

4 2022年度 肥料の共通試料を用いた分析について

山西正将¹, 義本将之², 田村千晃³, 天野忠雄⁴,
岩本直樹⁵, 松尾信吾⁶, 秋元里乃⁷, 白井裕治⁸

キーワード 試験所間比較, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, ISO/IEC 17043, zスコア

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にして分析機関の運営の信頼性を高めることが重視されている. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)には, 妥当な結果を出す能力があることを実証できるようにするための要求事項が含まれており, 要求事項の一つである 7 プロセスに関する要求事項の 7.7 結果の妥当性の確保において, 標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている. 肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関の試験所等においても, 分析結果の妥当性の確保のために品質管理用物質又は肥料認証標準物質²⁾が使用されている.

一方で, ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)の 7.2.2 方法の妥当性確認において試験所間比較による方法の妥当性確認が示されているが, 肥料を基材とした技能試験を開催している第三者機関は現在国内外にない. このような状況の中, 農林水産省の要請を受け, FAMIC では肥料品質保全協議会が主催し当協議会に所属する試験所を主な参加対象とした肥料の共通試料を用いた分析の試験所間比較の実施において, 試料調製への協力, 実施要領の作成, 報告された分析結果について ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)を参考とした統計解析を行っている.

2022年度は化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について実施したので, その結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料調製

化成肥料は, 粉砕して目開き 500 μm の網ふるいを全通させ, 品質の安定を図るため約 4 ヶ月間常温で保管した. その後, 試料をよく混合し, のし餅状に広げて短冊状に 9 等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し, よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した. この操作を 7 回繰り返した後, 1~9 の各区分の容器から一定量ずつ採取し, よく混合した後, 1 袋当たり約 200 g 入りの試料 250 個を調製し, 各試料袋に試料番号として 1~250 の番号を付し, ポリエチレン製袋で密

¹ 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 (現)名古屋センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

³ 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

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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

⁷ 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

⁸ 公益財団法人日本肥糧検定協会

封して配付時まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して目開き 212 μm の網ふるいを全通させた。ふるいを通した試料は、よく混合した後、のし餅状に広げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。この中から表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1 袋当たり約 180 g 入りの試料 170 個を調製し、各試料袋に試料番号として 1~170 の番号を付し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

表1 化成肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	9	3	1	1	3	1	2
	6	7	7	9	4	9	4
	2	4	5	2	7	6	5
	5	8	8	6	8	3	6

表2 鉍さいけい酸質肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	8	2	3	5	3	4	3
	6	5	6	8	2	2	1
	1	9	7	1	7	8	6
	7	4	9	4	5	9	9

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾に従い、2.1) で調製した試料からランダムに 10 試料ずつ抜き取り均質性確認用試料とした。化成肥料については水溶性りん酸 (W-P₂O₅) 及び水溶性加里 (W-K₂O)、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土 (C-MgO) を各均質性確認用試料につき 2 点併行で分析した。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析結果報告書様式を参加試験室に送付した。2022 年度においては、化成肥料は 132 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 76 試験室が参加した。

4) 分析成分

化成肥料については、水分、アンモニア性窒素 (A-N)、く溶性りん酸 (C-P₂O₅)、水溶性りん酸 (W-P₂O₅)、水溶性加里 (W-K₂O)、く溶性苦土 (C-MgO)、水溶性ほう素 (W-B₂O₃)、ひ素 (As) の 8 成分を分析成分とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸 (S-SiO₂)、アルカリ分 (AL)、く溶性苦土 (C-MgO)、チタン (Ti)、クロム (Cr) の 5 成分を分析成分とした。

5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法 (2021)⁵⁾ を例示した。分析成分毎の肥料等試験法の項目番号及び分析法の概要は表 3 のとおりである。また、水溶性ほう素をアブメチン H 法により分析した場合は試料液の着色の補

正の実施の有無について報告を求めた。なお、その他の分析方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

表3 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ¹⁾
(化成肥料)	
水分	3.1.a 乾燥器による乾燥減量法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a 蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))
	4.1.2.a 蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))
	4.1.b.a ホルムアルデヒド法
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.3.d ICP 発光分光分析法
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.4.d ICP 発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法
	4.3.1.c ICP 発光分光分析法
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法
	4.6.3.b ICP 発光分光分析法
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a アゾメチン H 法
	4.8.2.b ICP 発光分光分析法
ひ素 (As)	5.2.a 水素化物発生原子吸光法
	5.2.b ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
	5.2.c ICP 質量分析法
(鉱さいけい酸質肥料)	
可溶性けい酸 (S-SiO ₂)	4.4.1.a ふっ化カリウム法
	4.4.1.d 過塩素酸法
アルカリ分 (AL)	4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法
	4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法
	4.6.3.b ICP 発光分光分析法
チタン (Ti)	5.11.a ICP 発光分光分析法 (1)
	5.11.b ICP 発光分光分析法 (2)
クロム (Cr)	5.5.b フレーム原子吸光法 (熔融物、鉱さい等を主体とする肥料)

a) 肥料等試験法の項目番号等

6) 報告された分析結果の評価

(1) ロバスト法による σ スコアの求め方

まず、全体の値の中央値 (Median) を求めた。次に、第 1 四分位数及び第 3 四分位数を求め、(a) 式により四分位数範囲 (IQR) を算出した。

$$IQR = \text{第 3 四分位数} - \text{第 1 四分位数} \quad \dots (a)$$

正規四分位数範囲 (NIQR) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、NIQR と標準偏差は一致する。

$$NIQR = IQR \times 0.7413 \quad \dots (b)$$

z スコア (z) を (c) 式により算出した。 z スコアは、各試験室の分析結果 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である。

$$z = (x_i - \text{Median}) / \text{NIQR} \quad \dots (c)$$

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を用い、各試験室の分析結果の z スコアより次のように評価を行った。

$ z \leq 2$	… 満足
$2 < z < 3$	… 疑わしい
$ z \geq 3$	… 不満足

7) 分析結果全体を評価する統計量

各成分の報告された分析結果全体を評価するため、次の統計量を求めた。

- (1) 参加試験室数(データ数: N)。
- (2) z スコアによる評価が $|z| \leq 2$ (満足)、 $2 < |z| < 3$ (疑わしい) 及び $|z| \geq 3$ (不満足) となった試験室数及びその割合 (%)。
- (3) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean)。
- (4) 全体の値の中央値 (Median)。
- (5) $NIQR$ を標準偏差とみなした Median の拡張不確かさ ($U_{95\%}$) (包含係数: $k=2$) を (d) 式により算出。

$$U_{95\%} = 2 \times \text{NIQR} / \sqrt{N} \quad \dots (d)$$

- (6) 全データの標準偏差 (s)。
- (7) 正規四分位数範囲 ($NIQR$) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$ と s は一致する。
- (8) ロバスト法から求めた相対標準偏差を RSD_{rob} とし、(e) 式により算出した。

$$RSD_{\text{rob}} = \text{NIQR} / \text{Median} \times 100 \quad \dots (e)$$

- (9) 肥料等試験法附属書 A で精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ($CRSD_R$)。

肥料等試験法附属書 A において、精度の目安の 2 倍 ($2 * CRSD_R$) まで許容している。なお、乾燥器による乾燥減量法で分析される水分については、試験法の操作が測定的项目を定義する試験法 (Def-M) であるため、精度の目安は適用されない。

3. 結果及び考察

1) 試料の均質性確認

2. 2)において 10 試料を 2 点併行で分析した分析値の総平均値(\bar{x})及びその結果についての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})を表 4 に示した. 更に, 肥料等試験法附属書 A 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($\hat{\sigma}_R$)を表 4 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の手順を参考に実施した. まず, 分析値の等分散性を確認するため, 分析値について 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, これらの分析値について一元配置分散分析を実施した. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 2)を用いて均質性の判定を行った. その結果, すべての成分において判定式(式 2)を満たしていたことから, 共同試験用試料は十分に均質であることを確認した. なお, 参考のため, 式 3 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, $\hat{\sigma}_R$ と比較していずれの成分も十分に小さい値であった.

