

## 9 ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

山西正将<sup>1</sup>, 加藤まどか<sup>1</sup>, 白井 裕治<sup>1</sup>

**キーワード** 肥料, 液状, ICP-OES, 共同試験

### 1. はじめに

クライテリアアプローチの導入に必要な肥料の試験法の性能評価基準を調査するため, 平成 26 年度に誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いた液状肥料中の水溶性主成分 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の測定について単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation) を確認した<sup>1)</sup>. また, 平成 27 年度には, ICP-OES 法による液状肥料中の効果発現促進材 (Fe, Cu, Zn, Ca, Mo 及び Co, 以下, 水溶性主成分と併せて「有効成分」という) の測定について単一試験室における妥当性 (SLV) を確認した<sup>2)</sup>.

そこで, 令和元年度は ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定について, 併行精度及び室間再現精度の評価を目的とし, 国際的に標準と認められる試験法の室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation) 方法により共同試験を実施したので, その概要を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 共同試験用試料の調製

低濃度～高濃度の目的成分を含有する流通肥料を必要数収集することができなかったため, 共同試験用試料を調製することとした. 共同試験用試料の材料は流通肥料の原材料として使用されているものを使用した (Table 1). 材料のうち, 固体については目開き 500 μm の網ふるいを通るまでそれぞれ粉砕機で粉砕した. Table 2 に示す配合設計により各材料を混合・溶解し, 各試料の各成分濃度を Table 3 に示す濃度となるよう調製し, 品質の安定を図るため約 2 ヶ月間常温で保管後, 各試料を約 1.5 g をそれぞれねじ口ポリ容器に 30 個充填し, 密封した.

同じ試験項目に使用する試料 150 個 (30×5) 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. 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, 一試験室に送付する共同試験用試料とした.

<sup>1</sup> 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

Table 1 Materials

	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	W-K <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>	W-MnO <sup>a)</sup>	W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	W-Fe <sup>a)</sup>	W-Cu <sup>a)</sup>	W-Zn <sup>a)</sup>	W-Co <sup>a)</sup>	W-MgO <sup>a)</sup>	W-Ca <sup>a)</sup>	W-Mo <sup>a)</sup>
A	72.42										
B	52.15	34.61									
C	40.75	54.08									
D		54.05									
E		63.18									
F			29.42								
G			56.30								
H					14.24						Theoretic al value
I						25.450					
J							22.73				
K								20.96		19.42	
L											
M										27.26	
N											54.34
<hr/>											
O	12.23	6.09	0.060	0.134							
P	6.24	6.35	0.577	0.035							
Q	3.49	3.49	2.326	1.150	0.793	0.087	0.092		2.57	0.011	0.233
R	10.98	5.53	0.008	0.040			0.004		0.09		
S	3.72	5.48	0.029	0.073					1.46	0.004	Measured
T	11.17	6.99	0.011	0.029					6.009	0.007	value by ICP-OES
U											
V											
W											
X											

a) Mass fraction(%)

Table 2. The preparation of analytical samples

No. of sample	The mixing ratio of the materials <sup>a)</sup>																							
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	
1	8.10				1.65	0.82								34.00						2.00				53.43
2				12.60	2.90	1.80									33.00					2.00	20.00			27.70
3		3.70		0.90	5.90	3.60									50.00					2.00				33.90
4	0.35		1.75			0.05										2.20				2.00				93.65
5	0.17		0.90			0.01										0.48				2.00				96.44
6							13.60	7.90	4.46	2.40						10.00				2.00	20.00			39.64
7							3.00	1.95	8.85	4.85						10.00				2.00	20.00			49.35
8							6.65	4.00	2.17	9.70						10.00				2.00	20.00			45.48
9							0.75	0.42	0.45	0.50										2.00	20.00			50.88
10							0.36	0.20	0.22	0.24										2.00	20.00			51.98
11											23.20	0.90	1.90										2.00	37.00
12											10.50		0.92										33.60	52.98
13											1.30	3.75	3.60									30.00		59.35
14											0.33	0.19	0.09									30.00		67.39
15											0.00	0.19	0.09			2.00							2.00	95.72

a) Mass fraction(%)

Table 3 Design Component

No. of sample	Component <sup>a) b)</sup>										
	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W-K <sub>2</sub> O	W-MnO	W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W-Fe	W-Cu	W-Zn	W-Co	W-MgO	W-Ca	W-Mo
1	10.02	2.07	0.51	0.51							
2	2.06	10.06	1.04	1.02							
3	5.05	5.02	2.02	2.04							
4	1.04	1.02	0.051	0.053	0.017	0.002	0.002		0.056	0.000	0.005
5	0.51	0.50	0.011	0.011	0.004	0.000	0.000		0.012	0.000	0.001
6					2.02	2.02	1.02	0.50			
7					0.51	0.50	2.02	1.02			
8					1.03	1.03	0.50	2.03			
9	2.75	1.38	0.002	0.010	0.11	0.11	0.10	0.10	0.022		
10	2.75	1.38	0.002	0.010	0.051	0.051	0.051	0.050	0.022		
11	1.30	1.92	0.010	0.025					5.02	0.25	1.03
12	3.75	2.35	0.004	0.010					2.04	2.02	0.50
13	3.29	1.66	0.002	0.012					1.02	1.03	2.03
14	1.12	1.64	0.009	0.022					0.50	0.053	0.051
15	0.070	0.070	0.047	0.000	0.016	0.002	0.002	0.000	0.051	0.052	0.054

a) Mass fraction(%)

b) Designed value

## 2) 装置及び器具

ICP-OES は検量線の直線性の確認及び波長間での真度確認試験では島津製作所製 ICPE-9820(観測方式:軸方向及び横方向,分光器:エシエル形)を使用し,共同試験では各試験室に設置している ICP-OES を使用した。

## 3) 試薬

- (1) りん標準液(P 10 mg/mL): TraceCERT® ICP 用りん標準液(P:10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH)
- (2) カリウム標準液(K 10 mg/mL): TraceCERT® ICP 用カリウム標準液(K:10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH)
- (3) マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL): JCSS マグネシウム標準液(Mg:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (4) マンガン標準液(Mn 1 mg/mL): JCSS マンガン標準液(Mn:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (5) ほう素標準液(B 1 mg/mL): JCSS ほう素標準液(B:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (6) 鉄標準液(Fe 1 mg/mL): JCSS 鉄標準液(Fe:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (7) 銅標準液(Cu 1 mg/mL): JCSS 銅標準液(Cu:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (8) 亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL): JCSS 亜鉛標準液(Zn:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (9) モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL): JCSS モリブデン標準液(Mo:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (10) コバルト標準液(Co 1 mg/mL): JCSS コバルト標準液(Co:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)

(11) カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL): JCSS カルシウム標準液(Ca: 1000 µg/mL)(富士フィルム和光純薬)

(12) 混合標準液: (1)～(11)の標準液を標準原液とし, 各標準原液を水で混合・希釈して混合標準液(P 500 µg/mL, K 500 µg/mL, Mg 100 µg/mL, Mn 50 µg/mL, B 25 µg/mL, Fe 50 µg/mL, Cu 50 µg/mL, Zn 50 µg/mL, Mo 50 µg/mL, Co 50 µg/mL 及び Ca 50 µg/mL)を調製した. また, この混合標準液を希釈し, 塩酸濃度が(1+23)となるように適宜塩酸(1+5)を加えて検量線用混合標準液を調製した.

(13) 検量線用混合標準液: (12)の混合標準液を希釈し, 塩酸濃度が(1+23)となるように適宜塩酸(1+5)を加えて検量線用混合標準液(P 及び K 1 µg/mL～100 µg/mL, Mg 0.2 µg/mL～20 µg/mL, Mn 0.1 µg/mL～10 µg/mL, B 0.05µg/mL～5 µg/mL, Fe, Cu, Zn, Mo, Co, Ca 0.1 µg/mL～10 µg/mL)を調製した.

(14) 検量線用空試験液: 塩酸(1+5)を塩酸濃度が(1+23)となるよう希釈し, 検量線用空試験液とした.

(15) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE 製 Milli-Q Element A10)を用いて精製した超純水(比抵抗値 18 MΩcm 以上)を使用した.

(16) 塩酸: JIS K 8180 精密分析用試薬(富士フィルム和光純薬)

(17) リン酸: JIS K 9005 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(18) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(19) リン酸水素二カリウム: JIS K 9017 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(20) 硫酸カリウム: JIS K 8962 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(21) 塩化カリウム: JIS K 8121 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(22) 硫酸マンガン(Ⅱ)五水和物: JIS K 8997 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(23) ほう酸: JIS K 8863 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(24) 硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)六水和物: JIS K 8979 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(25) 硫酸銅(Ⅱ)五水和物: JIS K 8983 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(26) 硫酸亜鉛七水和物: JIS K 8953 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(27) 硫酸コバルト七水和物: 鹿特級(関東化学)

(28) 塩化マグネシウム六水和物: JIS K 8159 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(29) 塩化カルシウム 2 水和物: JIS K 8122 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(30) セモリブデン酸アンモニウム四水和物: JIS K 8905 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(31) エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物: JIS K 8107 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(32) くえん酸一水和物: JIS K 8283 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

### 3) 試験方法

ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の試験方法について, 試料液及び測定溶液の調製は肥料等試験法<sup>3)</sup>の 4.2.4.d により行った. 測定は ICP-OES により行い, 各成分における分析線波長は Table 4 のとおりとした.

ICP-OES は機器によって同一濃度であっても任意の分析線波長における発光強度が大きく異なり, **2. 3)** (13)に示した検量線用標準液の濃度範囲において検量線を作成できず報告不可の試験室が複数生じることにより, 国際的に標準と認められる共同試験の成立要件である 8 以上の報告試験室数を確保できないことが考えられたため, P, Co 以外の元素については複数の測定波長により共同試験を実施した.

