

## 4 く溶性マンガン及び水溶性マンガン測定のための フレイム原子吸光法(波長 403.1 nm)の性能評価

—室間共同試験による妥当性確認—

八木寿治<sup>1</sup>, 天野忠雄<sup>1</sup>

**キーワード** マンガン, フレイム原子吸光法, 共同試験, 波長 403.1 nm

### 1. はじめに

市場のグローバル化が進む中、適合性評価に係る手続きが国際貿易の障壁とならないように、WTO/TBT 協定では国際規格を用いることが義務づけられている。我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>1)</sup>を踏まえた分析結果の信頼性確保が重要視され、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。また、肥料の品質の確保等に関する法令で定められた肥料の主成分<sup>2~4)</sup>に係る定量及び量の算出方法については、農林水産省告示<sup>4~6)</sup>により肥料等試験法<sup>7)</sup>が指定されている。このため、肥料等試験法は妥当性が確認されている必要がある。

波長 279.5 nm を用い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分析法については、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)<sup>8)</sup>が行われ、肥料等試験法に記載されているが、波長 403.1 nm を用いた同分析法については記載されていなかった。このため、令和 2 年度に測定波長の追加のため、単一試験室における妥当性確認 (SLV: Single Laboratory Validation)を行ったところである<sup>9)</sup>。

今回、HCV による評価を行うため、フレイム原子吸光法(波長 403.1 nm)を用いたく溶性マンガン及び水溶性マンガンの分析法について室間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) 均質性確認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化成肥料(2 種類)、鉍さいマンガン肥料、鉍さいけい酸質肥料、混合微量要素肥料(4 種類)及び配合肥料(2 種類)を用意した。使用した肥料の特徴として、化成肥料は有機入り化成肥料及び無機化成肥料、鉍さいけい酸質肥料はフェロマンガン鉍さいを使用し粒状化促進材を添加した肥料、混合微量要素肥料は効果発現促進材として鉄、銅、亜鉛及びモリブデンを添加した肥料、配合肥料も同様な効果発現促進材を添加した肥料等であり、構成や性状が様々なものとなるように選定した。

試料は目開き 500 µm (鉍さいマンガン肥料及び鉍さいけい酸質肥料については 212 µm)の網ふるいを通過するまで粉碎し、均質になるように混合した。これらの試料から、試験項目ごとに 5 種類を選択し、く溶性マンガン分析用試料は各約 1.9 g、水溶性マンガン分析用試料は各約 9.5 g をそれぞれねじ式ポリ容器に 1 種類の肥料ごと 44 個充填して密封した。

試験項目ごとに使用する試料 220 個(44×5)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、均質性確認用試料とした。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

<sup>1</sup> 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

し、参加試験室数に必要な試料を準備した。

試料の均質性を確認した後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

(共同試験参加試験室)

- ・ 九鬼肥料工業株式会社 本社工場
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 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 飼料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
- ・ 日東エフシー株式会社 名古屋工場
- ・ 日本肥糧株式会社 半田工場

一部試験室は一成分のみ共同試験に参加

(50音順)