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

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

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁵⁾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

表 4 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{e)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{f)} (%) ^{b)}	s_r ^{g)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ^{h)} (%) ^{b)}
化成肥料	W-P ₂ O ₅	10	6.52	4	0.26	0.02	0.08	0.04	0.05
	W-K ₂ O	10	12.68	3	0.38	0 ⁱ⁾	0.11	0.06	0.06
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	7.14	4	0.29	0.03	0.09	0.01	0.03

a) 分析値の総平均(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 肥料等試験法 附属書Aで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

d) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

e) 試料間標準偏差

f) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

g) 併行標準偏差

h) 併行精度を含む試料間標準偏差

i) グループ間分散 < グループ内分散のため, $s_{bb}^2=0$

2) 分析結果の解析

2. 7) (1) 及び(2)を表 5 に示した. なお, 水分については報告された全ての分析結果, 揮発物補正を実施した分析結果, 揮発物補正を実施していない分析結果(以下, 乾燥減量)それぞれについての結果も示した.

各分析成分の分析結果で「満足 ($|z| \leq 2$)」との評価を受けた試験室の割合は, 鉍さいけい酸質肥料中のチタンが 100 %と最も高く, 化成肥料中の水分が 60 %と最も低い割合を示した. また, 「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価を受けた試験室の割合は, 化成肥料の水分が 25 %と最も高い結果であった. 昨年度は, 「満足」と評価された試験室の割合が 81 %~92 %, 「不満足」と評価された試験室の割合が 3 %~17 %であった.

2. 7) (3)~(9)で求めた統計量を表 6 に示した. 多くの分析成分で平均値は Median とほぼ一致した. 一方で, 全体の標準偏差 s は, 水分として報告されたすべての分析結果及びチタン以外において $NIQR$ と比較して大きな値を示したが, 外れ値の影響によるものと考えられた. RSD_{rob} と各分析成分の濃度レベルにおける $2*CRSD_R$ との関係を図 1 に示した. チタンについてのみ $2*CRSD_R$ を超えたが, 試験室数が 14 と少ないことが原因として考えられた. その他の分析成分はいずれも, RSD_{rob} は $2*CRSD_R$ の範囲内であった.

また, 本年度 8 試験室以上報告のあった分析方法別の Median, $NIQR$, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 等を表 7 に示した.

表5 分析成分毎のzスコアの割合

肥料の種類及び 分析成分	参加試 験 室数	$ z \leq 2^a)$		$2 < z < 3^b)$		$ z \geq 3^c)$	
		試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)
化成肥料							
水分 ^{d)}	116	70	60	17	15	29	25
水分 ^{e)}	81	68	84	9	11	4	5
乾燥減量 ^{f)}	35	32	91	2	6	1	3
アンモニア性窒素	116	104	90	6	5	6	5
く溶性りん酸	116	96	83	5	4	15	13
水溶性りん酸	123	101	82	8	7	14	11
水溶性加里	122	92	75	12	10	18	15
く溶性苦土	117	103	88	7	6	7	6
水溶性ほう素	95	79	83	9	9	7	7
ひ素	35	29	83	0	0	6	17
鉍さいけい酸質肥料							
可溶性けい酸	58	48	83	2	3	8	14
アルカリ分	70	58	83	4	6	8	11
可溶性石灰	62	55	89	2	3	5	8
可溶性苦土	62	47	76	4	6	11	18
く溶性苦土	73	59	81	3	4	11	15
チタン	14	14	100	0	0	0	0
クロム	24	19	79	3	13	2	8

a) zスコアによる評価が満足 ($|z| \leq 2$) となった試験室数及びその割合 (%)

b) zスコアによる評価が疑わしい ($2 < |z| < 3$) となった試験室数及びその割合 (%)

c) zスコアによる評価が不満足 ($3 \leq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%)

d) 水分として報告された全ての分析結果

e) 水分として報告された分析結果のうち、「揮発物補正あり」として報告された分析結果

f) 水分として報告された分析結果のうち、「揮発物補正なし」として報告された分析結果

表6 分析結果の統計量

分析成分	試験 室数	Mean ^{a)}	Median ^{b)}	$U_{95\%}$ ^{c)}	s ^{d)}	NIQR ^{e)}	RSD _{rob} ^{f)}	2*CRSD _R ^{g)}
		(% ^{h)} ,mg/kg ⁱ⁾	(% ^{h)} ,mg/kg ⁱ⁾	(% ^{h)} ,mg/kg ⁱ⁾	(% ^{h)} ,mg/kg ⁱ⁾	(% ^{h)} ,mg/kg ⁱ⁾	(%)	(%)
(化成肥料)								
水分 ^{j)}	116	1.22	1.07	0.11	0.55	0.58	53.8	- ^{m)}
水分 ^{k)}	81	0.953	0.880	0.053	0.367	0.237	27.0	- ^{m)}
乾燥減量 ^{l)}	35	1.83	1.84	0.11	0.39	0.34	18.3	- ^{m)}
A-N	116	14.34	14.37	0.04	0.29	0.23	1.6	6
C-P ₂ O ₅	116	9.38	9.49	0.02	0.88	0.11	1.1	8
W-P ₂ O ₅	123	6.30	6.38	0.03	0.67	0.16	2.5	8
W-K ₂ O	122	12.59	12.68	0.04	0.75	0.20	1.6	6
C-MgO	117	2.88	2.90	0.02	0.25	0.08	2.8	8
W-B ₂ O ₃	95	0.362	0.369	0.002	0.042	0.012	3.2	12
As	35	7.15	7.05	0.18	1.40	0.54	7.7	32

(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	58	34.88	35.00	0.12	1.82	0.46	1.3	5
AL	70	50.07	50.27	0.23	2.96	0.95	1.9	5
S-CaO	62	40.67	40.82	0.28	2.78	1.10	2.7	5
S-MgO	62	6.76	6.80	0.03	0.53	0.12	1.8	8
C-MgO	73	6.52	6.74	0.05	0.77	0.20	3.0	8
Ti	14	0.309	0.308	0.027	0.039	0.051	16.5	12
Cr	24	55.24	56.11	2.64	10.8	6.47	11.5	22

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) 正規四分位数範囲

f) ロバスト相対標準偏差(NIQR/Medianを%表示したもの)

g) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

h) 質量分率(As,Cr以外)