なお、P, Co については、**2. 3)**(13)に示した検量線用標準液の濃度範囲において、Table 4 に示した波長以外に十分な強度が得られる波長が認められなかったため、単一波長で共同試験を実施することとした。参考のため、試験方法のフローシート(Scheme 1)を示した。

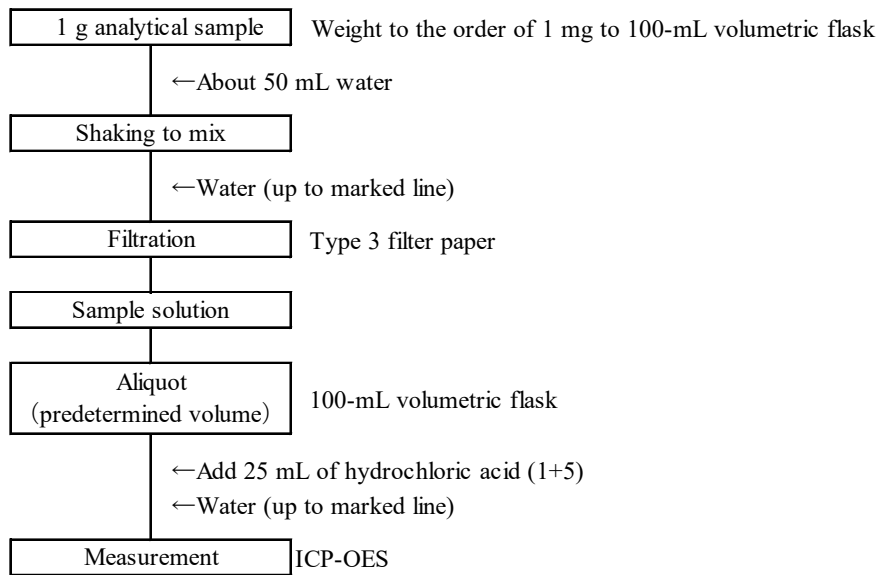
Table 4 Analysis wavelength

Component	wavelength (nm)	
	Status	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I <sup>a)b)</sup>	178.287
K <sub>2</sub> O	I <sup>a)b)</sup>	766.491
	I <sup>b)</sup>	769.896
MgO	II <sup>a)c)</sup>	279.553
	II <sup>c)</sup>	280.270
MnO	II <sup>a)c)</sup>	257.610
	II <sup>c)</sup>	260.569
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I <sup>a)b)</sup>	249.773
	I <sup>b)</sup>	249.678
Fe	II <sup>a)c)</sup>	259.940
	II <sup>c)</sup>	238.204
Cu	I <sup>a)b)</sup>	327.396
	II <sup>c)</sup>	224.700
	II <sup>c)</sup>	324.754
Zn	I <sup>a)b)</sup>	213.856
	II <sup>c)</sup>	206.200
Co	II <sup>a)c)</sup>	228.616
Ca	II <sup>a)c)</sup>	393.366
	II <sup>c)</sup>	317.933
Mo	II <sup>a)c)</sup>	202.030
	II <sup>c)</sup>	277.540

a) Wavelengths listed in Testing methods for Fertilizers

b) Neutral atomic beam

c) Ion beam



Scheme1 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for effective ingredients in liquid fertilizer

## 5) 共同試験

共同試験実施期間、配布物及び参加した 12 試験室で使用した ICP-OES は以下のとおりであり、それぞれの試験室において 1)により調製された分析項目ごとの 30 試料について、3)の試験方法に従って試験を行った。

### (1) 共同試験実施期間

令和元年 9 月 27 日から令和元年 11 月 18 日

### (2) 配布物

- ・2.1)により調製した共同試験用試料 30 点(ポリエチレン製容器 約 1.5 g 入り)
- ・2.3)(12)により調製した混合標準液 1 本(PFA 製ボトル 約 100 mL 入り)

### (3) 参加試験室及び使用した ICP-OES

- ・一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター(Agilent 5100 ICP-OES)
- ・一般財団法人新潟県環境分析センター(Thermo Fisher iCAP6200DuO)
- ・一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所(Thermo Fisher iCAP7400Duo)
- ・株式会社島津製作所(島津製作所 ICPE-9820)
- ・株式会社那須環境技術センター(Agilent 720-ES ICP-OES)
- ・株式会社北陸環境科学研究所(パーキンエルマー Avio500)
- ・公益財団法人日本食品衛生協会(島津製作所 ICPE-9820)
- ・公益財団法人日本肥糧検定協会(Agilent 5110 ICP-OES)
- ・サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社(Thermo Fisher iCAP7400RP)
- ・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 ICPS-8100)
- ・内藤環境管理株式会社(Agilent 5100 ICP-OES)
- ・平成理研株式会社環境科学センター(SPECTRO SPECTROBLUE TI)

(50 音順)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 検量線の直線性の確認

Table 4 中の 2 及び 3 に示した波長において、対応する各成分の標準液の発光強度から検量線を作成したところ、結果は Figure 1 のとおりであり、いずれにおいても直線性を示し、その決定係数 ( $r^2$ ) は 0.999 以上で肥料等試験法に示されている推奨基準を満たした。

