

8 く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

青山恵介¹

キーワード ほう素, アゾメチン H 法, 室間共同試験

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を定めた試験方法(以下, 「公定法」という.)^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 公定法との整合性に配慮しながら肥料等試験法⁷⁾に収載し, ホームページに掲載している. 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アゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験方法(以下, 「ほう素の試験法」という)については, 清水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, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁹⁾にしたがってほう素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, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性確認調査は, 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(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

共同試験用試料として, く溶性ほう素については, 化成肥料2点, 混合堆肥複合肥料1点, 熔成微量元素複合肥料1点及び混合微量元素肥料1点の計5点の試料を用いた. また, 水溶性ほう素については, 化成肥料2点, 混合堆肥複合肥料1点及び混合微量元素肥料2点の計5点の肥料を用いた. いずれの肥料も流通品を用いた.

試料を目開き500 µmの網ふるいを通過するまで粉碎・混合し, く溶性ほう素を分析する試料は約1.9 g, 水溶性ほう素を分析する試料は約4.2 gをねじ式ポリ容器に充填して密封した. これをそれぞれの肥料について44個作成した.

各成分について, 220個(5種類×44個)の容器に, 乱数表を用いてランダムに1~220の番号を容器に貼付して試料を識別し, 共同試験用試料とした.

¹ 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

共同試験用試料の均質性を調査するために、試料の種類毎に 44 個の容器から乱数表を用いてランダムに 10 個を抽出し、均質性確認調査用試料とした。残りの容器から試料の種類毎に 2 個ずつ抽出し、一試験室あたり 10 個 (5 種類×2 個) の試料を分析することとした。

2) 装置及び器具

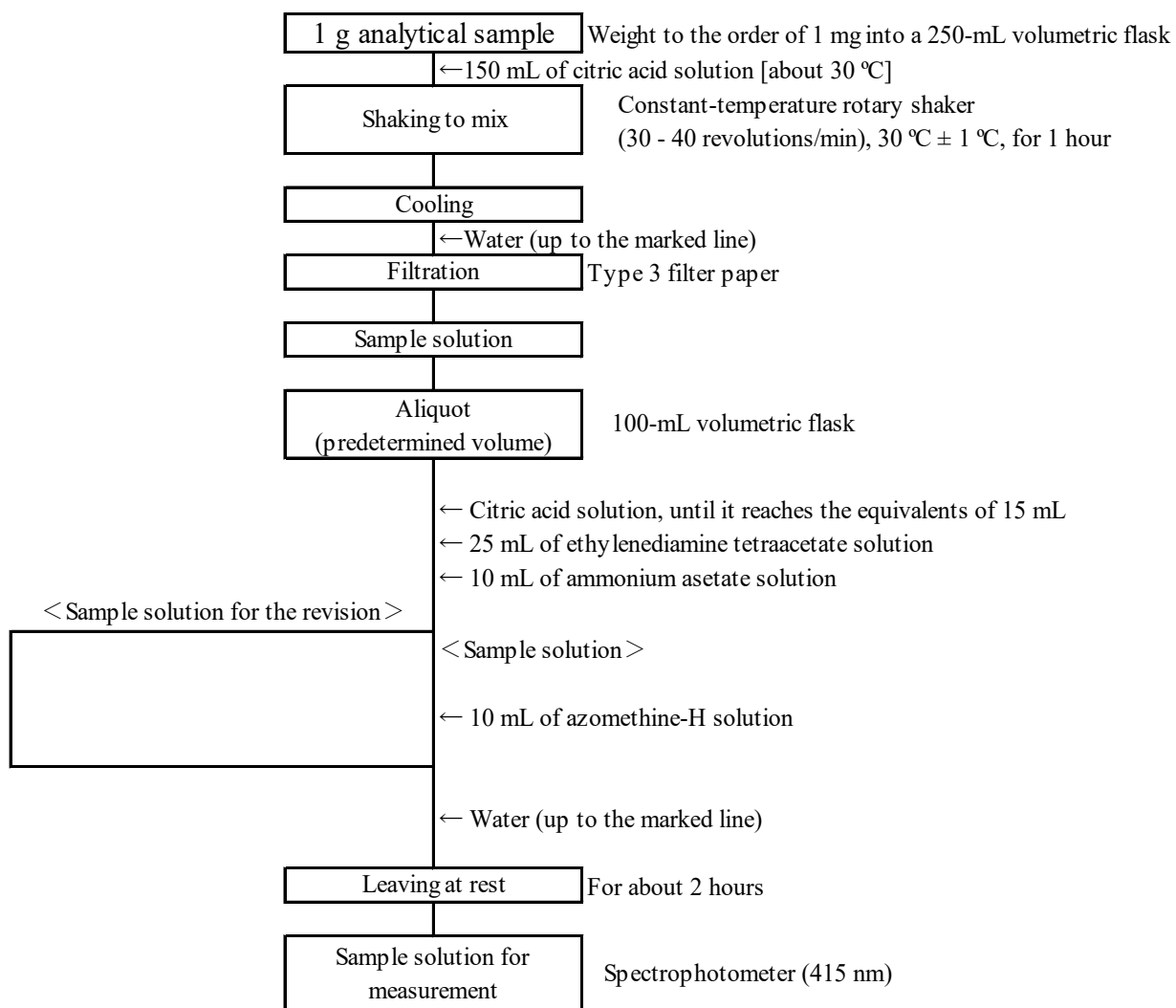
各試験室に設置している化学天秤, ホットプレート(又は砂浴), 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機及び分光光度計を使用した。