i) As,Cr

j) 水分として報告された全ての分析結果

k) 「揮発物補正あり」として報告された分析結果

l) 「揮発物補正なし」として報告された分析結果

m) CRSD_Rを適用不可

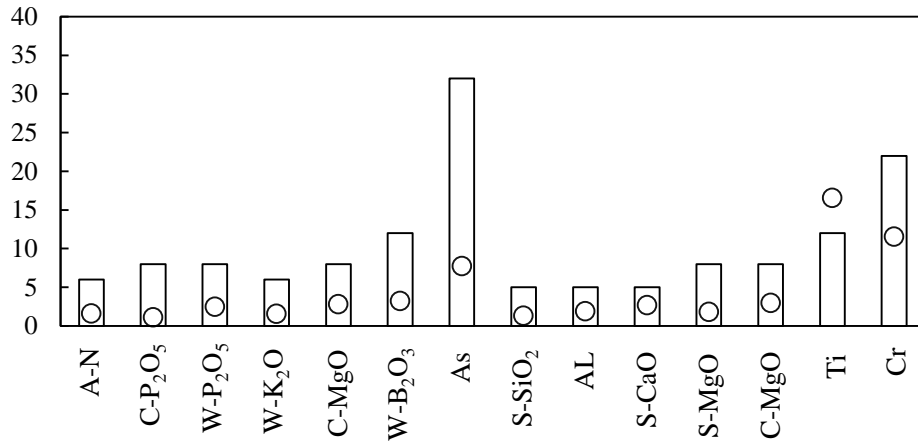


図1 各分析結果の2*CRSD_RとRSD_{rob}の関係

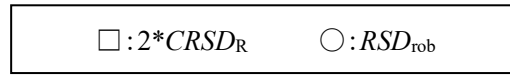


表7 分析方法別の共同試験結果の統計量

分析成分	分析方法	報告試験室数	Median ^{a)} (% ^e .mg/kg ^f)	NIQR ^{b)} (% ^e .mg/kg ^f)	RSD _{rob} ^{c)} (%)	2*CRSD _R ^{d)} (%)
(化成肥料)						
水分	乾燥器による乾燥減量法	81	0.880	0.237	27.0	- ^{g)}
	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正なし)	34	1.83	0.34	18.4	- ^{g)}
A-N	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))	91	14.37	0.23	1.6	6
	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))	14	14.43	0.26	1.8	6
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	112	9.49	0.11	1.1	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	119	6.38	0.16	2.4	8
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	90	12.67	0.22	1.7	6
	フレイム光度法	25	12.71	0.11	0.9	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	107	2.90	0.08	2.7	8
	ICP 発光分光分析法	8	2.93	0.21	7.0	8
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法(補正あり)	16	0.368	0.015	4.0	12
	アゾメチンH法(補正なし)	65	0.368	0.010	2.6	12
	ICP 発光分光分析法	14	0.374	0.022	6.0	12
As	水素化物発生原子吸光法	15	7.18	0.29	4.0	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	12	6.71	0.80	11.9	32
(鉱さいいけい酸質肥料)						
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	38	35.01	0.33	0.9	5
	過塩素酸法	19	34.97	0.86	2.5	5
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	9	50.43	0.09	0.2	5
	可溶性石灰及び可溶性苦土による算出	57	50.11	0.09	0.2	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	57	40.64	1.00	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	57	6.80	0.12	1.7	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	65	6.75	0.16	2.4	8
Cr	フレイム原子吸光法(熔融物、鉱さい等を主体とする肥料)	21	56.28	5.46	9.7	22

a) 全体の中央値

b) 正規四分位数範囲

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

e) 質量分率(As,Cr以外)

f) As,Cr

g) CRSD_Rを適用不可

3) 分析結果の傾向

同一の試験室において報告された分析結果のうち、同一試料において同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の C-P₂O₅と C-MgO 等)の z スコアの関係を図 2 に、異なる抽出方法で同一の測定方法の成分(化成肥料中の C-MgO と鉱さいいけい酸質肥料中の S-MgO 等)の z スコアの関係を図 3 に示した。

更に、z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは抽出方法又は測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。図で示した、いずれの成分においても系統的な偏りは認められず、測定において単発的に偏りが生じている試験室があった。なお、極端に外れたデータを表示すると、大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため、表示範囲を z スコア 20 以内としたが、それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった。

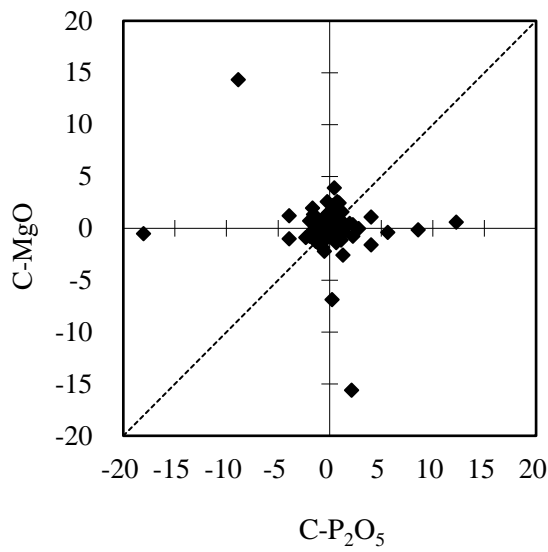


図2-1 化成肥料中のC-P₂O₅—C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

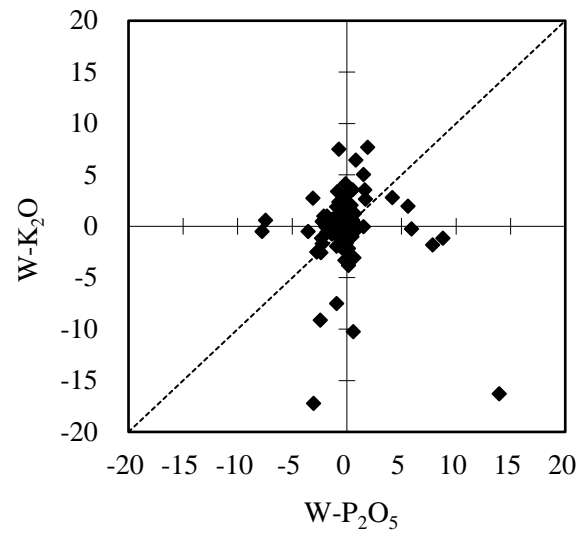


図2-2 化成肥料中のW-P₂O₅—W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

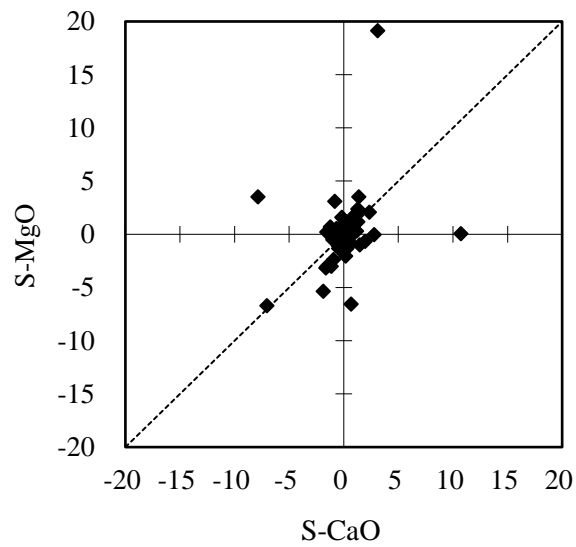


図2-3 鉍さいけい酸質肥料のS-CaO—S-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

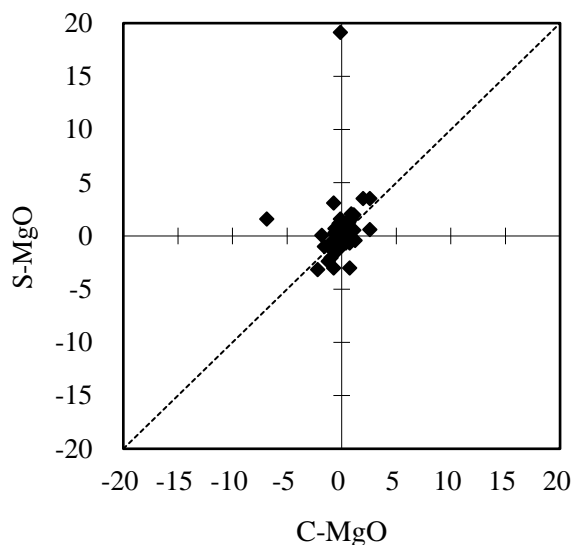


図3-1 化成肥料中のC-MgO
— 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

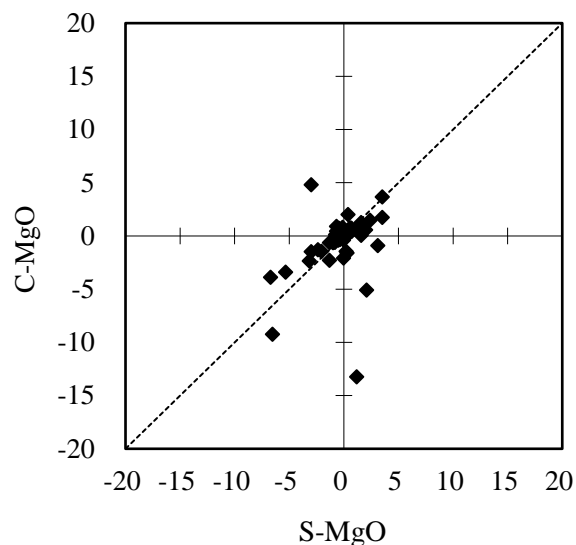


図3-2 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO—
C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 化成肥料中の水分

