

7 <溶性マンガンを及び水溶性マンガンの測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

平原稔夫¹, 恵智正宏¹, 小林涼斗¹

キーワード <溶性マンガンを, 水溶性マンガンを, 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⁾に記載している. 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.

肥料等試験法に記載されたフレーム原子吸光法による<溶性マンガンを及び水溶性マンガンの試験方法(以下, 「マンガンの試験法」という)については, 八木らが単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation)を確認⁸⁾し, 室間再現精度は, 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.

今回, 国際的に標準とされる試験法の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, マンガンの試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 可溶性マンガンをについては, 現在輸入肥料原料の炭酸マンガスが入手困難であり, 分析試料となる可溶性マンガンを保証した流通肥料が入手できないことから, 性能評価の対象成分から除外した. 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, 苦土及びマンガ成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)⁹⁾で実施された.

2. 材料及び方法

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混合りん酸肥料, マンガをを含む化成肥料(3種類), 硫酸苦土肥料, 硫酸マンガ肥料, 鋳さいマンガ肥料, 熔成微量元素複合肥料, 混合微量元素肥料及びマンガをを含む指定配合肥料を, 目開き 500 μm (混合りん酸肥料1点については 212 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, <溶性マンガは各約 1.9 g, 水溶性マンガは各約 9.5 gをそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと44個充填して密封した.

試験項目に使用する試料 220 個(44 \times 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ランダムに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種類の肥料からランダムにそれぞれ2個ずつ抽出し, 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.

¹ 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

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

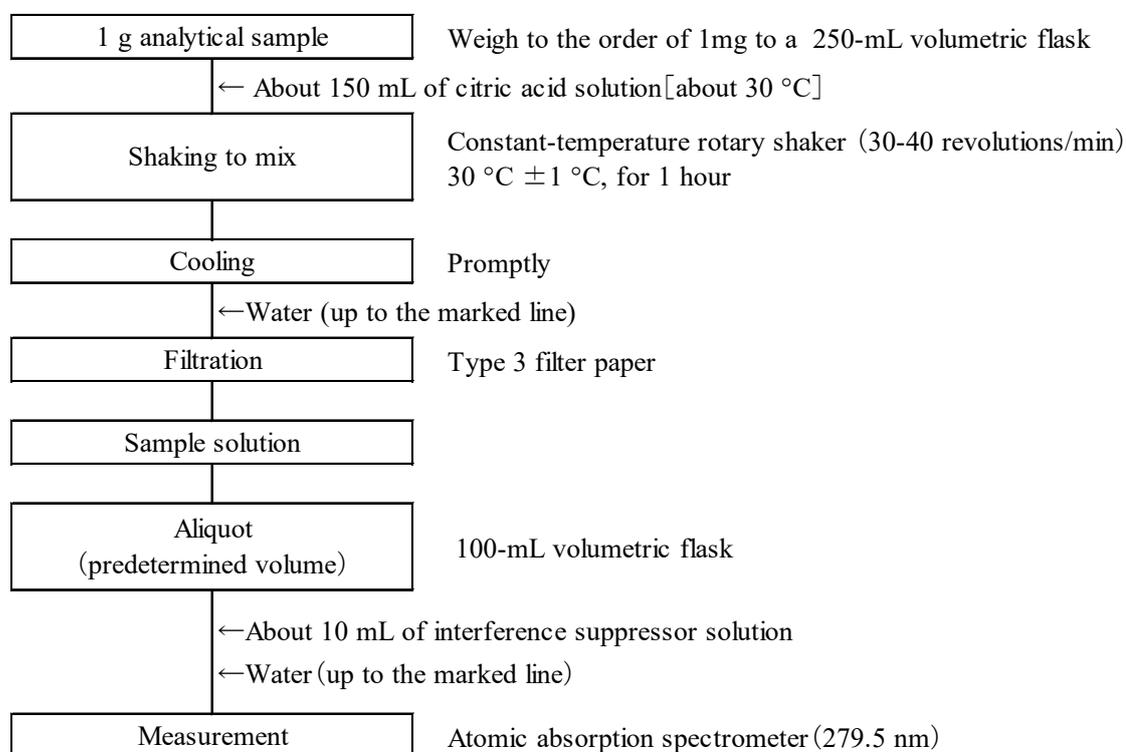
各試験室に設置しているホットプレート等、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機、上下転倒式回転振り混ぜ機及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