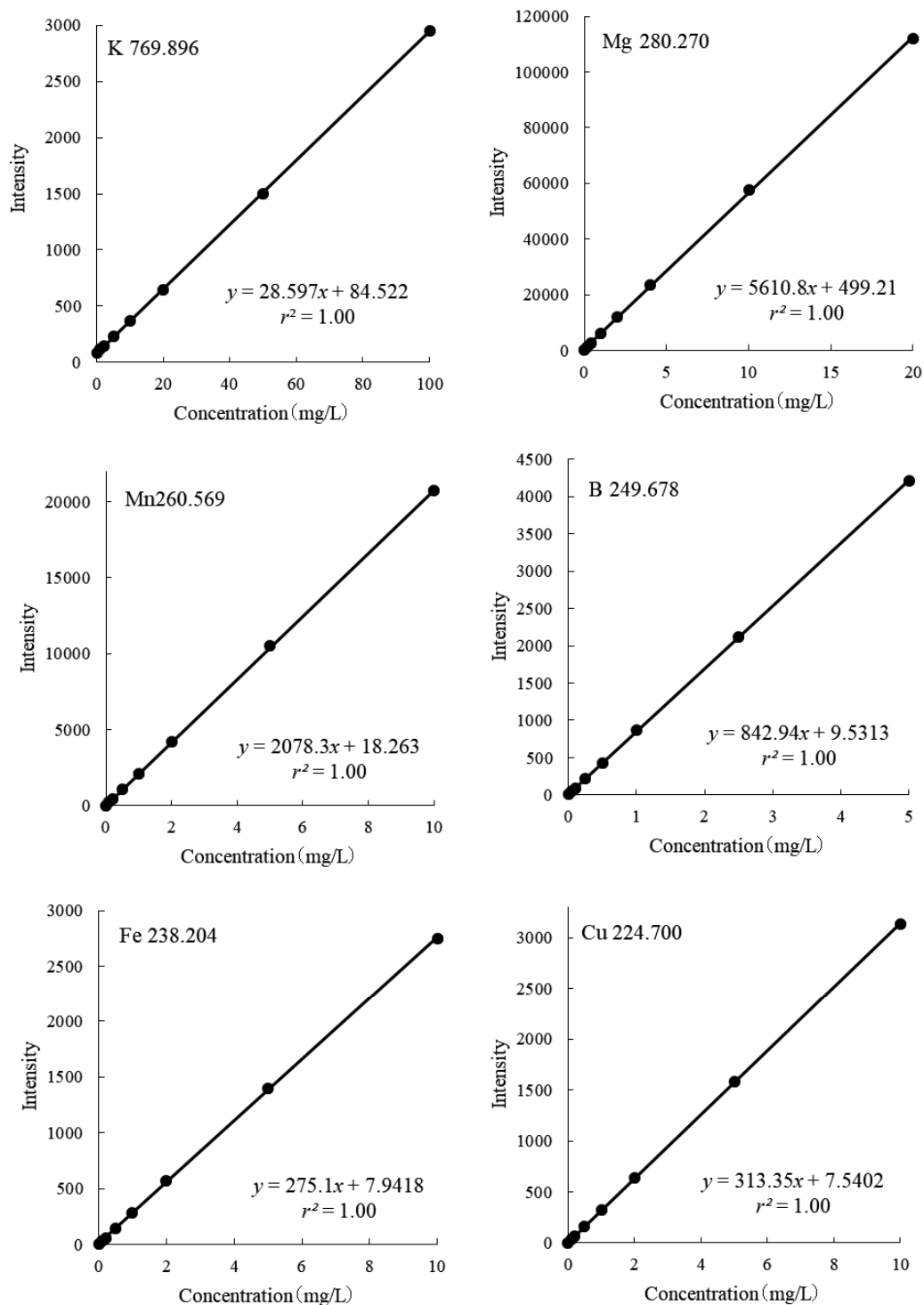


Figure 1 Calibration curves



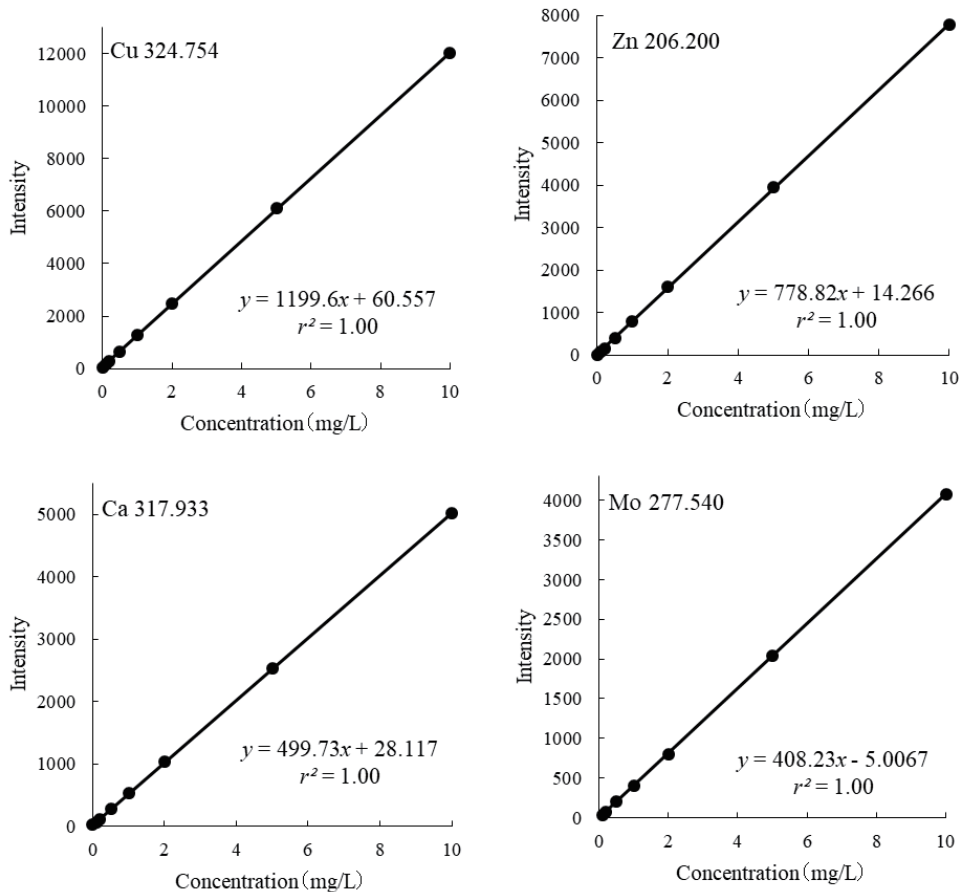


Figure 1 Calibration curves(continued)

## 2) 異なる波長間での真度の比較

W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-Coを除く9成分について、肥料等試験法に未収載波長における測定値の真度を確認するために、W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO及びW-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については、各成分12点以上(W-K<sub>2</sub>Oは15点(液状複合肥料10点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点), W-MgOは14点(液状複合肥料9点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点), W-MnOは13点(液状複合肥料9点, 自家調製試料4点), W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は15点(液状複合肥料10点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点))の試料を用いて既収載波長と未収載波長の測定値を比較した。波長間の回帰直線及び95%予測区間をFigure 2に示した。また、95%信頼区間の傾き(b), 切片(a), 及び回帰直線の相関係数(r)をTable 5に示した。

肥料等試験法の妥当性確認方法の基準では、傾き(b)の95%信頼区間に1が含まれ、切片(a)の95%信頼区間に0が含まれ、相関係数(r)が0.99以上であることを推奨しており、本法はこの基準を満たしていた。

また、W-Fe, W-Cu, W-Zn, W-Mo及びW-Caについては、試料数が少なかったため、調製試料3点について、既収載波長と未収載波長による4点併行試験の測定値を比較した。

その結果はTable 6のとおりであり、2群の成績の等分散性を確認し、試験品毎にt検定を実施した結果、両側有意水準5%で有意な差は認められなかった。

この結果から、Table 4に示した波長で得られた測定値は波長間で同等の真度を有していると考えられた。

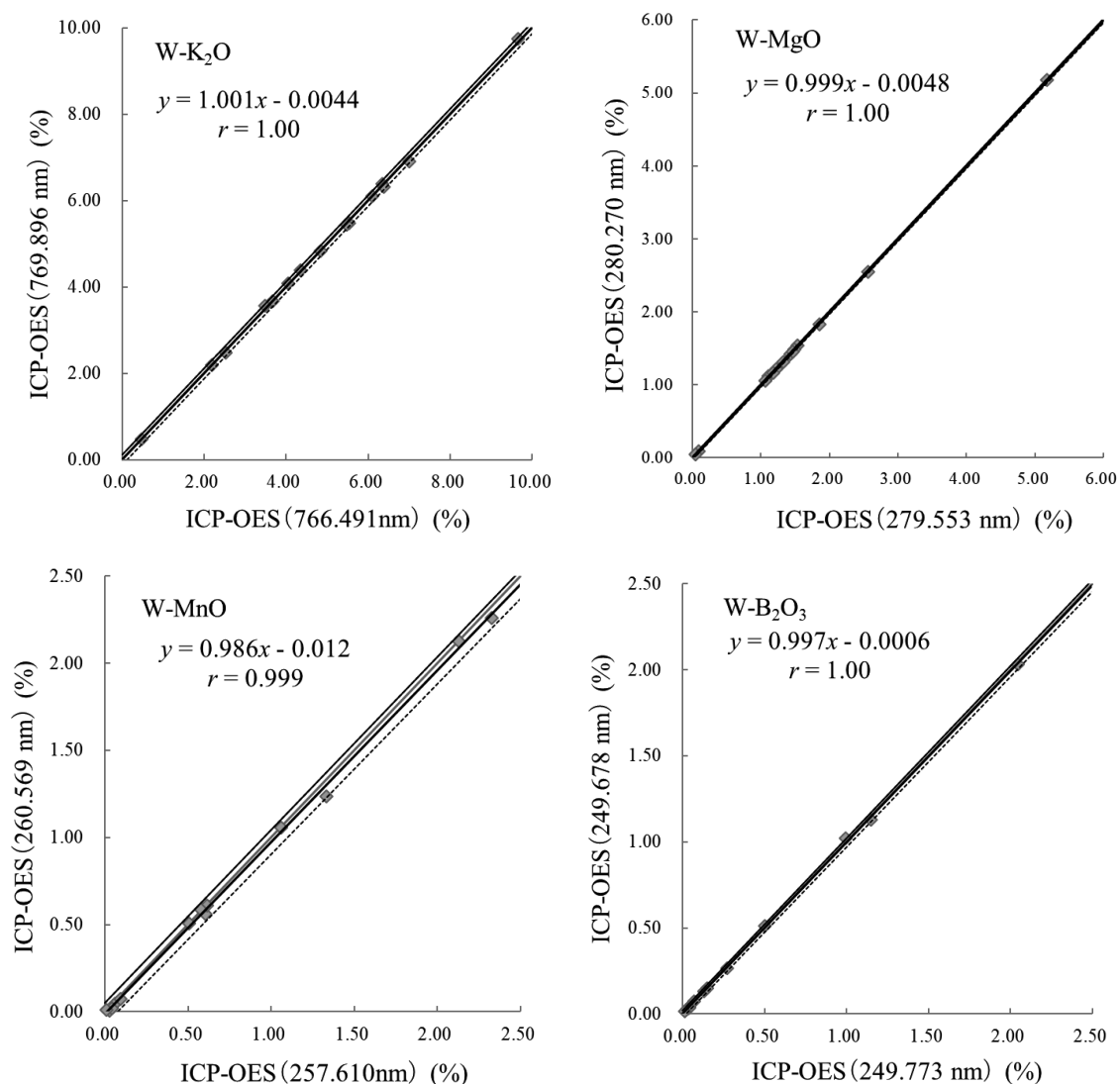


Figure 2 Comparison between different analysis wavelength of each component

Table 5 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between different wavelength

Component	Wavelength compared (nm)	95 % confidence interval				correlation coefficient ( $r$ )
		Inclination ( $b$ )		Intercept ( $a$ )		
W-K <sub>2</sub> O	766.491, 769.896	0.988	~ 1.014	-0.074	~ 0.065	1.000
W-MgO	279.553, 280.270	0.995	~ 1.004	-0.014	~ 0.004	1.000
W-MnO	257.610, 260.569	0.963	~ 1.010	-0.037	~ 0.013	0.999
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	249.773, 249.678	0.987	~ 1.008	-0.008	~ 0.007	1.000

Table 6 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Component	No. of sample	Analysis wavelength (nm)	Mean <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s^{c)}$ (%)	$F$ test		$t$ test	
					Variance ratio	Critical value <sup>d)</sup>	$t$ -value	Critical value <sup>e)</sup>
W-Fe	6	259.940	2.581	0.01	4.58	9.28	1.46	2.45
		238.204	2.572	0.005				
	3	259.940	1.308	0.005	8.09	9.28	1.27	2.45
		238.204	1.299	0.01				
	5	259.940	0.06534	0.0001	2.76	9.28	0.10	2.45
		238.204	0.06535	0.00009				
W-Cu	1	327.396	2.108	0.02	1.05	9.28	0.82	2.45
		224.700	2.122	0.02				
	3	327.396	1.068	0.008	4.37	9.28	1.36	2.45
		224.700	1.062	0.004				
	5	327.396	0.05270	0.0004	1.96	9.28	1.80	2.45
		224.700	0.05209	0.0005				
	1	327.396	2.108	0.02	4.31	9.28	0.42	2.45
		324.754	2.114	0.01				
	3	327.396	1.068	0.008	2.04	9.28	0.87	2.45
		324.754	1.074	0.01				
	5	327.396	0.05270	0.0004	1.39	9.28	0.46	2.45
		324.754	0.05258	0.0003				
W-Zn	2	213.856	2.068	0.05	3.42	9.28	0.47	2.45
		206.200	2.080	0.02				
	1	213.856	1.054	0.03	1.41	9.28	0.58	2.45
		206.200	1.065	0.02				
	5	213.856	0.05186	0.0009	2.68	9.28	2.41	2.45
		206.200	0.05056	0.0006				
W-Mo	2	202.030	0.5023	0.004	3.57	9.28	0.10	2.45
		277.540	0.5021	0.002				
	3	202.030	1.921	0.006	1.61	9.28	1.09	2.45
		277.540	1.925	0.005				
	5	202.030	0.05259	0.0002	4.83	9.28	1.53	2.45
		277.540	0.05274	0.00008				
W-Ca	2	393.366	1.777	0.03	1.17	9.28	0.19	2.45
		317.933	1.781	0.03				
	3	393.366	1.079	0.02	1.05	9.28	0.08	2.45
		317.933	1.080	0.02				
	5	393.366	0.05194	0.0009	2.05	9.28	0.36	2.45
		317.933	0.05173	0.0007				

a) Mean value( $n=4$ )

b) Mass fraction(%)

c) Standard deviation

d)  $F(3,3;0.05)$ e)  $t(6;0.05)$

### 3) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>4)</sup>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、その結果を Table 7 に示した。