今回使用した試料はりん酸アンモニウムが含まれているため、揮発物補正を必要とした。

116 試験室が参加したが、揮発物補正を実施した試験室は 81 試験室だった。1 試験室が水分計により実施し、他は全て乾燥器による乾燥減量法により実施した。揮発物補正を実施した分析結果及び揮発物補正を実施していない分析結果について、分析結果の平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意差が認められた。分析結果の Median は 1.07 % (質量分率)、NIQR は 0.58 % (質量分率)、平均値は 1.22 % (質量分率) であった。z スコアによる評価は 70 試験室が「満足」であり、29 試験室が「不満足」な結果であった。なお、揮発物補正を実施した分析結果のみの場合での Median は 0.880 % (質量分率)、NIQR は 0.237 % (質量分率)、平均値は 0.953 % (質量分率) であった。

肥料等試験法等において、揮発物補正の手順についての詳細な説明がされていない。乾燥後の秤量瓶中の試料を全て使用しケルダール法で乾燥後の試料の T-N を定量する場合には、分析用試料の T-N と乾燥後試料 T-N の差にアンモニアへの換算係数を乗じ、乾燥減量から差し引くことにより水分が算出できる。

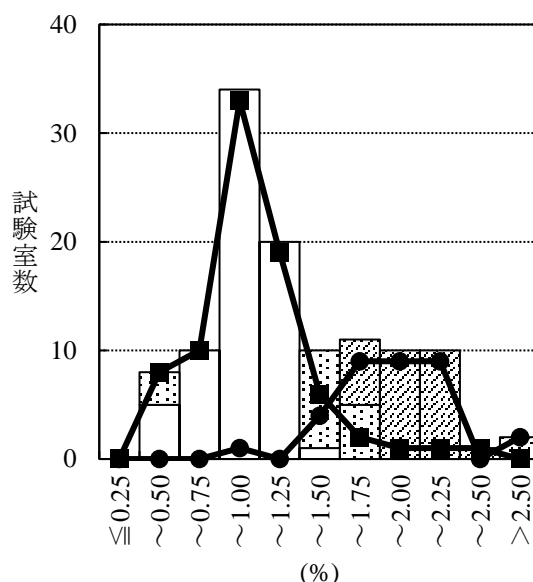


図4-1 化成肥料中の水分

■ 不満足 □ 疑わしい
□ 満足 ■ 揮発物補正あり
● 揮発物補正なし

燃焼法等により乾燥後試料から一部の試料をとり T-N を測定し揮発物の補正をする場合の計算式を示す(式 4).

$$\text{水分(質量分率\%)} = D - (N1 - N2 \times (100 - D) / 100) \times 1.216 \dots \text{(式 4)}$$

D: 乾燥操作揮発物換算する前の水分量(質量分率%)

N1: 乾燥前試料の窒素全量(質量分率%)

N2: 乾燥後試料の窒素全量(質量分率%)

窒素(N)をアンモニア(NH₃)に換算するための係数:1.216

水分測定に使用する乾燥器内の温度分布は一定ではなく、庫内の位置によっては実際の温度が設定温度と異なることがあるため、強制循環式恒温乾燥器を使用することが望ましい。また、器内の気流により試料が飛散することがある。さらに、一回の測定試料数が多いと、放冷時間が長くなるため注意が必要である。

(2) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

116 試験室が参加し 105 試験室が蒸留法、5 試験室がホルムアルデヒド法を用いた。報告された分析結果の Median は 14.37 % (質量分率)，NIQR は 0.23 % (質量分率)，平均値は 14.34 % (質量分率)であった。蒸留法のうち、91 試験室が試料を直接蒸留フラスコへ採取する方法、14 試験室が塩酸(1+23)で抽出した溶液を蒸留する方法であり、これらの分析結果について、分析結果の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。*z* スコアによる評価は 104 試験室が「満足」であり、6 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の 6 試験室のうち、5 試験室が蒸留法であった。

蒸留法は、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを使用すると、尿素や有機物を含む試料はこれらが分解して高値となる場合があるので、アルカリ剤の選択に注意する必要がある。また、ホルムアルデヒド法においては、りん酸による誤差を生じることから塩化アルミニウム溶液等の添加によるりん酸除去操作、ベントナイトを含む試料は pH の調整及び定量に影響することがあるので塩化アルミニウム溶液添加前に行過を行うこと、またホルムアルデヒド溶液を添加する前の pH 調整操作等の個々の分析操作を正確に行うことに注意が必要である。

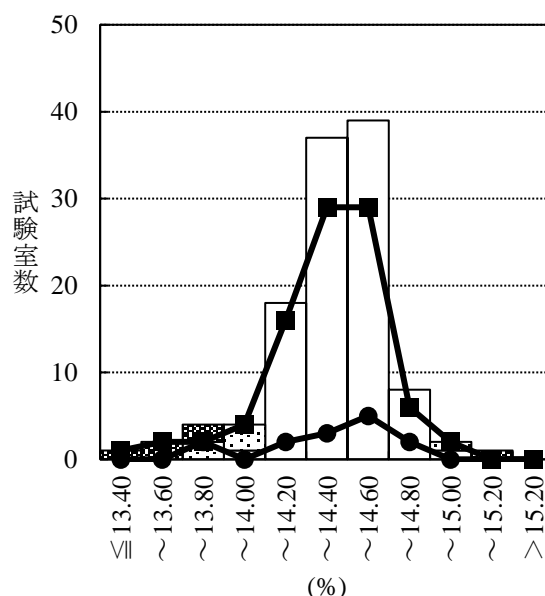


図4-2 化成肥料中のアンモニア性窒素

■ 不満足
 □ 満足
 ▨ 疑わしい
 ■ 直接蒸留法
 ● 塩酸抽出-蒸留法

(3) 化成肥料中のく溶性りん酸 (C-P₂O₅)

116 試験室が参加し、112 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 9.49 % (質量分率)、NIQR は 0.11 % (質量分率)、平均値は 9.38 % (質量分率) であった。96 試験室は「満足」であり、15 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、13 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

く溶性りん酸の測定時には、試料液を硝酸で十分に煮沸すること、試料液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし、発色後は 30～120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

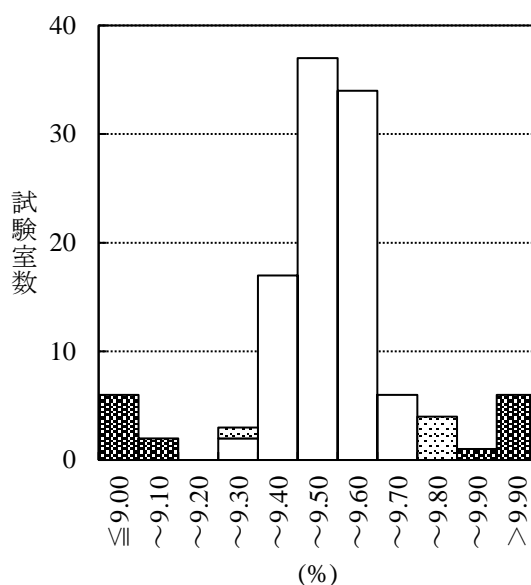


図4-3 化成肥料中のく溶性りん酸

■不満足 □疑わしい □満足

(4) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

123 試験室が参加し、119 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 6.38 % (質量分率)、NIQR は 0.16 % (質量分率)、平均値は 6.30 % (質量分率) であった。101 試験室は「満足」であり、14 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、12 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