## 2) 装置及び器具

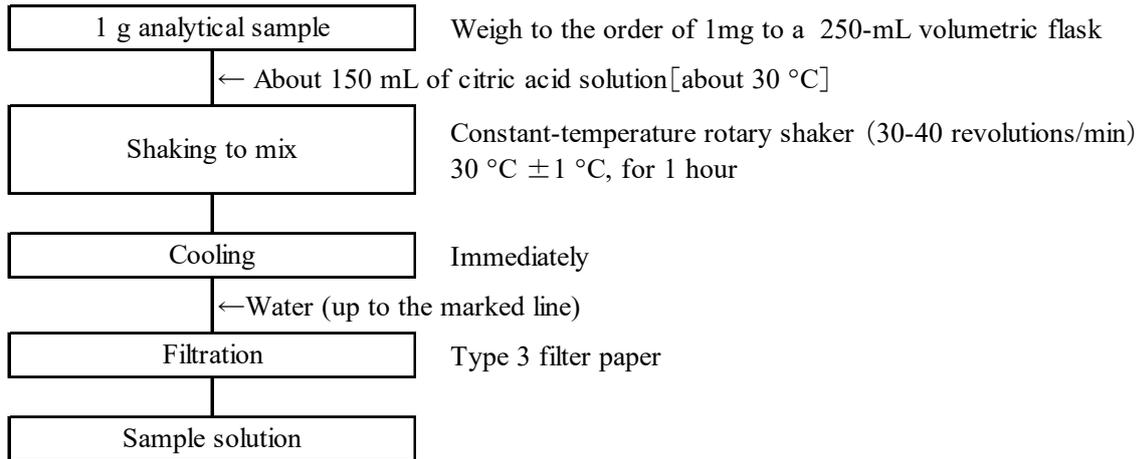
各試験室に設置している化学天秤、原子吸光分析装置を用い、く溶性マンガンの抽出の際には恒温上下転倒式回転振り混ぜ機または水平往復振とう恒温水槽、水溶性マンガンの抽出の際には上下転倒式回転振り混ぜ機または垂直往復振とう機を使用した。

## 3) 分析方法

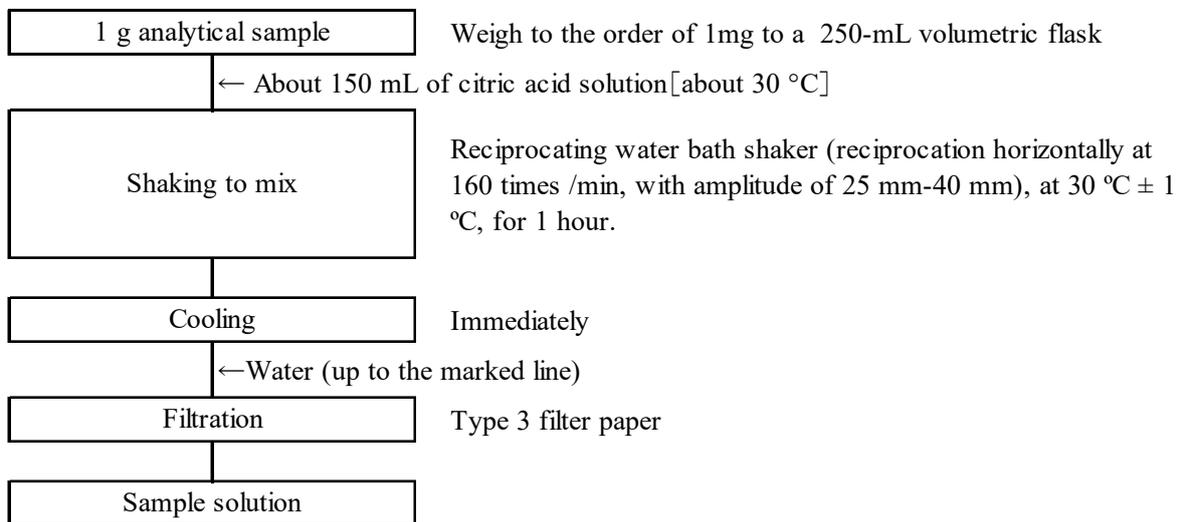
く溶性マンガン及び水溶性マンガンの抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法<sup>7)</sup>の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