なお、コクラン検定及びグラブズ検定での棄却数は参加試験室の 2/9 までとした。

今回、成分によっては報告不可の試験室があったが、ICP-OES により得られる任意の波長における発光線の強度が各機器で大きく異なり、**2. 3)** (13) に示した検量線用標準液の濃度範囲での検量線を作成できなかったことが原因であった。

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID <sup>a)</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (178.287 nm)	A	9.40	9.83	2.08	2.08	5.16	5.22	1.07	1.06	0.53	0.53
	B	9.36	9.32	1.97	1.97	5.03	4.97	1.03	1.02	0.51	0.51
	C	9.94	9.90	2.24	2.20	5.52	5.60	1.08	1.08	0.54	0.54
	D	11.22 <sup>c)</sup>	11.53 <sup>c)</sup>	2.58 <sup>c)</sup>	2.51 <sup>c)</sup>	6.17 <sup>b)</sup>	5.72 <sup>b)</sup>	1.20 <sup>b)</sup>	1.37 <sup>b)</sup>	0.66 <sup>c)</sup>	0.67 <sup>c)</sup>
	E	9.32	9.36	2.01	2.01	5.03	5.01	1.01	0.99	0.50	0.50
	F	9.79	9.80	1.98	2.00	5.02	5.20	1.08	1.08	0.53	0.53
	G	9.16	9.31	2.02	2.04	5.10	5.10	1.04	1.04	0.51	0.51
	H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	I	9.29	9.32	1.97	1.98	4.99	4.99	1.03	1.03	0.51	0.51
	J	9.35	9.18	2.01	2.07	5.07	5.18	1.05 <sup>b)</sup>	0.99 <sup>b)</sup>	0.53	0.52
	K	9.54	9.59	2.05	2.05	5.17	5.17	1.07	1.08	0.52	0.53
	L	8.85	9.38	2.04	1.96	4.91	4.98	0.99	0.97	0.51	0.51
	W-K <sub>2</sub> O (766.491 nm)	A	2.24	2.28	10.14	10.12	5.00	4.94	1.03	1.02	0.51
B		2.23	2.24	10.21	10.13	5.01	4.96	1.03	1.01	0.51	0.51
C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D		2.10	2.10	10.47 <sup>b)</sup>	9.86 <sup>b)</sup>	4.91 <sup>b)</sup>	4.43 <sup>b)</sup>	0.90 <sup>b)</sup>	1.03 <sup>b)</sup>	0.47	0.47
E		2.79	2.52	10.53	10.70	5.47	5.39	1.06	1.04	0.55	0.54
F		2.26	2.25	10.39	10.39	5.09	5.05	1.04	1.04	0.52	0.51
G		2.18	2.17	9.96	10.20	4.94	4.95	1.02	1.02	0.50	0.50
H		2.61	2.82	10.77	10.85	5.58	5.47	1.12	1.14	0.58	0.56
I		2.26	2.26	10.11	10.12	5.07	5.12	1.03	1.03	0.52	0.52
J		2.22	2.17	9.87	10.17	4.78	5.04	1.03	0.99	0.51	0.50
K		2.26	2.23	9.81	9.93	5.14	5.18	1.01	1.01	0.50	0.49
L		1.98	2.08	8.76 <sup>c)</sup>	8.78 <sup>c)</sup>	4.19	4.27	0.86	0.89	0.41	0.41
W-K <sub>2</sub> O (769.896 nm)		A	2.23	2.30	10.18	10.19	4.99	5.02	1.03	1.03	0.52
	B	2.22	2.23	10.17	10.12	4.95	4.95	1.02	1.00	0.51	0.51
	C	2.39	2.39	10.99	10.99	5.58	5.53	1.16	1.15	0.57	0.56
	D	2.06	2.07	9.98	9.37	4.59 <sup>b)</sup>	4.15 <sup>b)</sup>	0.86 <sup>b)</sup>	0.99 <sup>b)</sup>	0.44	0.44
	E	2.88 <sup>b)</sup>	2.52 <sup>b)</sup>	10.43	10.63	5.50	5.38	1.06	1.04	0.55	0.54
	F	2.25	2.24	10.07	10.11	4.98	4.92	1.01	1.01	0.50	0.50
	G	2.16	2.20	10.01	10.30	4.89	5.02	1.03	1.03	0.50	0.50
	H	2.34 <sup>b)</sup>	2.18 <sup>b)</sup>	11.47	11.65	5.68	5.65	1.20	1.22	0.60	0.59
	I	1.99	1.94	10.80	10.80	4.83	4.92	1.10	1.09	0.47	0.48
	J	2.12	2.09	9.82	10.12	4.68	4.84	1.03	0.98	0.49	0.48
	K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	W-MnO (257.610 nm)	A	0.5150	0.5279	1.065	1.065	2.128	2.109	0.05212	0.05214	0.01137
B		0.5242	0.5213	1.080	1.082	2.145	2.103	0.05136	0.05077	0.01068	0.01095
C		0.5041	0.5042	1.007	1.013	1.960	1.959	0.05016	0.04995	0.01111	0.01098
D		0.5247	0.5261	1.101 <sup>b)</sup>	1.035 <sup>b)</sup>	2.144 <sup>b)</sup>	1.946 <sup>b)</sup>	0.04530 <sup>b)</sup>	0.05190 <sup>b)</sup>	0.01050	0.01060
E		0.5292	0.5296	1.086	1.084	2.160	2.169	0.05060	0.04940	0.01050	0.01040
F		0.5243	0.5286	1.080	1.087	2.149	2.160	0.05215	0.05222	0.01079	0.01071
G		0.5011	0.4960	1.044	1.054	2.123	2.077	0.05100	0.05050	0.01080	0.01110
H		0.5493 <sup>b)</sup>	0.6103 <sup>b)</sup>	1.142 <sup>c)</sup>	1.170 <sup>c)</sup>	2.252	2.237	0.05950	0.05860	0.01420 <sup>b)</sup>	0.01280 <sup>b)</sup>
I		0.5266	0.5319	1.079	1.069	2.156	2.162	0.05171	0.05208	0.01082	0.01086
J		0.5267	0.5201	1.045	1.072	—	—	0.05186	0.04982	0.01082	0.01083
K		0.5064 <sup>b)</sup>	0.5502 <sup>b)</sup>	1.051	1.065	2.071	2.098	0.05052 <sup>b)</sup>	0.05452 <sup>b)</sup>	0.01087	0.01085
L		0.4958	0.4999	1.034	1.046	1.994	2.041	0.05061	0.04973	0.01092	0.01071

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

Table 7 Individual result

Massfraction(%)

Component	Lab ID <sup>a)</sup>	1	2	3	4	5					
W-MnO (260.569 nm)	A	0.5127	0.5276	1.068	1.067	2.109	2.102	0.05213	0.05200	0.01129	0.01140
	B	0.5209	0.5147	1.070	1.084	2.142	2.116	0.05129	0.05109	0.01082	0.01085
	C	0.5056	0.4998	1.019	1.019	2.012	1.989	0.05014	0.04980	0.01101	0.01098
	D	0.5183	0.5204	1.092 <sup>b)</sup>	1.026 <sup>b)</sup>	2.141 <sup>b)</sup>	1.942 <sup>b)</sup>	0.04500 <sup>b)</sup>	0.05120 <sup>b)</sup>	0.01070	0.01070
	E	0.5280	0.5281	1.085	1.084	2.159	2.172	0.05050	0.04930	0.01070	0.01060
	F	0.5192	0.5225	1.085	1.092	2.190	2.186	0.05158	0.05186	0.01082	0.01069
	G	0.4995	0.4978	1.042	1.064	2.107	2.102	0.05170	0.05110	0.01100	0.01120
	H	0.5545 <sup>b)</sup>	0.6090 <sup>b)</sup>	1.141 <sup>c)</sup>	1.176 <sup>c)</sup>	2.306	2.243	0.05980 <sup>c)</sup>	0.05860 <sup>c)</sup>	0.01450 <sup>b)</sup>	0.01280 <sup>b)</sup>
	I	0.5243	0.5274	1.081	1.079	2.146	2.158	0.05132	0.05152	0.01082	0.01086
	J	0.5319	0.5252	1.066	1.092	2.172	2.205	0.05236	0.05007	0.01038	0.01037
	K	0.5439	0.5437	1.051	1.069	2.079	2.119	0.05407	0.05360	0.01108	0.01092
	L	0.4912	0.4953	1.031	1.038	1.968	2.044	0.04925	0.04936	0.01073	0.01054
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (249.773 nm)	A	0.5021	0.5174	1.026	1.024	2.040	2.030	0.05225	0.05178	0.01204	0.01186
	B	0.5143	0.5146	1.039	1.035	2.087	2.067	0.05297	0.05137	0.01185	0.01174
	C	0.5150	0.5127	1.025	1.038	2.060	2.043	0.05269	0.05232	0.01254	0.01233
	D	0.5295	0.5221	1.036	0.980	1.982 <sup>b)</sup>	1.829 <sup>b)</sup>	0.04450 <sup>b)</sup>	0.05130 <sup>b)</sup>	0.01280	0.01280
	E	0.5183	0.5192	1.047	1.055	2.070	2.079	0.05190	0.05020	0.01190	0.01170
	F	0.5248	0.5277	1.061	1.065	2.053	2.048	0.05272	0.05297	0.01240	0.01134
	G	0.5075	0.5056	1.014	1.029	2.057	2.048	0.05110	0.05080	0.01170	0.01170
	H	0.5213 <sup>b)</sup>	0.5862 <sup>b)</sup>	1.050	1.100	2.163	2.109	0.05830 <sup>c)</sup>	0.05730 <sup>c)</sup>	0.01420	0.01270
	I	0.5128	0.5156	1.033	1.029	2.062	2.066	0.05105	0.05110	0.01119	0.01150
	J	0.5067	0.5004	1.002	1.038	2.041	2.093	0.05217	0.04963	0.01214	0.01174
	K	0.5186	0.5143	1.025	1.031	2.063	2.099	0.05139	0.05081	0.01287	0.01236
	L	0.5145	0.5114	1.030	1.020	2.017	2.027	0.05023	0.05001	0.01068	0.01124
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (249.678 nm)	A	0.5023	0.5193	1.032	1.029	2.053	2.033	0.05227	0.05139	0.01210	0.01176
	B	0.5133	0.5039	1.019	1.056	2.110	1.983	0.05326	0.05114	0.01170	0.01183
	C	0.5155	0.5153	1.020	1.037	2.075	2.069	0.05308	0.05250	0.01269	0.01245
	D	0.5283	0.5198	1.045	0.983	2.015	1.845	0.04430 <sup>b)</sup>	0.05130 <sup>b)</sup>	0.01270	0.01230
	E	0.5175	0.5182	1.044	1.052	2.098	2.107	0.05150	0.04990	0.01170	0.01150
	F	0.5028	0.5078	1.030	1.037	2.118	2.121	0.05023	0.05060	0.01110	0.01014
	G	0.5064	0.5099	1.017	1.044	2.049	2.077	0.05250	0.05170	0.01190	0.01180
	H	0.5409 <sup>b)</sup>	0.6046 <sup>b)</sup>	1.075 <sup>c)</sup>	1.114 <sup>c)</sup>	2.197	2.136	0.05910 <sup>c)</sup>	0.05810 <sup>c)</sup>	0.01480 <sup>c)</sup>	0.01310 <sup>c)</sup>
	I	0.5143	0.5161	1.020	1.014	2.054	2.062	0.05098	0.05087	0.01138	0.01141
	J	0.5175	0.5182	1.044	1.052	2.098	2.107	0.05148	0.04992	0.01169	0.01153
	K	0.5203	0.5195	1.040	1.041	2.078	2.105	0.05167	0.05129	0.01237	0.01200
	L	0.5211	0.5176	1.040	1.018	2.016	2.034	0.04965	0.05023	0.01242	0.01156