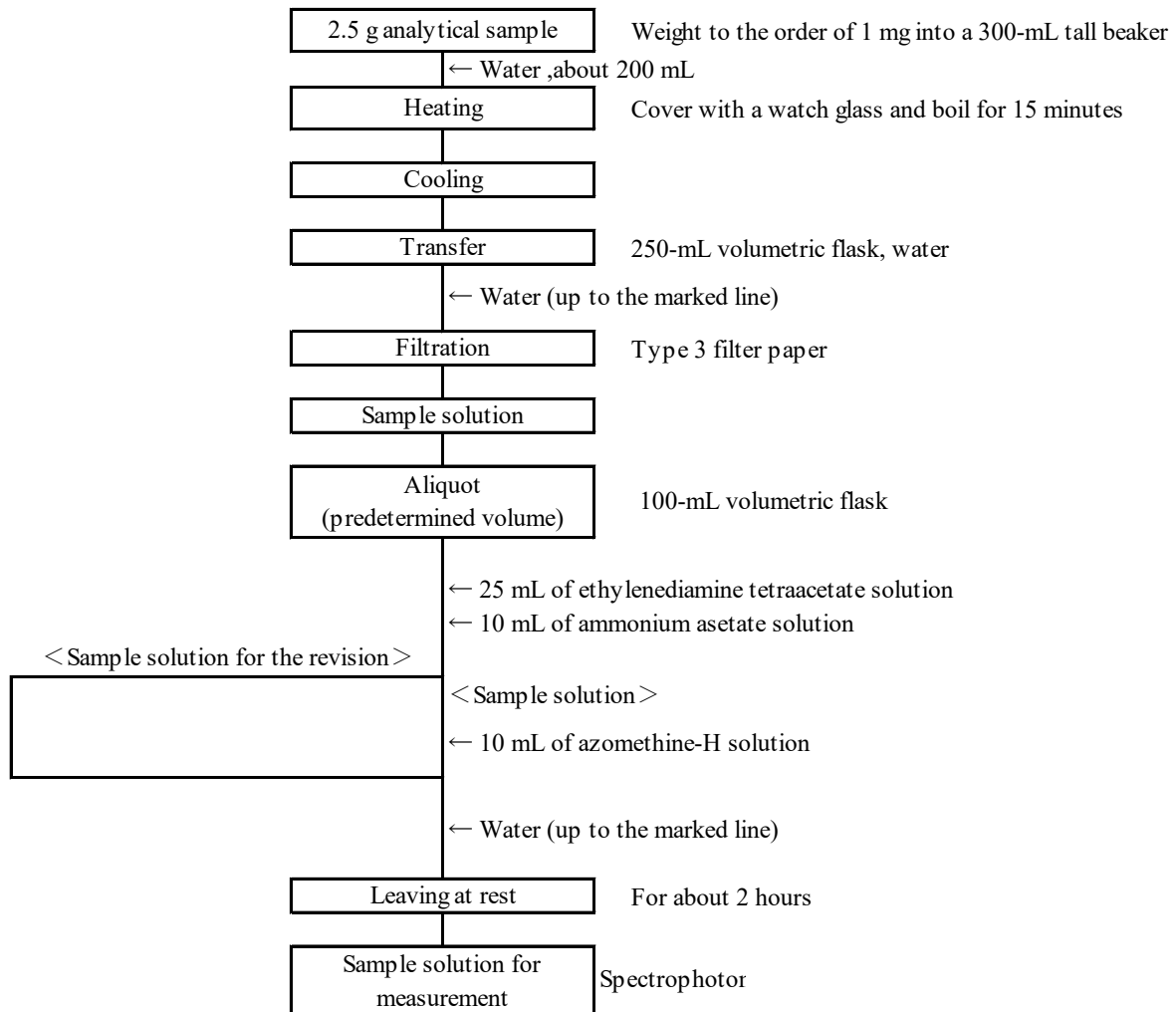
3) 試験方法

く溶性ほう素及び水溶性ほう素の抽出及び測定は、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
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	Azomethine-H method
	(4.1.1)	Citric acid solution—Rotational shaking(30 °C)
Water-soluble boron (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	Azomethine-H method
	(4.1.1)	Boiling water

Scheme 1 Flow sheet for citrate soluble boron in fertilizer (C-B₂O₃)



Scheme 2 Flow sheet for water soluble boron in fertilizer (W-B₂O₃)

4) 共同試験用試料の均質性確認調査

1)により調製及び抽出した均質性確認調査用試料の分析を委託事業¹⁰⁾にて実施した。なお、分析は、各容器につき2点併行で実施した。

5) 共同試験

試験に参加した10試験室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)により配布した合計20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。

- ・片倉コープアグリ株式会社 姫路工場(日本分光 V-630)
- ・株式会社兵庫分析センター(島津製作所 UV-1800)
- ・サンアグロ株式会社 大阪工場(日立 U-5100)
- ・清和肥料工業株式会社 和歌山工場(日立 U-2900)
- ・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(島津製作所 UV-1800)
- ・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(島津製作所 UV-1800)
- ・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(島津製作所 UV-1800)
- ・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(島津製作所 UVmini-1240)

- ・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(島津製作所 UVmini-1240)
 - ・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 UV-1800)
- (50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認調査

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確認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, (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, く溶性ほう素用試料の混合微量要素肥料 A 及び化成肥料 B の 2 試料を除いて判定式(式 3)を満たしていた. 2 試料については, 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, 判定式(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結果, 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, いずれの試料も $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

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