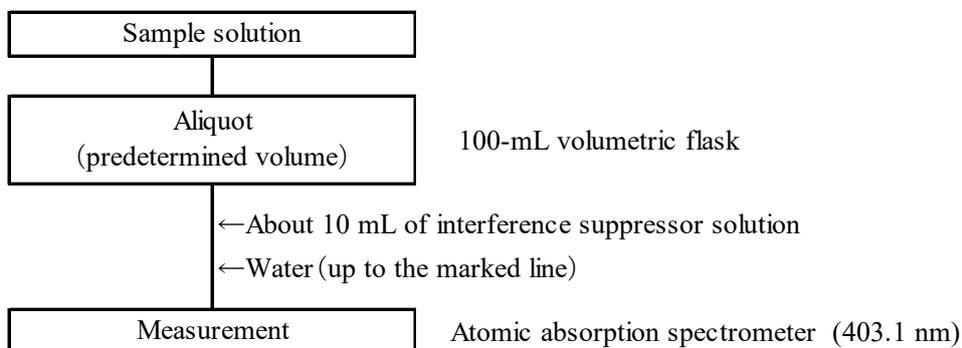
Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2021)	
		Measurement	
1	Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	4.7.2.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.1)	Citric acid solution—Constant temperature rotary shaking (30 °C)
		(4.1.2)	Citric acid solution—Reciprocating water bath shaking (30 °C)
2	Water-soluble manganese (W-MnO)	4.7.3.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.1)	Water—Rotary shaking
		(4.1.1.1)	Water—Vertical shaking



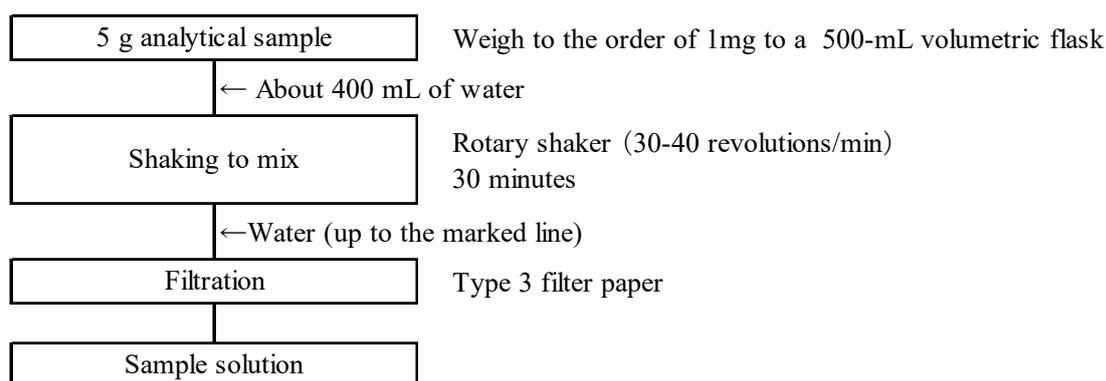
Scheme 1-1 The flow sheet for citric acid-soluble manganese in fertilizers  
(Extraction)



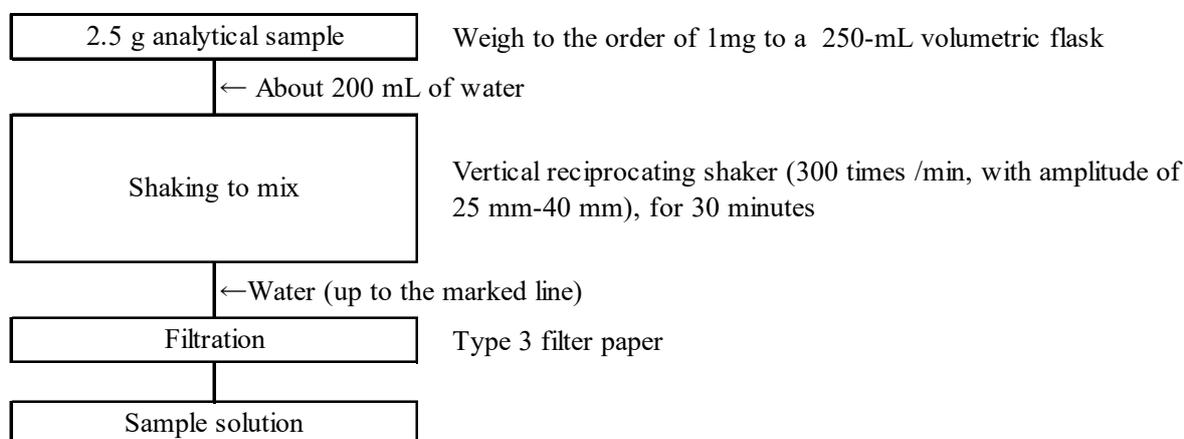
Scheme 1-2 The flow sheet for citric acid-soluble manganese in fertilizers  
(Extraction)