水溶性りん酸の測定時には、試料液を硝酸で十分に煮沸すること、試料液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし、発色後は 30～120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

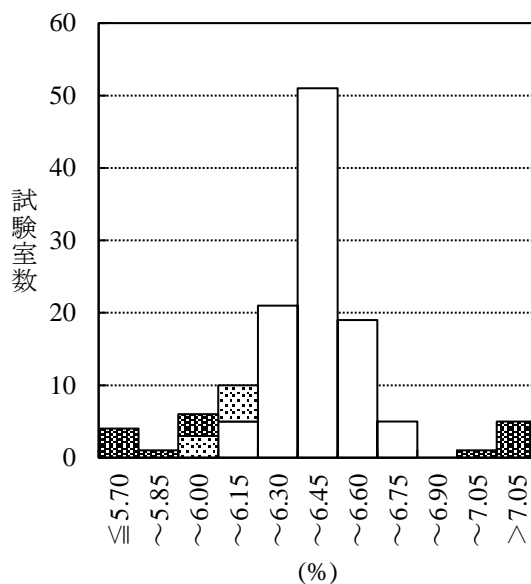


図4-4 化成肥料中の水溶性りん酸

■不満足 □疑わしい □満足

(5) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

122 試験室が参加し、98 試験室がフレイム原子吸光法、25 試験室がフレイム光度法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。フレイム原子吸光法の分析結果とフレイム光度法の分析結果について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。報告された分析結果の Median は 12.68 % (質量分率)、NIQR は 0.20 % (質量分率)、平均値は 12.59 % (質量分率) であった。92 試験室が「満足」であり、18 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、12 試験室がフレイム原子吸光法、3 試験室がフレイム光度法、3 試験室が ICP-OES 法であった。

フレイム光度法及びフレイム原子吸光法で測定する際は検量線の直線性に留意し、調製した標準液についても、時間の経過とともに濃度変化が生じることがあるので定期的に調製する必要がある。また、定量には試料溶液の噴霧効率が影響するため、測定時には試料液及び標準液の温度、酸組成及び酸濃度を同一とすることが望ましい。

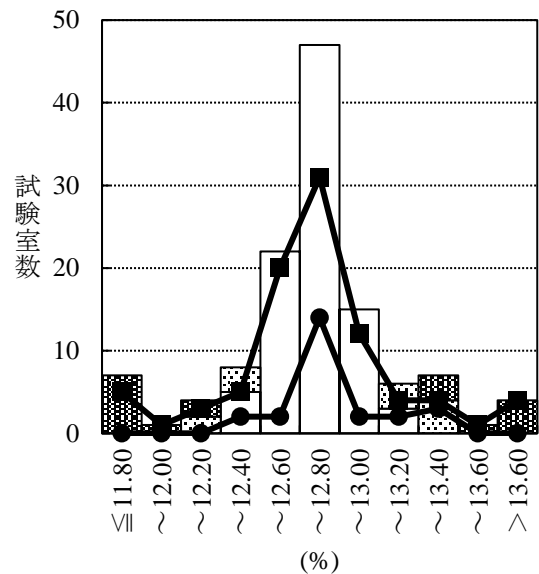


図4-5 化成肥料中の水溶性加里

■ 不満足
 □ 疑わしい
 □ 満足
 —■— フレイム原子吸光法
 —●— フレイム光度法

(6) 化成肥料中のく溶性苦土 (C-MgO)

117 試験室が参加し、107 試験室がフレイム原子吸光法、8 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 2.90 % (質量分率)、NIQR は 0.08 % (質量分率)、平均値は 2.88 % (質量分率) であった。103 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」のうち、4 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

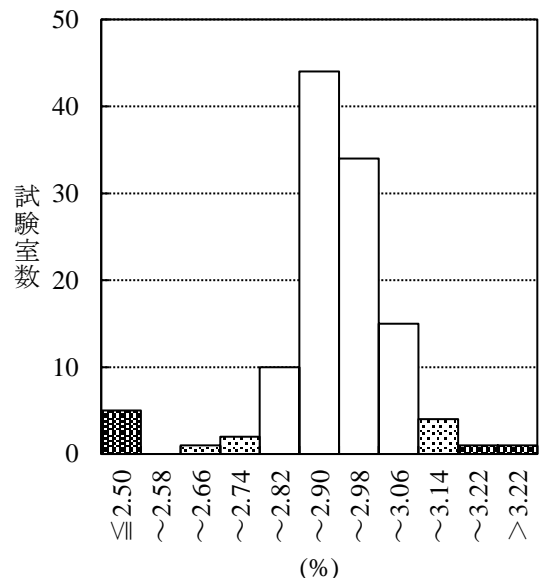


図6 化成肥料中のく溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(7) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃)

95 試験室が参加し, 81 試験室がアゾメチン H 法, 14 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析結果の Median は 0.369% (質量分率), NIQR は 0.012% (質量分率), 平均値は 0.362% (質量分率) であった. 79 試験室が「満足」であり, 7 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 5 試験室がアゾメチン H 法, 2 試験室が ICP-OES 法であった.

また, アゾメチン H 法で試験した試験室のうち 16 試験室は吸光度補正の手順を実施し, 65 試験室は吸光度補正の手順を実施しなかったが, 吸光度補正の有無について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ, 有意水準 5% で有意な差は認められなかった. 今回の試料については無機肥料であるため, 補正の有無の影響は現れなかったと考えられた.

水溶性ほう素の抽出操作における煮沸では, 固結が生じないように一定時間毎に振り混ぜ操作をすることが望まれる. また, アゾメチン H 法で測定する際には, 添加するアゾメチン H 溶液はそれ自体が着色しており, 添加量のばらつきが分析値のばらつきに繋がりがやすいため, 一定の添加量となるように留意する必要がある.

(8) 化成肥料中のひ素 (As)

35 試験室が参加し, 15 試験室が水素化物発生原子吸光法, 12 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 2 試験室が ICP-MS 法を用いた. 報告された分析結果の Median は 7.05 mg/kg, NIQR は 0.54 mg/kg, 平均値は 7.15 mg/kg であった. 29 試験室が「満足」であり, 6 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 2 試験室が水素化物発生原子吸光法, 1 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 2 試験室が ICP-MS 法であった. 水素化物発生原子吸光法の分析結果及びジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の分析結果について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ, それぞれの平均値に有意水準 5% で有意な差は認められなかった.

硫酸-硝酸-過塩素酸を用いて酸分解する場合は, 加熱温度が 300 °C 以上であることを温度計等を用いて確認し, 300 °C 以上での加熱を 2~3 時間行う必要がある. また, その後の希塩酸で煮沸溶解させる操作は 10 分程度行う必要がある.