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID <sup>a)</sup>	6	7	8	9	10	9	10	9	10	
W-Fe (259.940 nm)	A	2.034	2.053	0.4971	0.5078	1.073	1.052	0.1097	0.1075	0.05112	0.05253
	B	2.085	2.085	0.5047	0.5072	1.045	1.050	0.1126	0.1103	0.05300	0.05213
	C	2.092	2.099	0.5046	0.5051	1.043	1.045	0.1091	0.1086	0.05250	0.05265
	D	2.053	2.140	0.5187	0.5089	1.058	1.064	0.1084	0.1095	0.05300	0.05360
	E	2.119	2.118	0.5218	0.5249	1.060	1.068	0.1109	0.1106	0.05296	0.05277
	F	2.107	2.081	0.5202	0.5218	1.061	1.046	0.1105	0.1103	0.05230	0.05338
	G	2.059	2.046	0.5104	0.5088	1.041	1.042	0.1113	0.1105	0.05360	0.05330
	H	2.235 <sup>c)</sup>	2.195 <sup>c)</sup>	0.5691 <sup>c)</sup>	0.5903 <sup>c)</sup>	1.048 <sup>b)</sup>	1.093 <sup>b)</sup>	0.1243 <sup>c)</sup>	0.1239 <sup>c)</sup>	0.06270 <sup>b)</sup>	0.05970 <sup>b)</sup>
	I	2.105	2.097	0.5168	0.5184	1.060	1.064	0.1102	0.1103	0.05326	0.05326
	J	2.059	2.108	0.5108	0.5024	1.065	1.071	0.1123	0.1136	0.05392	0.05421
	K	2.113	2.133	0.5125	0.5030	1.076	1.061	0.1165	0.1158	0.05501	0.05398
	L	2.019	2.073	0.5084	0.5116	1.024	1.034	0.1070	0.1078	0.05219	0.05236
W-Fe (238.204 nm)	A	2.031	2.050	0.4863	0.4991	1.041	1.028	0.1082	0.1067	0.05049	0.05216
	B	2.060	2.068	0.5035	0.5070	1.044	1.048	0.1122	0.1103	0.05300	0.05207
	C	2.069	2.078	0.5105	0.5114	1.055	1.055	0.1087	0.1083	0.05225	0.05247
	D	2.050	2.138	0.5177	0.5079	1.052	1.061	0.1084	0.1096	0.05300	0.05350
	E	2.110	2.109	0.5173	0.5199	1.053	1.057	0.1099	0.1097	0.05272	0.05238
	F	2.122	2.101	0.5245	0.5258	1.067	1.051	0.1116 <sup>b)</sup>	0.1173 <sup>b)</sup>	0.05271	0.05361
	G	2.081	2.091	0.5154	0.5153	1.050	1.055	0.1127	0.1125	0.05410	0.05380
	H	2.243 <sup>c)</sup>	2.172 <sup>c)</sup>	0.5620 <sup>c)</sup>	0.5777 <sup>c)</sup>	1.029 <sup>b)</sup>	1.093 <sup>b)</sup>	0.1241 <sup>c)</sup>	0.1236 <sup>c)</sup>	0.06200 <sup>c)</sup>	0.05900 <sup>c)</sup>
	I	2.108	2.105	0.5138	0.5147	1.065	1.069	0.1104	0.1107	0.05354	0.05349
	J	2.051	2.100	0.5184	0.5063	1.061	1.067	0.1125	0.1138	0.05412	0.05421
	K	2.035	2.055	0.4913	0.4817	1.016	0.995	0.1098	0.1089	0.05248	0.05110
	L	2.037	2.069	0.5062	0.5098	1.020	1.024	0.1077	0.1081	0.05267	0.05214
W-Cu (327. 396 nm)	A	2.088	2.106	0.5230	0.5314	1.097	1.086	0.1099	0.1092	0.05101	0.05289
	B	2.091	2.104	0.5188	0.5250	1.082	1.070	0.1125	0.1115	0.05292	0.05224
	C	2.079	2.083	0.5290	0.5258	1.067	1.072	0.1059	0.1060	0.05117	0.05117
	D	2.065	2.157	0.5278	0.5175	1.073	1.080	0.1061 <sup>b)</sup>	0.1095 <sup>b)</sup>	0.05260	0.05320
	E	2.170	2.170	0.5372	0.5377	1.101	1.108	0.1129	0.1136	0.05381	0.05428
	F	2.150	2.145	0.5406	0.5397	1.092	1.092	0.1113	0.1122	0.05266	0.05273
	G	2.098	2.092	0.5334	0.5318	1.071	1.073	0.1124	0.1116	0.05360	0.05340
	H	2.259	2.193	0.5814 <sup>c)</sup>	0.6021 <sup>c)</sup>	1.068 <sup>b)</sup>	1.135 <sup>b)</sup>	0.1242	0.1238	0.06200 <sup>c)</sup>	0.05980 <sup>c)</sup>
	I	2.130	2.126	0.5355	0.5360	1.090	1.095	0.1107	0.1108	0.05324	0.05325
	J	2.055	2.104	0.5373	0.5182	1.077	1.087	0.1129	0.1142	0.05373	0.05401
	K	2.234	2.232	0.5557	0.5460	1.139	1.117	0.1169	0.1167	0.05496	0.05401
	L	2.176	2.159	0.5411	0.5370	1.097	1.097	0.1102	0.1104	0.05222	0.05289
W-Cu (224.700 nm)	A	2.101	2.115	0.5298	0.5346	1.093	1.089	0.1098	0.1101	0.05149	0.05341
	B	2.095	2.135	0.5330	0.5267	1.087	1.081	0.1127	0.1116	0.05264	0.05187
	C	2.130	2.131	0.5379	0.5371	1.098	1.097	0.1093	0.1095	0.05267	0.05269
	D	2.103 <sup>b)</sup>	2.194 <sup>b)</sup>	0.5381	0.5287	1.092	1.095	0.1060 <sup>b)</sup>	0.1093 <sup>b)</sup>	0.05270	0.05300
	E	2.161	2.165	0.5327	0.5360	1.095	1.099	0.1111	0.1116	0.05290	0.05311
	F	2.104	2.083	0.5517	0.5518	1.158 <sup>c)</sup>	1.155 <sup>c)</sup>	0.1095	0.1093	0.05600 <sup>c)</sup>	0.05691 <sup>c)</sup>
	G	2.085	2.090	0.5303	0.5312	1.066	1.067	0.1119	0.1117	0.05330	0.05300
	H	2.251 <sup>c)</sup>	2.206 <sup>c)</sup>	0.5747 <sup>c)</sup>	0.5890 <sup>c)</sup>	1.059 <sup>b)</sup>	1.095 <sup>b)</sup>	0.1211 <sup>c)</sup>	0.1215 <sup>c)</sup>	0.06210 <sup>b)</sup>	0.05810 <sup>b)</sup>
	I	2.145	2.141	0.5354	0.5411	1.098	1.101	0.1116	0.1116	0.05348	0.05353
	J	2.109	2.149	0.5373	0.5182	1.092	1.103	0.1127	0.1138	0.05353	0.05343
	K	2.135	2.147	0.5688 <sup>c)</sup>	0.5625 <sup>c)</sup>	1.094	1.075	0.1102	0.1095	0.05217	0.05091
	L	2.132	2.124	0.5336	0.5346	1.072	1.088	0.1075	0.1086	0.05161	0.05193