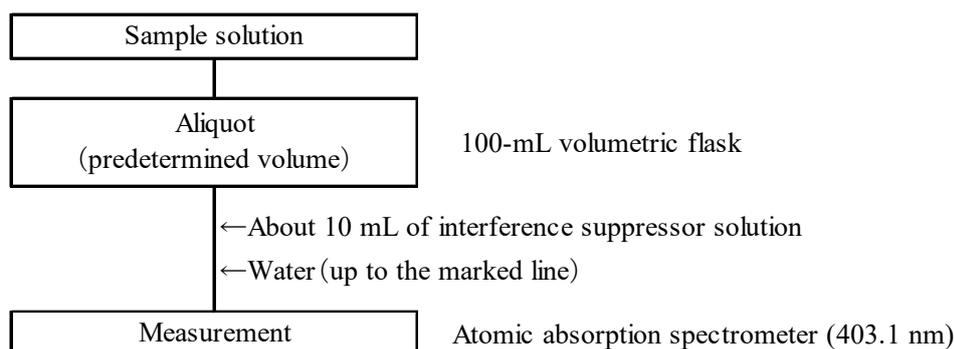
Scheme 1-3 The flow sheet for citric acid-soluble manganese in fertilizers  
(Measurement)



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



Scheme 2-2 The flow sheet for water-soluble manganese in fertilizers  
(Extraction)



Scheme 2-3 The flow sheet for water-soluble manganese in fertilizers  
(Measurement)

#### 4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>10)</sup>に従い、1)により抽出した合計 100 試料について各試料につき 2 点併行で分析した。

## 5) 共同試験

共同試験に参加した 10 試験室の各試験室で使用した原子吸光分析装置の型式は Table 2 のとおりであり、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 10 試料), 分析手順確認用試料を分析項目ごと各 1 点及び試験実施要領を配付し、各試験室において 2021 年 8 月 4 日～2021 年 10 月 13 日の期間、各試料に対応する 3) の分析法に従って分析した。

Table 2 Equipment used

Lab ID <sup>a)</sup>	Model of atomic absorption spectrometer	Shaker (Selected when the sample solution is prepared)	
		Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Water-soluble manganese (W-MnO)
A	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
B	HITACHI, Z-2310	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
C	SHIMADZU, AA-7000	Constant temperature rotary shaker	Vertical shaker
D	HITACHI, Z-2310	Reciprocating water bath shaker	Vertical shaker
E	HITACHI, Z-5310	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
F	Thermo Fisher Scientific, iCE 3000	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
G	HITACHI, ZA3300	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
H	HITACHI, ZA3300	Constant temperature rotary shaker	Rotary shaker
I	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300	Constant temperature rotary shaker	—
J	SHIMADZU, AA-7000	—	Rotary shaker

a) Laboratory identification (random order)