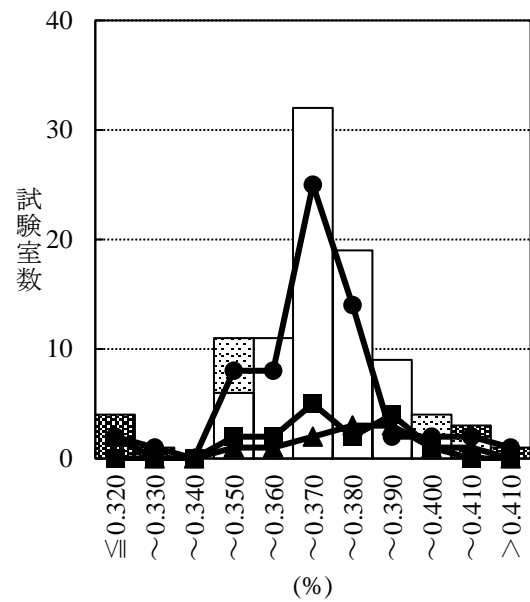


図7 化成肥料中の水溶性ほう素

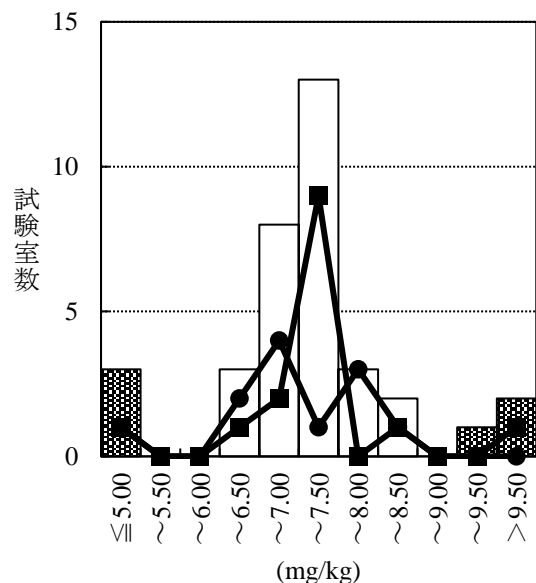
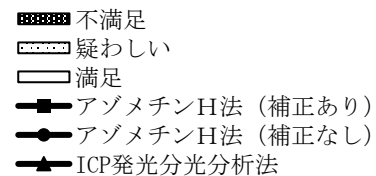
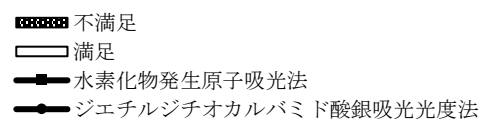


図4-8 化成肥料中のひ素



(9) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

58 試験室が参加し、38 試験室がふっ化カリウム法、19 試験室が過塩素酸法を用いた。報告された分析結果の Median は 35.00% (質量分率)、NIQR は 0.46% (質量分率)、平均値は 34.88% (質量分率) であった。48 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、3 試験室がふっ化カリウム法、5 試験室が過塩素酸法であった。ふっ化カリウム法の分析結果及び過塩素酸法の分析結果について、分析結果の平均値の差による検定(t検定)を行ったところ、有意水準5%で有意な差は認められなかった。

ふっ化カリウム法で低値となった試験室は、結晶をろ過する際の結晶の流出に注意し、ろ紙くず液を使用する等の対策をし、十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄すると良い。

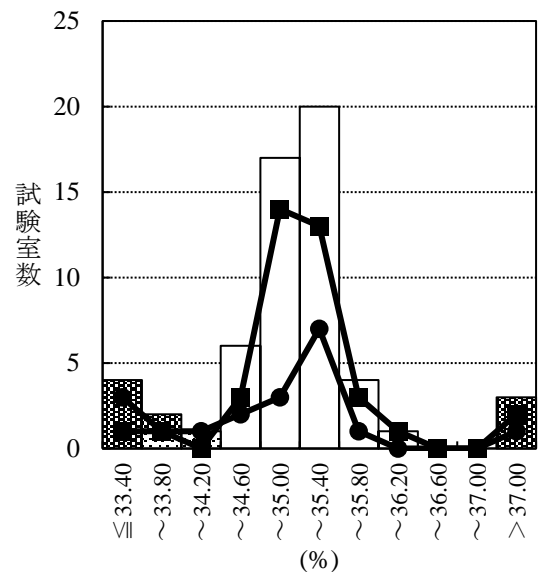


図4-9 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸

不満足
 疑わしい
 満足
 ふっ化カリウム法
 過塩素酸法

(10) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

70 試験室が参加し、9 試験室が EDTA 法、57 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。報告された分析結果の Median は 50.27% (質量分率)、NIQR は 0.95% (質量分率)、平均値は 50.07% (質量分率) であった。58 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価だった 8 試験室は全てフレイム原子吸光法であった。EDTA 法の分析結果及びフレイム原子吸光法の分析結果について平均値の差による検定(t検定)を行ったところ、有意水準5%で有意差は認められなかった。

アルカリ分の分析結果の報告に際して、可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析結果について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 62 試験室から報告があり、57 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が EDTA 法を用いた。

可溶性石灰について報告された分析結果の Median は 40.82% (質量分率)、NIQR は 1.10% (質量分率)、平均値は 40.67% (質量分率) であった。55 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価だった 5 試験室は全てフレイム原子吸光法であった。

可溶性苦土について報告された分析結果の Median は 6.80% (質量分率)、NIQR は 0.12% (質量分率)、平均値は 6.76% (質量分率) であった。47 試験室は「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、9 試験室がフレイム原子吸光法、

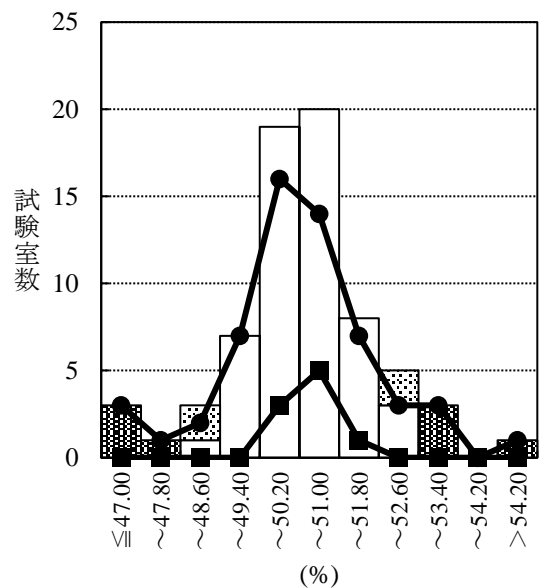


図4-10 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分

不満足
 疑わしい
 満足
 エチレンジアミン四酢酸塩法
 フレイム原子吸光法

1 試験室が ICP-OES 法であった。

今回、アルカリ分を可溶性石灰と可溶性苦土から算出した試験室で不満足となった試験室について、アルカリ分を可溶性石灰と可溶性苦土の分析結果を用いて算出する方法は、同一の抽出溶液を用いることから抽出操作に不備があった場合は各々の z スコアの正負の傾向が一致する可能性が高い。z スコアの正負の傾向が一致せず、可溶性石灰または可溶性苦土のいずれか一方が不満足であった場合は、各々の成分における標準液の調製及び原子吸光光度計での測定操作に不備がある可能性が高い。

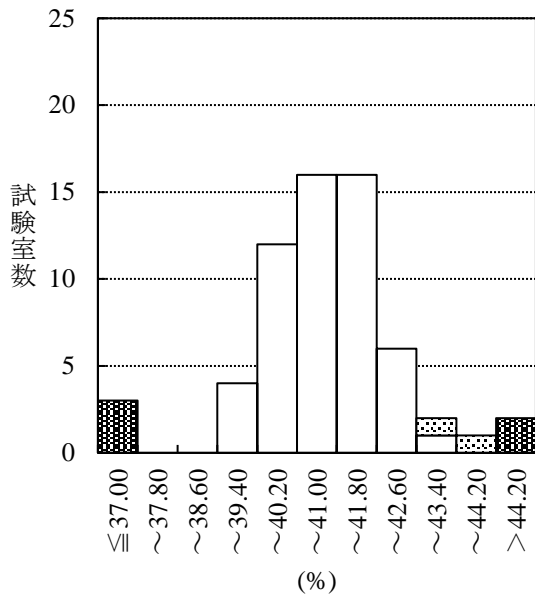


図4-11 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

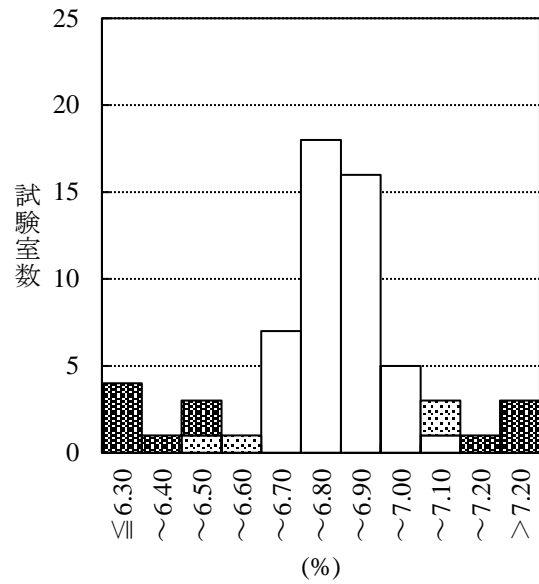


図4-12 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(11) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