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_{bb} : 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, $F1=1.88$)

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

Table 2 Harmogeneity test results of C-B₂O₃ and W-B₂O₃

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ^{h)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	Fritted trace elements fertilizer	10	10.81	3.0	0.32	0.13	0.16	0.0970	0.0973	0.01	0.03	0.158
	Mixed microelement fertilizer A	10	1.89	4.0	0.08	0.03	0.04	0.05	0.02	0.0020	0.0021	0.056
	Compound fertilizer A	10	0.519	6.0	0.031	0.010	0.016	0.0090	0.0093	0.0001	0.0003	0.013
	Mixed compost mixed fertilizer A	10	0.310	6.0	0.019	0.0090	0.0093	0.005	0.006	0.00003	0.0001	0.010
	Compound fertilizer B	10	0.117	6.0	0.007	0.003	0.004	0.004	0.002	0.000016	0.000017	0.005
Water soluble boron (W-B ₂ O ₃)	Mixed microelement fertilizer B	10	11.69	3.0	0.35	0.12	0.18	0.09	0.11	0.01	0.04	0.15
	Mixed microelement fertilizer C	10	1.89	4.0	0.08	0.02	0.04	0.022	0.023	0.000	0.001	0.03
	Compound fertilizer C	10	0.543	6.0	0.033	0.008	0.016	0.006	0.010	0.0000	0.0002	0.010
	Compound fertilizer D	10	0.320	6.0	0.019	0.005	0.010	0.005	0.006	0.0000	0.0001	0.007
	Mixed compost mixed fertilizer B	10	0.104	6.0	0.006	0.0030	0.0031	0.001	0.002	0.00000	0.00002	0.003

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

b) Mass fraction

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

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

e) Repeatability standard deviation

f) Standard deviation of sample-to-sample

g) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb}^2)

h) 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))

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

2) 共同試験結果及び外れ値検定

10 試験室による共同試験を実施した結果、各試験室から報告されたく溶性ほう素及び水溶性ほう素の分析値を Table 3-1 及び Table 3-2 に示した。得られた分析値について外れ値を検出するために Cochran¹¹⁾,¹²⁾ の検定及び Grubbs¹²⁾ の検定を実施した。