## 3. 結果及び考察

### 1) 共同試験用試料の均質性確認

各 5 種類の試料を 2 点併行で分析した結果の総平均値 ( $\bar{x}$ ) 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 3 に示した。さらに、肥料等試験法に示されている室間再現精度の目安 ( $CRSD_R$ ) 及びそれらから算出(式 1)した推定室間再現標準偏差 ( $\hat{\sigma}_R$ ) を同じく Table 3 に示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に実施した。まず、分析結果の等分散性を確認するため、Cochran の検定を実施した。その結果、すべての試料において外れ値は認められなかったため、これらの分析結果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 3) 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 2)を用いて均質性の判定を行った。その結果、全ての試料で判定式(式 2)を満たしていたことから、共同試験用試料として妥当な均質性を有していることが確認された。また、(式 4)によって併行精度を含む試料間標準偏差 ( $s_{b+r}$ ) を算出したところ、いずれの試料も推定室間再現標準偏差 ( $\hat{\sigma}_R$ ) と比較して小さい値であった。

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

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

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

$\hat{\sigma}_R$  : 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$  : 肥料等試験法に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

$\bar{x}$  : 総平均値

$s_r$  : 併行標準偏差

$\sigma_p$  : 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

Table 3 Homogeneity test results

Component	Sample	No. of Sample	$\bar{x}$ <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$CRSD_R$ <sup>c)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>d)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{bb}$ <sup>e)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>f)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>g)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>h)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>i)</sup> (%) <sup>b)</sup>
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Mineral manganese fertilizer	10	12.72	3	0.38	0 <sup>j)</sup>	0.114	0.131	0.191	0.13
	Mixed micro element fertilizer 1	10	11.98	3	0.36	0.106	0.108	0.094	0.180	0.14
	Mineral silicic acid fertilizer	10	4.11	4	0.16	0.023	0.049	0.046	0.082	0.05
	Compound fertilizer 1	10	1.37	4	0.05	0.010	0.016	0.017	0.027	0.02
	Formulated fertilizer 1	10	0.385	6	0.02	0.004	0.007	0.007	0.012	0.01
Water-soluble manganese (W-MnO)	Mixed micro element fertilizer 2	10	4.27	4	0.17	0 <sup>j)</sup>	0.051	0.015	0.085	0.01
	Mixed micro element fertilizer 3	10	6.44	4	0.26	0.045	0.077	0.052	0.129	0.07
	Mixed micro element fertilizer 4	10	2.58	4	0.10	0.016	0.031	0.028	0.052	0.03
	Formulated fertilizer 2	10	0.474	6	0.03	0 <sup>j)</sup>	0.009	0.004	0.014	0.004
	Compound fertilizer 2	10	0.194	6	0.01	0.0031	0.0035	0.004	0.006	0.01

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

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2021

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

e) Standard deviation of sample-to-sample

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

g) Repeatability standard deviation

h) Parameters for the determination of repeatability standard deviation ( $s_r$ )

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

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

## 2) 共同試験結果及び外れ値検定

各試験室から報告された、く溶性マンガンについての共同試験結果を Table 4-1、水溶性マンガンについての共同試験結果を Table 4-2 に示した。なお、水溶性マンガンの試料配付量は約 9 g のため、抽出の際に垂直往復振とう機を用いた試験室においては試料の使い切り量である 3 回分の測定値を提出させ、解析時に乱数により 1 回分の測定値を選び出し使用した。各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>11, 12)</sup>に従って統計処理した。分析結果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。

試験室の分析結果のうち、く溶性マンガンでは、5 試料のうち 1 試料で 1 試験室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 試料でそれぞれ 1 試験室が外れ値として判定された。

Table 4-1 Individual result of citric acid-soluble manganese (C-MnO) (w/w %)

Lab ID <sup>a)</sup>	Mineral manganese fertilizer		Mixed micro element fertilizer 1		Mineral silicic acid fertilizer		Compound fertilizer 1		Formulated fertilizer 1	
A	13.3	12.9	14.0	13.6	4.03 <sup>b)</sup>	4.53 <sup>b)</sup>	1.49	1.61	0.413	0.416
B	12.9	12.9	13.0	13.2	4.36	4.38	1.41	1.40	0.378	0.390
C	13.1	13.0	12.8	13.3	4.41	4.15	1.60	1.54	0.396	0.413
D	12.2	12.3	13.1	13.0	4.11	4.03	1.38	1.39	0.400	0.394
E	12.7	12.4	13.1	13.0	4.36	4.41	1.45	1.40	0.385	0.378
F	12.7	12.5	12.5	12.0	4.33	4.24	1.42	1.40	0.386	0.388
G	12.5	12.3	12.4	12.1	4.26	4.21	1.50	1.44	0.389	0.397
H	13.1	12.9	12.9	12.9	4.27	4.25	1.41	1.40	0.377	0.373
I	14.1	14.1	13.5	14.4	4.71	4.66	1.50	1.54	0.427	0.404