73 試験室が参加し、65 試験室がフレイム原子吸光法、6 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 6.74 % (質量分率)、NIQR は 0.20 % (質量分率)、平均値は 6.52 % (質量分率)であった。59 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、9 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

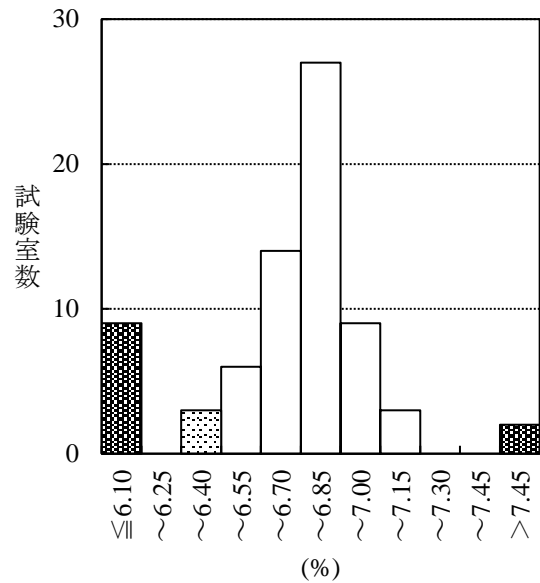


図4-13 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のチタン(Ti)

14 試験室が参加し、4 試験室が ICP-OES 法 (肥料等試験法 5.11.a)、7 試験室が ICP-OES 法 (肥料等試験法 5.11.b) を用いた。報告された分析結果の Median は 0.308 %、NIQR は 0.051 %、平均値は 0.309 %であった。報告のあった 14 試験室全てが「満足」であった。

硫酸-硝酸-過塩素酸 (肥料等試験法 5.11.a) を用いた酸分解で突沸する場合は硫酸水素アンモニウムを用いた分解 (肥料等試験法 5.11.b) を行うことで分析結果のばらつきを低減することができる。

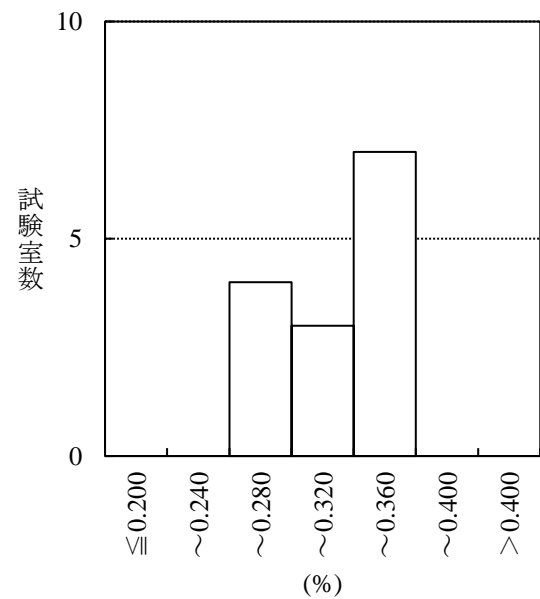


図4-14 鉍さいけい酸質肥料中のチタン

□ 満足

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のクロム(Cr)

24 試験室が参加し、21 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。報告された分析結果の Median は 56.11 mg/kg, NIQR は 6.47 mg/kg, 平均値は 55.24 mg/kg であった。19 試験室が「満足」であり、2 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室がフレイム原子吸光法であった。

鉍さいけい酸質肥料を硫酸－硝酸－過塩素酸を用いて酸分解する場合は、突沸を防止するために硫酸アンモニウムを突沸防止剤として用いる必要がある。

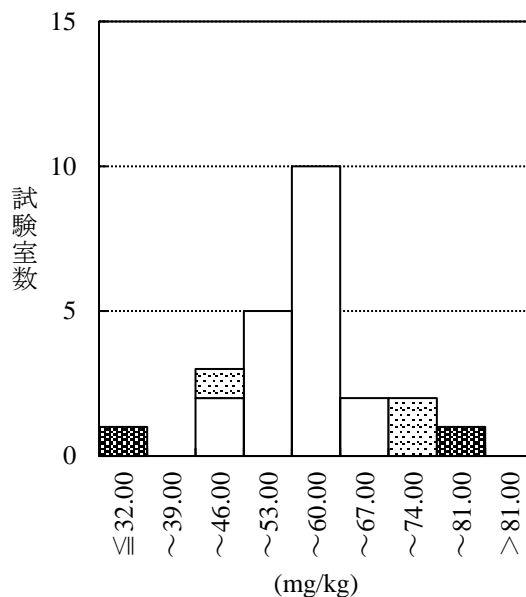


図4-15 鉍さいけい酸質肥料中のクロム

■ 不満足 □ 疑わしい ▨ 満足

5) 分析法の比較

8 試験室以上が採用した分析法ごとの Median, Median の信頼区間等について表 8 に示す。いずれの成分においても、分析法間による Median 及びその 95% 信頼区間に大きな差はなかった。

表8 各分析方法の統計解析結果(|z|≧3(不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試 験室数	分析方法 採用試験 室数内訳	z ≧3を 除く試験 室数	Mean	Median	Medianの		NIQR	RSD ^{b)} (%)
							95%信頼区間	(%, mg/kg) ^{c)}		
化成肥料										
水分 ^{d)}	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正あり)	81	81	77	0.897	0.876	0.824	~ 0.928	0.23	25.9
乾燥減量 ^{d)}	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正なし)	34	34	33	1.82	1.84	1.72	~ 1.96	0.33	18.1
アンモニウム性窒素	蒸留法(試料を直接蒸留フラスコへ採取する 方法)	116	91	87	14.36	14.37	14.32	~ 14.42	0.21	1.5
	蒸留法(塩酸(1+23)で抽出し、抽出液を蒸 留する方法)		14	13	14.40	14.47	14.36	~ 14.58	0.19	1.3
＜溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法	116	112	99	9.48	9.48	9.46	~ 9.50	0.09	0.9
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法	123	119	107	6.34	6.38	6.35	~ 6.41	0.13	2.1
水溶性加里	フレーム原子吸光法	122	90	78	12.70	12.68	12.63	~ 12.72	0.18	1.4
	フレーム光度法		25	22	12.70	12.69	12.66	~ 12.72	0.06	0.5
＜溶性苦土	フレーム原子吸光法	117	107	103	2.91	2.90	2.89	~ 2.91	0.07	2.4
	アゾメチンH法(補正あり)		16	16	0.370	0.368	0.360	~ 0.375	0.015	4.0
水溶性ほう素	アゾメチンH法(補正なし)	95	65	60	0.367	0.368	0.366	~ 0.370	0.008	2.3
	ICP発光分光分析法		14	12	0.375	0.376	0.368	~ 0.384	0.015	3.9
ひ素	水素化物発生原子吸光法		15	13	7.17	7.18	7.03	~ 7.33	0.27	3.7
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法	35	12	11	7.04	6.71	6.25	~ 7.17	0.77	11.5
鉱さいいけい酸質肥料										
可溶性けい酸	ふっ化カリウム法	58	38	35	34.98	35.00	34.90	~ 35.10	0.30	0.8
	過塩素酸法		19	14	34.97	35.10	34.86	~ 35.33	0.44	1.2
アルカリ分	エチレンジアミン四酢酸塩法	70	9	9	50.41	50.43	50.27	~ 50.59	0.24	0.5
	フレーム原子吸光法		57	49	50.20	50.11	49.88	~ 50.34	0.79	1.6
可溶性石灰	フレーム原子吸光法	62	57	52	40.83	40.72	40.45	~ 40.99	0.96	2.3
可溶性苦土	フレーム原子吸光法	62	57	48	6.80	6.80	6.77	~ 6.82	0.10	1.4
＜溶性苦土	フレーム原子吸光法	73	65	56	6.73	6.76	6.72	~ 6.79	0.13	2.0
クロム	フレーム原子吸光法(熔融物、鉱さい等を主 体とする肥料)	24	21	20	55.52	56.11	53.72	~ 58.50	5.35	9.5