く溶性ほう素については、熔成微量元素複合肥料で 1 件及び混合堆肥複合肥料 A で 2 件の外れ値が検出された。水溶性ほう素については、混合微量元素肥料 B で 2 件、混合微量元素肥料 C で 1 件及び化成肥料 C で 1 件の外れ値が検出された。

Table 3-1 Individual result of C-B₂O₃ (%: Mass fraction)

Lab ID ^{a)}	Fritted trace elements fertilizer		Mixed microelement fertilizer A		Compound fertilizer A		Mixed compost mixed fertilizer A		Compound fertilizer B	
A	10.72	10.99	1.97	2.00	0.535	0.524	0.327	0.318	0.129	0.112
B	11.31	11.61	1.80	1.82	0.554	0.548	0.330	0.330	0.117	0.116
C	11.44	11.79	1.83	1.85	0.549	0.554	0.321	0.326	0.107	0.116
D	11.05 ^{b)}	12.89 ^{b)}	1.91	2.06	0.503	0.491	0.250 ^{c)}	0.293 ^{c)}	0.096	0.112
E	10.81	10.78	1.85	1.88	0.506	0.508	0.160 ^{b)}	0.297 ^{b)}	0.109	0.114
F	11.25	10.93	1.89	1.89	0.539	0.548	0.328	0.336	0.118	0.124
G	11.46	11.57	1.84	1.86	0.547	0.556	0.338	0.310	0.125	0.120
H	10.96	10.52	1.74	1.87	0.539	0.551	0.332	0.318	0.122	0.123
I	11.10	11.36	1.89	1.87	0.549	0.554	0.295	0.288	0.115	0.114
J	12.06	12.06	1.78	1.87	0.610	0.594	0.328	0.329	0.108	0.121

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

Table 3-2 Individual result of W-B₂O₃ (%: Mass fraction)

Lab ID ^{a)}	Mixed microelement fertilize B		Mixed microelement fertilize C		Compound fertilizer C		Compound fertilizer D		Mixed compost mixed fertilizer B	
A	11.02	11.12	1.84	1.85	0.500	0.503	0.306	0.305	0.104	0.111
B	11.29	11.73	1.85	1.80	0.501	0.507	0.306	0.307	0.113	0.111
C	12.68	12.80	1.75	1.99	0.522	0.517	0.359	0.339	0.111	0.110
D	12.30 ^{b)}	9.74 ^{b)}	1.60 ^{b)}	1.04 ^{b)}	0.561	0.570	0.340	0.353	0.113	0.113
E	11.41	11.47	1.74	1.82	0.529	0.519	0.317	0.314	0.113	0.113
F	11.35	11.47	1.72	1.71	0.507	0.501	0.300	0.299	0.103	0.108
G	11.87	11.54	1.82	1.82	0.499	0.509	0.311	0.317	0.111	0.111
H	11.97	11.91	1.63	1.84	0.517	0.541	0.318	0.307	0.128	0.116
I	11.74	11.73	1.84	1.81	0.523	0.530	0.319	0.326	0.101	0.107
J	13.62 ^{c)}	13.43 ^{c)}	2.03	1.98	0.597 ^{c)}	0.615 ^{c)}	0.383	0.362	0.130	0.131

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した後の分析値を用いて、平均値、併行標準偏差 (s_r)、併行相対標準偏差 (RSD_r)、室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を算出した結果を Table 4 に示した。

く溶性ほう素の平均値は 0.120 % (質量分率) ~ 11.26 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % (質量分率) ~ 0.19 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 % ~ 5.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % (質量分率) ~ 0.46 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 % ~ 6.5 % であった.

水溶性ほう素の平均値は 0.113 % (質量分率) ~ 11.69 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.004 % (質量分率) ~ 0.15 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 % ~ 4.4 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.008 % ~ 0.51 %, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 % ~ 7.5 % であった.

く溶性ほう素は, 全ての試料について併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) が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許容範囲内であった.

水溶性ほう素は, 混合微量要素肥料 C の併行相対標準偏差 (RSD_r) が 4.4 であり, 精度の許容範囲である 4 を上回ったが, 許容範囲を超えたのはこの 1 点のみであった. 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) については全ての試料について精度の許容範囲内であった.