a) Laboratory identification (random order)

b) Outlier of Cochran test

Table 4-2 Individual result of water-soluble manganese (W-MnO) (w/w %)

Lab ID <sup>a)</sup>	Mixed micro element fertilizer 2		Mixed micro element fertilizer 3		Mixed micro element fertilizer 4		Formulated fertilizer 2		Compound fertilizer 2	
A	4.11	4.08	6.35	6.27	2.31 <sup>c)</sup>	2.31 <sup>c)</sup>	0.462	0.463	0.187	0.191
B	4.29	4.22	6.50	6.57	2.49	2.49	0.467	0.465	0.194	0.198
C	4.35	4.31	6.82	6.84	2.47	2.52	0.497	0.475	0.191	0.203
D	4.32	4.36	6.65	6.61	2.52	2.57	0.479	0.472	0.185	0.186
E	4.32	4.28	6.62	6.66	2.62	2.56	0.475	0.477	0.198	0.204
F	4.21	4.28	6.43	6.51	2.49	2.50	0.473	0.465	0.178	0.181
G	4.20	4.16	6.56	6.45	2.52	2.53	0.467	0.460	0.176	0.173
H	4.22	4.20	6.45	6.48	2.50	2.50	0.470	0.467	0.178	0.176
J	4.22	4.22	6.53	6.49	2.52	2.57	0.445 <sup>b)</sup>	0.485 <sup>b)</sup>	0.197	0.199

a) Laboratory identification (random order)

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Single grubbs test

### 3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した分析結果により算出<sup>11, 12)</sup>した平均値, 併行標準偏差 ( $s_r$ ) 及び併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ), 並びに室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) 及び室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) を Table 5 に示した。

く溶性マンガンの平均値は 0.395 % (質量分率) ~ 13.03 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 ( $s_r$ ) は 0.01 % (質量分率) ~ 0.29 % (質量分率), 併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) は 1.2 % ~ 2.6 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.02 % (質量分率) ~ 0.62 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 3.9 % ~ 5.1 % であった。水溶性マンガンの平均値は 0.189 % (質量分率) ~ 6.54 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 ( $s_r$ ) は 0.004 % (質量分率) ~ 0.04 % (質量分率), 併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ ) は 0.7 % ~ 1.9 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.01 % (質

量分率)~0.15%(質量分率), 室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は1.6%~5.5%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<sup>7)</sup>附属書 A 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以下であることから, これらの分析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 5 Statistical analysis of Collaborative study results

Component	Sample	Labs	Mean <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup>	$2*CRSD_r$ <sup>f)</sup>	$s_R$ <sup>g)</sup>	$RSD_R$ <sup>h)</sup>	$2*CRSD_R$ <sup>i)</sup>
		$p(q)$ <sup>a)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>c)</sup>	(%)	(%)
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Mineral manganese fertilizer	9 (0)	12.88	0.15	1.2	3	0.54	4.2	6
	Mixed micro element fertilizers 1	9 (0)	13.03	0.29	2.2	3	0.62	4.7	6
	Mineral silicic acid fertilizer	8 (1)	4.32	0.08	1.7	4	0.18	4.2	8
	Compound fertilizer 1	9 (0)	1.46	0.04	2.6	4	0.08	5.1	8
	Formulated fertilizer 1	9 (0)	0.395	0.01	2.0	6	0.02	3.9	12
Water-soluble manganese (W-MnO)	Mixed micro element fertilizers 2	9 (0)	4.24	0.03	0.7	4	0.08	1.9	8
	Mixed micro element fertilizers 3	9 (0)	6.54	0.04	0.7	4	0.15	2.3	8
	Mixed micro element fertilizers 4	8 (1)	2.52	0.03	1.1	4	0.04	1.6	8
	Formulated fertilizer 2	8 (1)	0.471	0.01	1.4	6	0.01	1.9	12
	Compound fertilizer 2	9 (0)	0.189	0.004	1.9	6	0.01	5.5	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 ( $n$ =The number of laboratories( $p$ )×The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2021