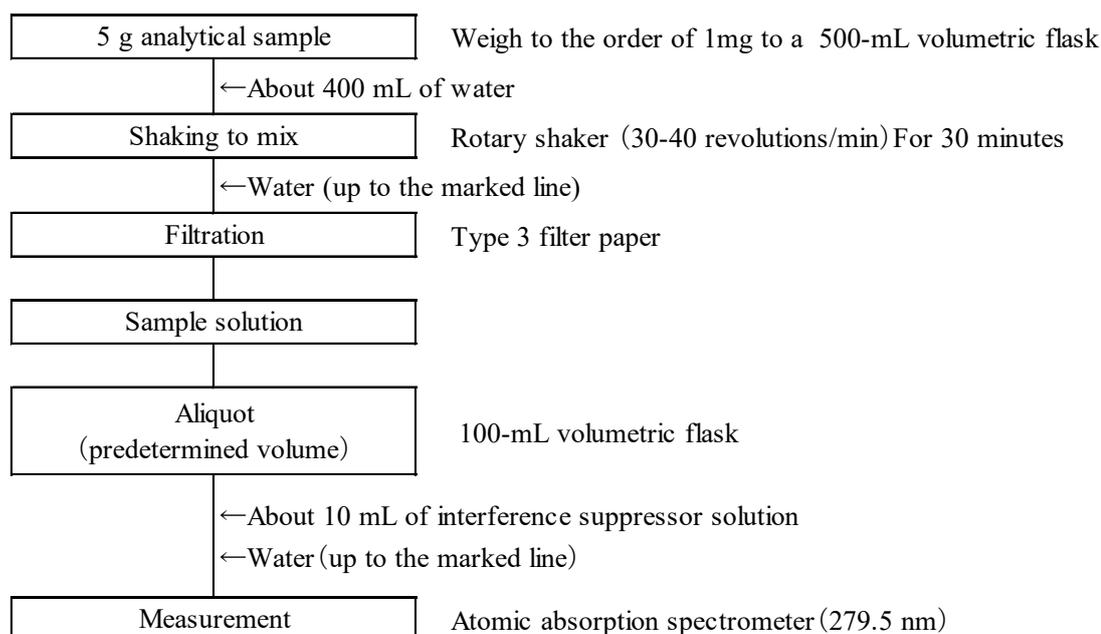
く溶性マンガン及び水溶性マンガンの抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
	Measurement	
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	4.7.2.a	Flame atomic absorption spectrometry
	(4.1.1)	Citric acid solution – Rotational shaking (30 °C)
Water-soluble manganese (W-MnO)	4.7.3.a	Flame atomic absorption spectrometry
	(4.1.1.1)	Water – Rotational shaking



Scheme 1 Analytical procedure for citric acid-soluble manganese in fertilizers (C-MnO)



Scheme 2 Analytical procedure for water-soluble manganese in fertilizers (W-MnO)

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¹⁰⁾に従い, 1)により抽出した合計 100 試料を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, 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 12 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)により調製された計 20 試料(分析項目ごとの 10 試料), 分析手順確認用試料分析項目ごと各 1 点及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2019 年 10 月 10 日~2019 年 12 月 20 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 いわき工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 秋田工場(Thermo Fisher iCE3300)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場(Thermo Fisher iCE3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ デンカアヅミン株式会社(島津製作所 AA-7000F)
- ・ 東罐マテリアル・テクノロジー株式会社 研究開発農場(アジレント・テクノロジー AA240FS)
- ・ 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 Series /iCE3300)
- ・ 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)

(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, く溶性マンガンの 1 試料の分析値が外れ値と判定され除外した. 外れ値除外後の成績について, 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, く溶性マンガンの混合りん酸肥料を除く試料で判定式 (式 3) を満たしていた. そこで, 判定式 (式 3) を満たしていない試料の併行標準偏差 (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, 混合りん酸肥料において判定式 (式 4) を満たしていた. このことから, 全ての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.