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID <sup>a)</sup>	6	7	8	9	10	9	10	9	10	
W-Cu (324.754 nm)	A	2.097	2.121	0.5220	0.5322	1.106	1.084	0.1111	0.1088	0.05165	0.05289
	B	2.097	2.099	0.5204	0.5261	1.071	1.062	0.1113	0.1118	0.05303	0.05219
	C	2.089	2.108	0.5276	0.5245	1.079	1.080	0.1081	0.1083	0.05178	0.05181
	D	2.073	2.156	0.5288	0.5189	1.076	1.083	0.1063	0.1095	0.05280	0.05330
	E	2.161	2.157	0.5425	0.5444	1.097	1.105	0.1120	0.1119	0.05335	0.05360
	F	2.159	2.157	0.5344	0.5328	1.102	1.105	0.1117	0.1127	0.05340	0.05332
	G	2.095	2.098	0.5341	0.5333	1.069	1.074	0.1125	0.1121	0.05370	0.05350
	H	2.240	2.177	0.5805 <sup>c)</sup>	0.5983 <sup>c)</sup>	1.057 <sup>b)</sup>	1.123 <sup>b)</sup>	0.1234 <sup>c)</sup>	0.1229 <sup>c)</sup>	0.06160 <sup>b)</sup>	0.05900 <sup>b)</sup>
	I	2.127	2.125	0.5354	0.5353	1.089	1.094	0.1108	0.1108	0.05329	0.05331
	J	2.063	2.122	0.5335	0.5222	1.084	1.095	0.1133	0.1144	0.05392	0.05421
	K	2.246	2.243	0.5516	0.5442	1.137	1.121	0.1127	0.1102	0.05560	0.05461
	L	2.161	2.155	0.5526	0.5566	1.106	1.098	0.1098	0.1101	0.05243	0.05293
W-Zn (213.856 nm)	A	1.054	1.064	2.093	2.118	0.5270	0.5283	0.1047	0.1055	0.05088	0.05268
	B	1.073	1.073	2.151	2.167	0.5284	0.5249	0.1079	0.1070	0.05166	0.05186
	C	1.029	1.034	2.042	2.025	0.5096	0.5111	0.1000	0.1001	0.04983	0.04998
	D	1.069	1.122	2.159	2.123	0.5383	0.5394	0.1035 <sup>b)</sup>	0.1066 <sup>b)</sup>	0.05340	0.05350
	E	1.078	1.075	2.153	2.155	0.5263	0.5282	0.1058	0.1060	0.05220	0.05247
	F	1.094	1.086	2.210	2.203	0.5306	0.5248	0.1094	0.1092	0.05265	0.05352
	G	1.059	1.065	2.128	2.123	0.5199	0.5208	0.1071	0.1067	0.05260	0.05230
	H	1.150	1.114	2.218	2.243	0.5144 <sup>b)</sup>	0.5439 <sup>b)</sup>	0.1206 <sup>c)</sup>	0.1188 <sup>c)</sup>	0.06711 <sup>b)</sup>	0.05910 <sup>b)</sup>
	I	1.054	1.054	2.097	2.098	0.5164	0.5196	0.1046	0.1047	0.05192	0.05203
	J	1.080	1.097	2.229	2.172	0.5305	0.5355	0.1083	0.1100	0.05412	0.05421
	K	1.032	1.042	2.063	2.044	0.5087	0.5070	0.1057	0.1052	0.05178	0.05082
	L	1.088	1.093	2.199	2.200	0.5416	0.5396	0.1062	0.1062	0.05165	0.05239
W-Zn (206.200 nm)	A	1.058	1.073	2.115	2.140	0.5306	0.5346	0.1059	0.1062	0.05094	0.05288
	B	1.077	1.074	2.155	2.145	0.5244	0.5202	0.1071	0.1065	0.05158	0.05108
	C	1.044	1.045	2.032	2.016	0.5195	0.5218	0.0979	0.0980	0.04960	0.04975
	D	1.065	1.114	2.170	2.130	0.5327	0.5350	0.1040 <sup>b)</sup>	0.1067 <sup>b)</sup>	0.05310	0.05320
	E	1.096	1.097	2.168	2.177	0.5290	0.5290	0.1054	0.1054	0.05277	0.05275
	F	1.021	1.009	2.089	2.087	0.5595	0.5563	0.1041	0.1039	0.04935	0.05015
	G	1.062	1.071	2.142	2.140	0.5206	0.5211	0.1077	0.1073	0.05260	0.05240
	H	1.185	1.134	2.304	2.254	0.5157 <sup>b)</sup>	0.5615 <sup>b)</sup>	0.1219 <sup>c)</sup>	0.1214 <sup>c)</sup>	0.06896 <sup>b)</sup>	0.06137 <sup>b)</sup>
	I	1.076	1.075	2.146	2.147	0.5251	0.5267	0.1069	0.1069	0.05304	0.05287
	J	1.060	1.082	2.195	2.140	0.5227	0.5275	0.1074	0.1085	0.05353	0.05323
	K	1.018	1.036	2.055	2.040	0.4912 <sup>c)</sup>	0.4930 <sup>c)</sup>	0.1046	0.1037	0.05088	0.04984
	L	1.072	1.075	2.158	2.156	0.5306	0.5251	0.1045	0.1046	0.05071	0.05149
W-Co (228.616 nm)	A	0.5177	0.5235	1.054	1.067	2.161	2.153	0.1074	0.1075	0.05024	0.05212
	B	0.5223	0.5148	1.063	1.069	2.144	2.146	0.1097	0.1092	0.05185	0.05124
	C	0.5266	0.5281	1.074	1.068	2.134	2.142	0.1055	0.1057	0.05098	0.05092
	D	0.5192	0.5416	1.082	1.063	2.137	2.146	0.1040 <sup>b)</sup>	0.1071 <sup>b)</sup>	0.05230	0.05250
	E	0.5289	0.5298	1.099	1.104	2.171	2.174	0.1079	0.1077	0.05235	0.05238
	F	0.5326	0.5332	1.117	1.114	2.165 <sup>b)</sup>	2.137 <sup>b)</sup>	0.1087	0.1086	0.05358	0.05433
	G	0.5186	0.5205	1.067	1.067	2.114	2.115	0.1097	0.1094	0.05220	0.05190
	H	0.6010 <sup>c)</sup>	0.5740 <sup>c)</sup>	1.213 <sup>b)</sup>	1.161 <sup>b)</sup>	2.177 <sup>b)</sup>	2.298 <sup>b)</sup>	0.1229 <sup>c)</sup>	0.1234 <sup>c)</sup>	0.06350 <sup>b)</sup>	0.05925 <sup>b)</sup>
	I	0.5303	0.5290	1.086	1.083	2.170	2.177	0.1086	0.1088	0.05212	0.05202
	J	0.5128	0.5242	1.097	1.080	2.180	2.190	0.1104	0.1116	0.05530	0.05430
	K	0.5037	0.5091	1.050	1.037	2.109	2.107	0.1071	0.1065	0.05053	0.04963
	L	0.5308	0.5223	1.080	1.081	2.117	2.123	0.1074	0.1076	0.05182	0.05227



