11	38.24	0.42	1.1	2	1.83	4.8	5
	Compound fertilizer B	11	20.58	0.18	0.9	3	0.74	3.6	6
	Magnesium humate fertilizer A	11	10.74	0.11	1.0	3	0.43	4.0	6
	Compound fertilizer C	11	4.79	0.11	2.2	4	0.16	3.4	8
	Compound fertilizer D	11	2.42	0.08	3.2	4	0.13	5.4	8

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) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

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

f) Reproducibility relative standard deviation

g) Reproducibility relative standard deviation

h) 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)

i) Mass fraction

Table 4 Continue

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$2*CRSD_r$ ^{e)}	s_R ^{f)}	RSD_R ^{g)}	$2*CRSD_R$ ^{h)}
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ⁱ⁾	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)
Water-soluble magnesium (W-MgO)	Magnesium sulfate fertilizer	8 (2)	25.70	0.02	0.1	2	0.44	1.7	5
	Mixed micro element fertilizers	10	15.16	0.31	2.0	3	0.33	2.1	6
	Phosphate fertilizer mixtureB	9 (1)	5.56	0.05	0.9	4	0.15	2.7	8
	Processed magnesium fertilizer	10	3.46	0.05	1.5	4	0.10	3.0	8
	Magnesium humate fertilizer A	8 (2)	2.38	0.03	1.3	4	0.04	1.5	8

4. まとめ

肥料等試験法に記載された苦土全量, 可溶性苦土, 可溶性苦土及び水溶性苦土(フレイム原子吸光法)の試験法について, 試験法ごとに 10~11 試験室で各 5 種類(10 点)の試料を用いて共同試験を実施し, 併行精度及び試験室間の再現精度を調査した。

その結果, フレイム原子吸光法による苦土全量の平均値 0.316 %~3.58 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.9 %~6.2 %, 可溶性苦土の平均値 4.58 %~29.42 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.8 %~5.8 %, 可溶性苦土の平均値 2.42 %~38.24 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.4 %~5.4 %, 水溶性苦土の平均値 2.38 %~25.70 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.5 %~3.0 % であった。また, 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り, 満足する再現精度であった。

今回検討した試験法は, すでに単一試験室による試験法の妥当性確認 (SLV: Single Laboratory validation) がされており, さらに今回の検討で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) が評価されたことから, これらの試験法の性能は肥料等試験法における性能規準の Type B (SLV 及び HCV による評価) に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただきましたエムシー・ファーマティコム株式会社, 小野田化学工業株式会社, 片倉コープアグリ株式会社, ジェイカムアグリ株式会社及び菱東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/shikengo_2019.pdf>
- 8) 五十嵐総一, 木村康晴: 苦土試験法の性能調査—フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, 6, 193-202 (2013)
- 9) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定—フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, 11, 29-38(2018)
- 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(肥料中の苦土の分析) (2019)
- 11) 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)
- 12) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 13) 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 Magnesium in fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

YAGI Keiji¹, KOBORI Takuya¹, SOETA Hideo² and YOSHIMURA Hidemi¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fukuoka Regional Center

² FAMIC, Fukuoka Regional Center (Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

The performance has been confirmed for the measurement of total magnesium (T-MgO), soluble magnesium (S-MgO), citric acid-soluble magnesium (C-MgO) and water-soluble magnesium (W-MgO) by flame atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. However, these methods only were verified by single laboratory validation or multi laboratory validation, were not evaluated by harmonized collaborative validation. Therefore, we conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of T-MgO, S-MgO, C-MgO and W-MgO by flame atomic absorption spectrometry in fertilizer. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 11 collaborators. 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 T-MgO were reported 0.316 % - 3.58 % as a mass fraction and 1.9 % - 6.2 %, respectively. Those of determination of S-MgO were reported 4.58 % - 29.42 % as a mass fraction and 2.8 % - 5.8 %, respectively. Those of determination of C-MgO were reported 2.42 % - 38.24 % as a mass fraction and 3.4 % - 5.4 %, respectively. Those of determination of W-MgO were reported 2.38 % - 25.70 % as a mass fraction and 1.5 % - 3.0 %, respectively. In conclusion, these results indicated that each method has acceptable precision for determination of T-MgO, S-MgO, C-MgO and W-MgO in these concentration ranges.

Key words total magnesium, soluble magnesium, citric acid-soluble magnesium, water-soluble magnesium, flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 87-101, 2020)