混合微量要素肥料 C については, 試料溶液を 20 倍希釈し, 検量線の低濃度側で測定した結果, 分析値のバラツキが大きくなったと考えられる.

Table 4 Statistical analysis of collaborative study results for C-B₂O₃ and W-B₂O₃

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)}	(%)	(%)
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	Fritted trace elements fertilizer	9 (1)	11.26	0.19	1.7	3.0	0.46	4.1	6
	Mixed microelement fertilizer A	10 (0)	1.87	0.05	2.7	4	0.07	4.0	8
	Compound fertilizer A	10 (0)	0.540	0.010	1.3	6	0.030	5.3	12
	Mixed compost mixed fertilizer A	8 (2)	0.320	0.010	2.7	6	0.010	4.4	12
	Compound fertilizer B	10 (0)	0.120	0.010	5.7	6	0.010	6.5	12
Water-soluble boron (W-B ₂ O ₃)	Mixed microelement fertilizer B	8 (2)	11.69	0.15	1.3	3.0	0.51	4.3	6
	Mixed microelement fertilizer C	9 (1)	1.82	0.08	4.4	4	0.10	5.6	8
	Compound fertilizer C	9 (1)	0.520	0.007	1.4	6	0.021	4.0	12
	Compound fertilizer D	10 (0)	0.324	0.008	2.4	6	0.024	7.5	12
	Mixed compost mixed fertilizer B	10 (0)	0.113	0.004	3.2	6	0.008	7.4	12

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

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

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

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

肥料等試験法に記載されたアゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験法について、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルにしたがって共同試験を実施した。参加試験室は 10 試験室であり、く溶性ほう素及び水溶性ほう素のそれぞれについて 1 試験室あたり 10 個(5 種類の試料×2 個)の試料を分析した。

その結果、く溶性ほう素の平均値は 0.12 % (質量分率)～11.26 % (質量分率)であり、その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % (質量分率)～0.19 % (質量分率)、併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 %～5.7 %、室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % (質量分率)～0.46 % (質量分率)、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 %～6.5 %であった。

水溶性ほう素の平均値は 0.113 % (質量分率)～11.69 % (質量分率)であり、その併行標準偏差 (s_r) は 0.004 % (質量分率)～0.15 % (質量分率)、併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 %～4.4 %、室間再現標準偏差 (s_R) は 0.008 %～0.51 %、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 %～7.5 %であった。

く溶性ほう素は、全ての試料について併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) が肥料等試験法の妥当性確認の手順で定める精度の許容範囲内であった。

水溶性ほう素は、併行相対標準偏差 (RSD_r) が精度の許容範囲を上回ったのは 1 点であり、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) については全ての試料で精度の許容範囲内であった。なお、併行相対標準偏差 (RSD_r) が許容範囲を超えたのは希釈率が高い溶液を検量線の低濃度側で分析したことが要因と考えられた。

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) がされているものだが、さらに、本検討において国際的に標準とされる共同試験による妥当性確認 (HCV) により評価されたことから、アゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験法の性能は、肥料等試験法の性能規準である Type B (SLV 及び HCV による評価) に適合することを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただきました片倉コープアグリ株式会社、株式会社兵庫分析センター、サンアグロ株式会社及び清和肥料工業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/shikenho_2019.pdf>
- 8) 清水昭:ほう素試験法の性能調査ーアゾメチン H 法ー, 肥料研究報告, **6**, 174~182
- 9) 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)
- 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(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)(2019)
- 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 Boron in fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

AOYAMA Keisuke¹

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

I performed Harmonized collaborative validation⁹⁾ performed in 10 laboratories to validate the determination methods for citrate soluble boron (C-B₂O₃) and water-soluble boron (W-B₂O₃) in fertilizers. These components in fertilizer was extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers⁷⁾, respectively. The five samples mean ranged 0.120 % - 11.26 % for C-B₂O₃ and 0.113 % - 11.69 % for W-B₂O₃ as a mass fraction. The relative standard deviations for repeatability (*RSD_r*) and reproducibility (*RSD_R*) of C-B₂O₃ were in the ranges 1.3 % - 5.7 % and 4.0 % - 6.5%, respectively. For W-B₂O₃, the *RSD_r* and *RSD_R* were 1.3 % - 4.4 % and 4.0 % - 7.5 %, 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 boron, water-soluble boron, azomethine H method, harmonized collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **13**, 112-122, 2020)