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

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

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$: 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, $F1=1.88$ 試料数 9, 2 点併行の場合, $F1=1.94$)

$F2$: 均質性判定のパラメータ

(試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$ 試料数 9, 2 点併行の場合, $F2=1.11$)

Table 2 Homogeneity test results of phosphorus

Ingredient	Sample	No. of sample ^{a)}	\bar{x} ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_r ^{f)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)}	s_{bb} ^{h)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾	s_{bb}^2 ^{h)}	Critical value ^{j)}	s_{b+r} ^{k)}
			(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}		(%) ^{c)}
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Processed ferromanganese slag	10	33.04	2.5	0.83	0.14	0.41	0.23	0.25	0.053	0.14	0.27
	Molten microelement mixed fertilizers	10	22.50	3	0.68	0.14	0.34	0.11	0.20	0.013	0.10	0.18
	Phosphate fertilizer mixture	9 (1)	1.85	4	0.07	0.01	0.04	0.0225	0.0222	0.0005	0.001	0.03
	Compound fertilizer 1	10	0.827	6	0.050	0.01	0.02	0 ^{l)}	0.01	0 ^{l)}	0.0005	0.01
	Compound fertilizer 2	10	0.272	6	0.016	0.005	0.008	0 ^{l)}	0.005	0 ^{l)}	0.0001	0.005
Water-soluble manganese (W-MnO)	Manganese sulfate fertilizer	10	11.61	3	0.35	0.14	0.17	0.03	0.10	0.001	0.042	0.15
	Mixed micro element fertilizers	10	5.17	4	0.21	0.04	0.10	0.02	0.06	0.001	0.009	0.05
	Designated combined fertilizer	10	0.461	6	0.028	0.004	0.01	0.003	0.008	0.0000	0.0001	0.005
	Compound fertilizer 3	10	0.422	6	0.025	0.004	0.01	0.005	0.008	0.0000	0.0001	0.006
	Magnesium sulphate fertilizer	10	0.099	8	0.008	0.002	0.004	0.002	0.002	0.00000	0.00001	0.003

a) The number of samples after exclusion ; (): The number of outliers from Cochran test

b) Total mean (Number of samples after excluding outliers $\times n=2$)

c) Mass fraction

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

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

f) Repeatability standard deviation

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

h) Standard deviation of sample-to-sample

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

j) 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))

$F1=1.94$, $F2=1.11$ (The number of samples (9), The number of repetition (2))

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

l) 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 3-1 及び Table 3-2 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^{11, 12)}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。

試験室の試験成績のうち、く溶性マンガンでは、5 試料のうち 2 試料で 2 試験室、2 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された。水溶性マンガンでは、5 試料のうち 2 試料で 1 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 citric acid-soluble manganese (C-MnO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Processed ferromanganese slag		Molten microelement mixed fertilizers		Phosphate fertilizer mixture		Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2	
A	32.59	32.31	22.27	22.23	1.77	1.77	0.829	0.832	0.290	0.288
B	31.56	31.66	21.98	22.10	1.86	1.91	0.891 ^{c)}	0.937 ^{c)}	0.372 ^{c)}	0.347 ^{c)}
C	36.00 ^{d)}	36.44 ^{d)}	21.53	21.78	2.46 ^{d)}	2.42 ^{d)}	0.744 ^{c)}	0.810 ^{c)}	0.246	0.251
D	34.73 ^{d)}	33.96 ^{d)}	23.54	23.00	1.86	1.86	0.856	0.856	0.282	0.274
E	32.89	32.22	23.49	23.35	1.81	1.82	0.863	0.844	0.317	0.322
F	31.64	32.41	22.10	21.73	1.87	1.89	0.794	0.798	0.295	0.291
G	30.44	30.51	20.86	20.54	1.69	1.75	0.763	0.753	0.250	0.255
H	32.50	32.53	22.23	22.46	1.83	1.83	0.835	0.837	0.278	0.288
I	32.03	32.08	21.57	21.81	1.84	1.83	0.798	0.805	0.265	0.262
J	31.90	31.95	22.20	22.03	1.89	1.89	0.837	0.840	0.288	0.288
K	32.18	32.19	22.12	22.28	1.86	1.87	0.843	0.845	0.293	0.298
L	31.89	33.11	22.57	22.19	1.79	1.74	0.770	0.768	0.275	0.270

a) Mass fraction

b) Laboratory identification (random order)