g) Standard deviation of reproducibility

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2021

#### 4. まとめ

肥料等試験法<sup>7)</sup>に記載されたフレーム原子吸光法(波長 403.1 nm)によるく溶性マンガン及び水溶性マンガンの分析法について, 試験項目別に 9 試験室で各 10 個(5 種類×2 個)の試料を用い国際的に標準とされる共同試験を実施し, 室間再現性の評価を行った.

その結果, く溶性マンガンは平均値 0.395%(質量分率)~13.03%(質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は3.9%~5.1%, 水溶性マンガンは平均値 0.189%(質量分率)~6.54%(質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は1.6%~5.5%であった. 共同試験結果の併行相対標準偏差( $RSD_r$ )及び室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は, 肥料等試験法 附属書 A<sup>7)</sup>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以下であった。

今回検討した分析法は、既に単一試験室による分析法の妥当性確認 (SLV) がされていることから、本法は肥料等試験法における試験法分類 Type B (HCV 及び SLV の結果が肥料等試験法 附属書 A の要求事項を満たした試験法) 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九鬼肥料工業株式会社 本社工場、日東エフシー株式会社 名古屋工場及び日本肥糧株式会社 半田工場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) 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林省令第 64 号, 最終改正令和 4 年 2 月 15 日, 農林水産省令第 10 号(2022)
- 3) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項第三号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, 令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1018 号(2021)
- 4) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律第十七条第一項第三号の規定に基づき、同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四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 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号(2021)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準を定める件, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1012 号(2021)
- 6) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律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 4 年 2 月 15 日, 農林水産省告示第 302 号(2022)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC) :肥料等試験法 (2021)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo\\_2021.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2021.pdf) >
- 8) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗:く溶性マンガン及び水溶性マンガンの測定法の性能評価—室間共同試験成績一, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)
- 9) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治:加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38(2021)
- 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 Analysis Method for Citric Acid-soluble and Water-soluble Manganese using Frame Atomic Absorption Spectrometry (wavelength 403.1 nm) :

### — Harmonized Collaborative Validation —

YAGI Toshiharu<sup>1</sup> and AMANO Tadao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center(FAMIC), Nagoya Regional Center

We conducted a collaborative study to evaluate performance of analysis method for citric acid-soluble and water-soluble manganese in fertilizer using frame atomic absorption spectrometry (wavelength 403.1 nm). These components in fertilizer were extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers 2021 test procedures, respectively. We sent 5 materials in one component to 10 collaborators as blind duplicates. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation ( $RSD_R$ ) of determination of citric acid-soluble manganese were reported 0.395 % - 13.03 % as a mass fraction and 3.9 % - 5.1 %, respectively. Those of determination of water-soluble manganese were reported 0.189 % - 6.54 % as a mass fraction and 1.6 % - 5.5 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of citric acid-soluble manganese or water-soluble manganese in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for citric acid-soluble and water-soluble manganese in fertilizer using frame atomic absorption spectrometry (wavelength 403.1 nm).

*Key words* manganese, flame atomic absorption spectrometer, harmonized collaborative validation, wavelength 403.1 nm

(Research Report of Fertilizer, **15**, 44-53, 2022)