a) ひ素及びクロムはmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) RSD^{rob)}はNIQR/Medianを%表示したもの(ロバスト法による相対標準偏差)

c) 水分として報告された結果のうち、揮発物補正を行った結果

d) 水分として報告された結果のうち、揮発物補正を行っていない結果

6) 肥料等試験法に係るアンケート調査

「肥料等試験法」が肥料の公定規格への適合を判断するための試験法として定められたことから、参加試験室に対して肥料等試験法についてアンケートを行った。項目については、掲載されている分析法において改良してほしい分析操作、今後の肥料等試験法の改正にあたり追加してほしい分析法の要望等を伺った。各試験室より挙げられた内容については以下のとおりであった。

〈アンケート概要〉

(1) 改良要望のあった分析操作

- 可溶性りん酸分析法における抽出操作の短縮・簡易化
- 抽出機器について、水平往復振り混ぜ機を追加
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法でりん酸を測定する際、着色を活性炭で除去できない場合の着色除去操作の追加
- アゾメチンH法でほう素を測定する際の発色時間・操作について、2時間で十分かどうか、また短縮可能かの確認
- 石灰全量の分析法について、試料中に石こうを含有すると低値となる場合があるため、その改良（試料5g採取では分解不十分の可能性はある）
- ひ素の分析法における前処理操作について、硫酸アンモニアや硫酸加里などの硫酸塩肥料では、塩酸煮沸による前処理方法の追加検討
- りん酸水素二アンモニア（DAP）の水分分析法について、揮発物補正方法として窒素全量分析による補正の他にアンモニア性窒素の分析結果により補正する方法の追加検討
- 水分分析法について、揮発物補正を行わなくても良い温度等の条件の検討
- 有害成分の分析法において、他成分への適用範囲拡大（例：カドミウム、鉛分析のICP発光分光分析法を他成分へ適用可能とする、水銀の前処理方法の違いなど）
- 7.5.a ジシアンジアミドの抽出・測定操作に、6.1.b ジシアンジアミド性窒素の抽出・操作方法を適用可能とするための検討
- 5.12.a 亜硫酸の適用範囲にCSL（とうもろこし浸漬液肥料）を追加
- 「灰化-王水分解」での前処理操作をナトリウム分析へ適用可能とするための検討

(2) 追加要望のあった分析法

- 肥料分析法に記載されていた分析法の追加
ほう素分析法としてクルクミン法、石灰・苦土分析法としてEDTA法、石灰分析法としてシュウ酸アンモニウム法、アンモニア性窒素分析法として通気法、チタン分析法として過酸化水素法及び原子吸光法、けい酸全量分析法、マンガン全量分析法、ほう素全量分析法、モリブデン全量分析法、鉄全量分析法、遊離りん酸分析法が挙げられた。
- 上記以外での追加
ICP-OESを用いた分析法について分析可能な成分の拡大（例：ひ素の水素化物発生ICP-OES法）、アンモニア性窒素及び硝酸性窒素のイオンクロマトグラフを用いた分析法の追加、スルファミン酸及び亜硝酸のイオンクロマトグラフを用いた分析法の検討、可溶性硫黄分析法について、イオンクロマトグラフを用いた分析法以外の分析法の追加、可溶性の鉄・銅・亜鉛およびモリブデンの分析

法の追加などが挙げられた。

(3) その他の要望

- ジシアンジアミドを含有する肥料について、蒸留法で A-N を測定可能かどうかの記載の追加（アルカリ剤として酸化マグネシウムを使用すれば可など）。
- 窒素全量の分析法である燃焼法について、He の代替ガスとして Ar を使用可能かどうかの記載を追加。
- 分析の基本的な部分に関する分析研修の実施。
- ほう素の分析法であるアゾメチン H 法で使用する調製試薬の期限の肥料等試験法への記載の追加。
- 水分の分析法について、揮発物を補正するための補正式や事例等の肥料等試験法への記載の追加
- 肥料等試験法改正時の関係各所への周知。
- 肥料等試験法の試験法分類（Type A など）に関する説明。
- 可溶性けい酸の分析法であるふっ化カリウム法について、沈殿後のろ過操作時に「十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄する」旨の肥料等試験法への記載の追加

6. まとめ

2022 年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料 8 成分に 132 試験室、鉍さいけい酸質肥料 5 成分に 76 試験室が参加した。

成分ごとの分析結果をロバスト法による z スコアを用いて評価したところ、「満足 ($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は 60 %～100 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 0 %～25 % であった。複数の試験法による報告で、8 試験室以上が採用した方法間について、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定 (t -検定)を行ったところ、水分について揮発物補正を実施した分析結果と実施していない分析結果で有意水準 5 % で有意な差が認められた。それ以外の成分においては 2 方法間で有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。

昨年に引き続き各参加試験室から肥料等試験法についての意見・要望等を伺ったところ、分析操作の改良や分析法の追加等の要望が多く挙げられ、今後の肥料等試験法改正にあたって十分留意すべき事項であると考えられた。

また、分析を行う上で管理試料を用いた測定値の妥当性確認が重要となるが、肥料の成分は多岐にわたるため、FAMIC で調製している肥料認証標準物質により全ての成分を網羅することは困難な状況である。そのため、今回使用した共同試験用試料の残量を分析実施時の内部品質管理試料として活用することが望ましい。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、日東エフシー株式会社千葉工場及び株式会社テツゲン室蘭支店には試料の準備、調製及び均質性確認試験等で多大なご協力を賜りました。関係者各位に深く謝意を表します。

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) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043 : 2011, 「適合性評価—技能試験に対する一般要求事項」)
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) 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 (2021)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2021.pdf>
- 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)

Proficiency Test in Fiscal Year 2022

YAMANISHI Masayuki¹, YOSHIMOTO Masayuki², TAMURA Chiaki³, AMANO Tadao⁴,
IWAMOTO Naoki⁵, MATSUO Shingo⁶, AKIMOTO Satono⁷ and SHIRAI Yuji⁸

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁷ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2022, using compound fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”. Moisture (Mois), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), water-soluble boron (W-B₂O₃) and arsenic (As) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), Titanium(Ti) and chromium(Cr) were analyzed using silicate slag fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 132 participants which received a compound fertilizer sample, 35-123 results were returned for each analytical component. From the 76 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 14-73 results were returned for each analytical component.

Statistical analysis of results was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of z scores between -2 and +2 to that of all scores were 60 %-100 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, compound fertilizer, silicate slag fertilizer, ISO/IEC 17043, z score

(Research Report of Fertilizer, 16, 49-73, 2023)