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

Table 3-2 Individual result of water-soluble manganese (W-MnO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Manganese sulfate fertilizer		Mixed micro element fertilizers		Designated combined fertilizer		Compound fertilizer 3		Magnesium sulphate fertilizer	
A	11.49	11.08	5.10	5.10	0.463	0.457	0.428	0.430	0.105	0.106
B	11.11	11.01	5.00	5.00	0.471	0.480	0.435	0.436	0.115 ^{c)}	0.127 ^{c)}
C	10.33	10.77	5.10	4.93	0.454	0.456	0.421	0.429	0.099	0.102
D	12.02	12.08	5.36	5.36	0.483	0.481	0.455	0.449	0.106	0.107
E	11.24	11.17	5.23	5.22	0.477	0.474	0.443	0.436	0.112	0.109
F	10.64	10.59	5.01	4.99	0.450	0.464	0.419 ^{c)}	0.439 ^{c)}	0.107	0.107
G	10.74	11.16	5.09	5.10	0.451	0.452	0.420	0.418	0.115	0.111
H	11.14	11.16	5.23	5.15	0.473	0.474	0.438	0.437	0.108	0.108
I	10.99	10.93	4.94	4.92	0.466	0.470	0.429	0.434	0.101	0.104
J	10.93	10.83	5.25	5.15	0.464	0.473	0.433	0.432	0.108	0.109
K	10.55	10.76	5.14	5.03	0.458	0.457	0.421	0.430	0.107	0.107
L	11.65	11.38	5.15	5.09	0.477	0.468	0.428	0.430	0.110	0.108

a) ~c) 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.

く溶性マンガンの平均値は 0.280 % ~32.03 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.004 % ~0.36 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.6 % ~1.4 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.021 % ~0.73 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.1 % ~7.4 %であった. 水溶性マンガンの平均値は 0.107 % ~11.07 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.002 % ~0.17 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.8 % ~1.5 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.004 % ~0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.1 % ~3.9 %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, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能基準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results

Ingredient	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)}	(%)	(%)
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Processed ferromanganese slag	10(2)	32.03	0.36	1.1	2	0.68	2.1	5
	Molten microelement mixed fertilizers	12	22.17	0.20	0.9	3.0	0.73	3.3	6
	Phosphate fertilizer mixture	11(1)	1.83	0.02	1.1	4	0.06	3.2	8
	Compound fertilizer 1	10(2)	0.818	0.005	0.6	6	0.035	4.3	12
	Compound fertilizer 2	11(1)	0.280	0.004	1.4	6	0.021	7.4	12
Water-soluble manganese (W-MnO)	Manganese sulfate fertilizer	12	11.07	0.17	1.5	3.0	0.44	3.9	6
	Mixed micro element fertilizers	12	5.11	0.05	1.0	4	0.12	2.4	8
	Designated combined fertilizer	12	0.466	0.005	1.0	6	0.010	2.2	12
	Compound fertilizer 3	11(1)	0.432	0.004	0.8	6	0.009	2.1	12
	Magnesium sulphate fertilizer	11(1)	0.107	0.002	1.4	3	0.004	3.4	6

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

b) Average value after excluding outliers(n =The number of laboratories(p)×The number of samples(2))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of precision for Repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

g) Reproducibility standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

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

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

4. まとめ

肥料等試験法に記載されたフレイム原子吸光法によるく溶性マンガン及び水溶性マンガンの試験方法について、12 試験室で各 10 個(5 種類×2 個)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、く溶性マンガンは平均値 0.280 % ~32.03 % (質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R)は 2.1 %~7.4 %、水溶性マンガンは平均値 0.107 % ~11.07 % (質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R)は 2.1 %~3.9 %であった。共同試験結果の併行相対標準偏差 (RSD_c)及び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以内であり、満足する再現精度であった。

今回検討した試験法は、既に単一試験室による試験法の妥当性確認 (SLV) がされており、更にこの検討において国際的に標準とされる複数試験室による妥当性確認 (HCV) により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の性能規準の Type B (SLV 及び HLV 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いたエムシー・ファーティコム株式会社、片倉コープアグリ株式会社、ジェイカムアグリ株式会社、デンカアヅミン株式会社及び東罐マテリアル・テクノロジー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) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: マンガン試験法の性能調査—フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 203~212
- 9) 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)

- 10) 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)
- 11) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331-343 (1995)
- 12) 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 Manganese in Fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

HIRABARA Toshio¹, ECHI Masahiro¹, KOBAYASHI Ryouto¹

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

A collaborative study was conducted to evaluate absorption spectrometry for determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese in fertilizer. These components in fertilizer was extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers 2019 test procedures⁷⁾, respectively. We sent 5 materials to 12 collaborators as blind duplicates. After identification outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values of determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese were reported 0.280 % - 32.03 % and 0.107 % - 11.07 % as a mass fraction, respectively. In addition, the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese were reported 2.1 % - 7.4 % and 2.1 % - 3.9 %, respectively. Those results indicated that each method has acceptable precision for the analysis of the components in these concentration ranges.

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

(Research Report of Fertilizer, **13**, 102-111, 2020)