		Table 7 Individual result									Massfraction(%)	
Component	Lab ID <sup>a)</sup>	11		12		13		14		15		
W-MgO (279.553 nm)	A	5.343	5.291	2.179	2.158	1.050	1.019	0.516	0.513	0.052	0.052	
	B	5.227	5.283	2.130	2.116	1.001	1.004	0.528	0.525	0.054	0.053	
	C	—	—	1.880	1.864	0.975	0.972	—	—	0.047	0.048	
	D	5.068	5.209	2.139	2.138	1.022	1.039	0.512	0.503	0.052	0.052	
	E	—	—	—	—	1.011	1.002	—	—	0.049	0.049	
	F	5.421	5.416	2.239	2.223	1.025	1.041	0.529	0.526	0.051	0.051	
	G	5.285	5.381	2.219 <sup>b)</sup>	2.158 <sup>b)</sup>	1.050	1.072	0.507	0.518	0.052	0.053	
	H	5.598	5.403	2.476	2.467	1.156	1.155	0.559 <sup>c)</sup>	0.573 <sup>c)</sup>	0.069 <sup>c)</sup>	0.071 <sup>c)</sup>	
	I	5.168	5.208	2.148	2.155	1.074	1.075	0.505	0.511	0.054	0.054	
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	K	5.422	5.301	2.093	2.086	1.022	0.991	0.512	0.502	0.049	0.048	
	L	4.712 <sup>c)</sup>	4.713 <sup>c)</sup>	1.956	1.950	0.936	0.945	0.518	0.542	0.047	0.048	
W-MgO (280.270 nm)	A	5.420	5.392	2.194	2.178	1.050	1.023	0.530	0.524	0.052	0.051	
	B	5.205	5.109	2.086	2.078	0.996	1.012	0.524	0.526	0.054	0.053	
	C	—	—	1.988	1.974	0.995	0.993	—	—	0.047	0.049	
	D	5.399	5.545	2.243	2.230	1.039	1.059	0.509	0.491	0.053	0.053	
	E	—	—	2.093	2.082	1.018	1.008	—	—	0.049	0.049	
	F	5.610	5.600	2.172	2.158	0.986	1.003	0.520	0.518	0.049	0.049	
	G	5.178	5.240	2.147	2.101	1.017	1.036	0.507	0.514	0.051	0.051	
	H	5.579	5.431	2.460	2.446	1.142 <sup>c)</sup>	1.156 <sup>c)</sup>	0.559	0.577	0.069 <sup>c)</sup>	0.069 <sup>c)</sup>	
	I	5.074	5.024	2.069	2.071	1.008	1.011	0.488	0.492	0.051	0.050	
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	K	5.525	5.389	2.127	2.110	0.986	0.955	0.509	0.499	0.047	0.046	
	L	4.711	4.694	1.942	1.921	0.942	0.927	0.483	0.498	0.046	0.046	
W-Ca (393.366 nm)	A	0.2547	0.2535	1.792	1.759	1.054	1.030	0.05546	0.05516	0.05194	0.05137	
	B	0.2725	0.2658	1.781	1.811	1.065	1.063	0.06827 <sup>c)</sup>	0.06720 <sup>c)</sup>	0.06504 <sup>b)</sup>	0.06141 <sup>b)</sup>	
	C	0.2401	0.2413	1.748	1.744	1.030	1.030	0.05126	0.05130	0.04952	0.04993	
	D	0.2483	0.2584	1.742	1.736	1.023	1.040	0.05470	0.05350	0.05120	0.05220	
	E	0.2475	0.2491	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F	0.2297	0.2260	1.717	1.708	0.989	0.996	0.05060	0.05026	0.04864	0.04797	
	G	0.2451	0.2484	1.768	1.699	1.015	1.030	0.05300	0.05380	0.05020	0.04950	
	H	0.3115 <sup>c)</sup>	0.3018 <sup>c)</sup>	2.034 <sup>c)</sup>	2.086 <sup>c)</sup>	1.180 <sup>c)</sup>	1.192 <sup>c)</sup>	0.07875 <sup>c)</sup>	0.07536 <sup>c)</sup>	0.07368 <sup>c)</sup>	0.07079 <sup>c)</sup>	
	I	0.2333	0.2377	1.700	1.704	1.007	1.021	0.05385	0.05406	0.05242	0.05208	
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	K	0.2182 <sup>b)</sup>	0.2398 <sup>b)</sup>	1.764	1.743	1.091 <sup>b)</sup>	1.015 <sup>b)</sup>	0.05243	0.05142	0.05126	0.05029	
	L	0.2531	0.2529	1.703	1.703	1.003	0.990	0.06240	0.06031	0.05252	0.05166	
W-Ca (317.933 nm)	A	0.2466	0.2438	1.769	1.754	1.024	1.001	0.05373	0.05312	0.05037	0.04988	
	B	0.2734	0.2664	1.764	1.778	1.046	1.048	0.06662	0.06580	0.06353	0.06026	
	C	0.2450	0.2464	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D	0.2376	0.2464	1.772	1.765	1.026	1.045	0.05510	0.05390	0.05140	0.05240	
	E	0.2446	0.2454	1.818	1.812	1.064	1.064	0.05306	0.05286	0.05120	0.05117	
	F	0.2363	0.2334	1.760	1.744	1.027	1.035	0.05272	0.05207	0.04983	0.04938	
	G	0.2445	0.2488	1.784	1.744	1.028	1.045	0.05290	0.05350	0.05020	0.05100	
	H	0.3110 <sup>c)</sup>	0.2981 <sup>c)</sup>	2.033 <sup>c)</sup>	2.082 <sup>c)</sup>	1.181 <sup>c)</sup>	1.192 <sup>c)</sup>	0.07867 <sup>b)</sup>	0.07531 <sup>b)</sup>	0.07387	0.07093	
	I	0.2309	0.2343	1.702	1.706	1.001	1.017	0.05348	0.05359	0.05224	0.05181	
	J	0.2567	0.2619	1.765	1.748	1.055	1.037	0.06714 <sup>c)</sup>	0.06647 <sup>c)</sup>	0.06489	0.06412	
	K	0.2158 <sup>b)</sup>	0.2416 <sup>b)</sup>	1.771	1.762	1.056	1.002	0.05225	0.05064	0.05106	0.04975	
	L	0.2439	0.2413	1.695	1.681	0.981	0.977	0.05972	0.05953	0.05129	0.05187	

		Table 7 Individual result										Massfraction(%)	
Component	Lab ID <sup>a)</sup>	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
W-Mo (202.030 nm)	A	1.035	1.041	0.4965	0.4962	1.933	1.896	0.04802	0.04740	0.05470	0.05376		
	B	1.028	1.020	0.4919	0.4959	1.972	1.975	0.04752	0.04765	0.05437	0.05470		
	C	1.034	1.037	0.5027	0.5041	1.964	1.958	0.04753	0.04737	0.05486	0.05506		
	D	0.992	1.025	0.4860	0.4930	1.914	1.943	0.04700	0.04500	0.05200 <sup>b)</sup>	0.05400 <sup>b)</sup>		
	E	1.023	1.016	0.4941	0.4932	1.948	1.950	0.04602	0.04574	0.05370	0.05348		
	F	1.068	1.065	0.5041	0.5010	2.065	2.050	0.04903	0.04909	0.05540	0.05524		
	G	1.032	1.041	0.5084	0.4949	1.971	2.002	0.04690	0.04750	0.05520	0.05480		
	H	1.040	1.097	0.6113 <sup>c)</sup>	0.5933 <sup>c)</sup>	2.110 <sup>b)</sup>	2.219 <sup>b)</sup>	0.05604 <sup>c)</sup>	0.05348 <sup>c)</sup>	0.06285 <sup>c)</sup>	0.06190 <sup>c)</sup>		
	I	1.036	1.042	0.5062	0.5129	1.980	1.995	0.04771	0.04775	0.05508	0.05503		
	J	0.9859	0.9902	0.4777	0.4736	1.903	1.891	0.04781	0.04714	0.05500	0.05459		
	K	1.047	1.015	0.5151	0.5173	1.987	1.942	0.04545	0.04419	0.05256	0.05276		
	L	1.061	1.067	0.5161	0.4972	2.008	1.968	0.04691	0.04771	0.05351	0.05383		
	W-Mo (277.540 nm)	A	1.038	1.026	0.4997	0.4960	1.943	1.878	0.04783	0.04724	0.05410	0.05387	
B		1.041	1.026	0.5004	0.4989	1.969	1.975	0.04792	0.04736	0.05382	0.05510		
C		1.039	1.043	0.5046	0.5051	1.974	1.977	0.04744	0.04741	0.05450	0.05506		
D		0.9830	1.019	0.4830	0.4890	1.900	1.922	0.04700 <sup>b)</sup>	0.04500 <sup>b)</sup>	0.05200	0.05300		
E		1.048	1.043	0.5041	0.5027	1.996	1.999	0.04718	0.04705	0.05459	0.05460		
F		1.031	1.034	0.4970	0.5032	1.963	1.953	0.04758	0.04740	0.05353	0.05341		
G		1.050	1.064	0.5226	0.5086	1.948	1.976	0.04760	0.04810	0.05200	0.05350		
H		1.051	1.097	0.6006 <sup>c)</sup>	0.5809 <sup>c)</sup>	2.104 <sup>c)</sup>	2.206 <sup>c)</sup>	0.05621 <sup>c)</sup>	0.05415 <sup>c)</sup>	0.06242 <sup>c)</sup>	0.06209 <sup>c)</sup>		
I		1.036	1.046	0.5062	0.5120	1.977	1.988	0.04790	0.04783	0.05506	0.05484		
J		1.005	1.006	0.4817	0.4776	1.873	1.860	0.05016	0.04931	0.05500	0.05459		
K		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L		1.070	1.069	0.5203	0.5154	1.989	1.958	0.04755	0.04784	0.05340	0.05326		

#### 4) 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<sup>5, 6)</sup>した平均値, 併行標準偏差 ( $s_f$ ) 及び併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ), 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 8 に示した.

いずれの併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ) 及び室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) も肥料等試験法<sup>7)</sup>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 8 Statistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean <sup>b)</sup>	$s_r^d$	$RSD_r^e$	$CRSD_r^f$	$s_R^g$	$RSD_R^h$	$CRSD_R^i$
			(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	10(1)	9.45	0.16	1.7	2	0.29	3.0	4
	2	10(1)	2.02	0.02	1.2	2	0.04	2.0	4
	3	10(1)	5.07	0.06	1.1	2	0.09	1.9	4
	4	9(2)	1.04	0.01	0.8	2	0.04	3.5	4
	5	10(1)	0.519	0.003	0.6	3	0.013	2.5	6
W-K <sub>2</sub> O (766.491 nm)	1	11	2.20	0.03	1.3	2	0.08	3.8	4
	2	9(2)	10.2	0.1	1.0	1.5	0.3	3.0	3
	3	10(1)	5.03	0.07	1.4	2	0.35	7.0	4
	4	10(1)	1.04	0.01	1.2	2	0.04	3.7	4
	5	11	0.505	0.006	1.2	3	0.041	8.1	6
W-K <sub>2</sub> O (769.896 nm)	1	8(2)	2.18	0.03	1.2	2	0.13	6.1	4
	2	10	10.4	0.2	1.7	1.5	0.6	5.5	3
	3	9(1)	5.13	0.06	1.2	2	0.33	6.5	4
	4	9(1)	1.07	0.01	1.4	2	0.07	6.9	4
	5	10	0.514	0.005	1.0	3	0.045	8.8	6
W-MnO (257.610 nm)	1	10(2)	0.518	0.004	0.8	3	0.013	2.5	6
	2	10(2)	1.06	0.01	0.8	2	0.02	2.3	4
	3	10(1)	2.11	0.02	0.9	2	0.08	3.8	4
	4	10(2)	0.0518	0.0006	1.2	4	0.0027	5.2	8
	5	11(1)	0.0108	0.0001	1.0	4	0.0002	2.3	8
W-MnO (260.569 nm)	1	11(1)	0.518	0.004	0.8	3	0.015	2.9	6
	2	10(2)	1.06	0.01	0.9	2	0.02	2.2	4
	3	11(1)	2.13	0.03	1.2	2	0.08	3.8	4
	4	10(2)	0.0512	0.0006	1.2	4	0.0014	2.6	8
	5	11(1)	0.0108	0.0001	0.7	4	0.0003	2.5	8
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (249.773 nm)	1	11(1)	0.515	0.004	0.8	3	0.008	1.5	6
	2	12	1.03	0.02	1.7	2	0.02	2.2	4
	3	11(1)	2.06	0.02	0.9	2	0.03	1.6	4
	4	10(2)	0.0515	0.0008	1.6	4	0.0010	2.0	8
	5	12	0.0121	0.0004	3.5	4	0.0007	6.1	8
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (249.678 nm)	1	11(1)	0.515	0.005	0.9	3	0.007	1.3	6
	2	11(1)	1.03	0.02	1.7	2	0.01	1.4	4
	3	12	2.07	0.05	2.2	2	0.07	3.2	4
	4	10(2)	0.0513	0.0008	1.5	4	0.0011	2.1	8
	5	11(1)	0.0118	0.0003	2.7	4	0.0006	4.9	8

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( $p$ ) × The number of repetition(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

Table 8 Statistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean <sup>b)</sup> (%) <sup>i)</sup>	$s_r^c$ (%) <sup>i)</sup>	$RSD_r^d$ (%)	$CRSD_r^e$ (%)	$s_R^f$ (%) <sup>i)</sup>	$RSD_R^g$ (%)	$CRSD_R^h$ (%)
W-Fe (259.940 nm)	6	11(1)	2.09	0.03	1.2	2	0.03	1.6	4
	7	11(1)	0.511	0.004	0.8	3	0.008	1.5	6
	8	11(1)	1.05	0.01	0.7	2	0.01	1.3	4
	9	11(1)	0.111	0.001	0.8	3	0.002	2.2	6
	10	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	4	0.0009	1.6	8
W-Fe (238.204 nm)	6	11(1)	2.08	0.02	1.2	2	0.03	1.5	4
	7	11(1)	0.509	0.005	1.0	3	0.012	2.3	6
	8	11(1)	1.05	0.01	0.7	2	0.02	1.9	4
	9	10(2)	0.110	0.001	0.7	3	0.002	1.7	6
	10	11(1)	0.0528	0.0006	1.1	4	0.0010	1.8	8
W-Cu (327.396 nm)	6	12	2.14	0.03	1.2	2	0.06	2.6	4
	7	11(1)	0.533	0.006	1.1	3	0.010	1.8	6
	8	11(1)	1.09	0.01	0.6	2	0.02	1.6	4
	9	11(1)	0.113	0.0005	0.4	3	0.0046	4.1	6
	10	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	4	0.0010	1.9	8
W-Cu (224.700 nm)	6	10(2)	2.12	0.01	0.7	2	0.03	1.2	4
	7	10(2)	0.535	0.005	1.0	3	0.008	1.4	6
	8	10(2)	1.09	0.01	0.6	2	0.01	1.0	4
	9	10(2)	0.111	0.0005	0.4	3	0.0016	1.5	6
	10	10(2)	0.0527	0.0006	1.1	4	0.0008	1.5	8
W-Cu (324.754 nm)	6	12	2.14	0.03	1.2	2	0.05	2.4	4
	7	11(1)	0.534	0.005	0.8	3	0.011	2.0	6
	8	11(1)	1.09	0.01	0.7	2	0.02	1.7	4
	9	11(1)	0.111	0.001	1.0	3	0.002	1.8	6
	10	11(1)	0.0532	0.0004	0.8	4	0.0009	1.8	8
W-Zn (213.856 nm)	6	12	1.07	0.01	1.3	2	0.03	2.8	4
	7	12	2.14	0.02	0.8	2	0.06	2.9	4
	8	11(1)	0.525	0.002	0.4	3	0.011	2.0	6
	9	10(2)	0.106	0.0005	0.5	3	0.0027	2.5	6
	10	11(1)	0.0522	0.0005	1.0	4	0.0012	2.3	8
W-Zn (206.200 nm)	6	12	1.07	0.02	1.5	2	0.04	3.6	4
	7	12	2.14	0.02	0.9	2	0.07	3.1	4
	8	10(2)	0.530	0.002	0.4	3	0.011	2.1	6
	9	10(2)	0.105	0.0004	0.3	3	0.0029	2.8	6
	10	11(1)	0.0517	0.0005	1.1	4	0.0014	2.7	8
W-Co (228.616 nm)	6	11(1)	0.524	0.006	1.2	3	0.009	1.7	6
	7	11(1)	1.08	0.01	0.7	2	0.02	1.9	4
	8	10(2)	2.15	0.005	0.2	2	0.025	1.2	4
	9	10(2)	0.108	0.0003	0.3	3	0.0016	1.4	6
	10	11(1)	0.0521	0.0005	1.1	4	0.0014	2.6	8

Table 8 Staistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean <sup>b)</sup>	$s_r^{c)}$	$RSD_r^{d)}$	$CRSD_r^{e)}$	$s_R^{f)}$	$RSD_R^{g)}$	$CRSD_R^{h)}$
			(%) <sup>i)</sup>	(%) <sup>i)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>i)</sup>	(%)	(%)
W-MgO (279.553 nm)	11	8(1)	5.31	0.07	1.4	2	0.13	2.4	4
	12	9(1)	2.13	0.01	0.4	2	0.17	7.9	4
	13	11	1.03	0.01	1.2	2	0.06	5.5	4
	14	8(1)	0.517	0.008	1.5	3	0.011	2.2	6
	15	10(1)	0.0508	0.0005	1.0	4	0.0025	4.9	8
W-MgO (280.270 nm)	11	9	5.28	0.07	1.2	2	0.29	5.5	4
	12	11	2.13	0.01	0.6	2	0.14	6.5	4
	13	10(1)	1.00	0.01	1.3	2	0.03	3.4	4
	14	9	0.515	0.008	1.5	3	0.025	4.8	6
	15	10(1)	0.0498	0.0006	1.3	4	0.0026	5.2	8
W-Ca (393.366 nm)	11	9(2)	0.248	0.003	1.3	3	0.012	4.9	6
	12	9(1)	1.74	0.02	1.2	2	0.04	2.0	4
	13	8(2)	1.02	0.01	0.9	2	0.02	2.4	4
	14	8(2)	0.0540	0.0007	1.3	4	0.0034	6.4	8
	15	8(2)	0.0508	0.0005	1.0	4	0.0014	2.8	8
W-Ca (317.933 nm)	11	10(2)	0.246	0.003	1.3	3	0.011	4.5	6
	12	10(1)	1.75	0.01	0.7	2	0.04	2.1	4
	13	10(1)	1.03	0.02	1.5	2	0.03	2.5	4
	14	9(2)	0.0553	0.0006	1.0	4	0.0047	8.6	8
	15	11	0.0551	0.0010	1.9	4	0.0076	13.9	8
W-Mo (202.030 nm)	11	12	1.03	0.02	1.5	2	0.03	2.5	4
	12	11(1)	0.499	0.006	1.1	3	0.01	2.3	6
	13	11(1)	1.96	0.02	0.9	2	0.05	2.3	4
	14	11(1)	0.0471	0.0006	1.2	4	0.001	2.6	8
	15	10(2)	0.0544	0.0003	0.5	4	0.0009	1.6	8
W-Mo (277.540 nm)	11	11	1.04	0.01	1.3	2	0.02	2.4	4
	12	10(1)	0.501	0.004	0.8	3	0.012	2.4	6
	13	10(1)	1.95	0.02	1.0	2	0.04	2.2	4
	14	9(2)	0.0478	0.0003	0.7	4	0.0008	1.6	8
	15	10(1)	0.0540	0.0005	1.0	4	0.0010	1.8	8

#### 4. まとめ

ICP-OES法による液状肥料中の有効成分測定法について、12試験室で15種類(30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。また、P, Co以外の元素については複数波長により共同試験を実施するため、検量線の直線性及び波長間での真度の比較を行った。

その結果、検量線の直線性は良好であり、各波長で得られた測定値は波長間で同等の真度を有していると考えられた。また、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基準内であったことから、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一般社団法人岐阜県公衆衛生検査センター、一般社団法人新潟県

環境分析センター, 一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所, 株式会社島津製作所, 株式会社那須環境技術センター, 株式会社北陸環境科学研究所, 公益財団法人日本食品衛生協会, 公益財団法人日本肥糧検定協会, サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社, 内藤環境管理株式会社及び平成理研株式会社環境科学センターの各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, 8, 1~8, (2015)
- 2) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~8, (2016)
- 3) 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(2019)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho\\_2019.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf)>
- 4) 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)
- 5) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343(1995)
- 6) 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 effective ingredients by ICP-OES  
in liquid fertilizer:  
Harmonized Collaborative Validation**

YAMANISHI Masayuki<sup>1</sup>, KATOU Madoka<sup>1</sup> and SHIRAI Yuji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

It had been verified performance of single laboratory that determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizer described in Testing Methods for Fertilizers. However, these methods were not evaluated by harmonized collaborative validation. Therefore, we conducted a collaborative analysis by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizers. Fifteen samples were sent to 12 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 W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-Fe, W-Cu, W-Zn, W-Co, W-Ca, W-Mo were reported 0.52 % - 9.45 %, 0.50 % - 10.41 %, 0.050 % - 5.314 %, 0.01084 % - 2.128 %, 0.01182 % - 2.068 %, 0.05282 % - 2.085 %, 0.05267 % - 2.139 %, 0.05172 % - 2.142 %, 0.05213 % - 2.146 %, 0.05079 % - 1.755 % and 0.04711 % - 1.964 %, as a mass fraction and 1.9 % - 3.5 %, 3.0 % - 8.8 %, 2.2 % - 7.9 %, 2.2 % - 5.2 %, 1.3 % - 6.1 %, 1.3 % - 2.3 %, 1.0 % - 4.1 %, 2.0 % - 3.6 %, 1.2 % - 2.6 %, 2.0 % - 13.9 %, 1.6 % - 2.6 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizer at these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of effective ingredients in liquid fertilizer by harmonized collaborative validation.

*Key words* fertilizer, liquid, ICP-OES, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 123-145, 2020)