

## 7 2011年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた

### 肥料の共同試験成績の解析

惠智正宏<sup>1</sup>, 渡部絵里菜<sup>2</sup>, 小西範英<sup>3</sup>, 阿部 進<sup>4</sup>,  
福中理絵<sup>5</sup>, 八木啓二<sup>6</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 上沢正志<sup>7</sup>

キーワード 外部精度管理, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025,  
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, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>1)</sup>の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保についての考え方が重視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっており, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努めている.

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, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質<sup>2)</sup>による内部精度管理が日常的になりつつある. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) においても立入検査で収去した肥料の主成分及び有害成分の調査分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められる.

これまで外部精度管理としての共通試料による肥料の共同試験は, 全国 6 か所の肥料品質保全協議会が個々に試料調製及び解析を行ってきた. しかし, 試験成績数が増加することで解析精度の向上が図れることから, 2006年度より肥料品質保全協議会等の試験所を中心に全国共通の試料を用いた共同試験を実施している. 均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)<sup>3)</sup>を参考に解析しており, 2011年度は化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し, 共同試験を実施したのでその結果を報告する.

<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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

<sup>4</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 (現) 仙台センター

<sup>5</sup> 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

<sup>6</sup> 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

<sup>7</sup> 財団法人日本肥糧検定協会

## 2. 材料及び方法

### 1) 共同試験用試料調製

化成肥料は、粉碎して目開き 500  $\mu\text{m}$  の網ふるいを全通させ、品質の安定を図るため約 3 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。次に、試料を表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻す操作を 7 回繰返した。それを 1~9 の各区分から一定量ずつ採取してよく混合したものを、ポリエチレン製袋で密封して 1 袋当たり約 200 g 入りの試料約 280 個を調製し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  $\mu\text{m}$  の網ふるいを全通させたのち、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。次に、試料を表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻す操作を 7 回繰返した。それを 1~9 の各区分から一定量ずつ採取して、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封して 1 袋当たり約 180 g 入りの試料 170 個を調製し配付時まで常温保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	4	1	2	1	1	2	4
区分番号	5	3	3	4	2	5	6
	6	4	5	7	3	7	8
	9	8	7	9	6	8	9

### 2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>の均質性試験に従い、2.1) で調製した共同試験用試料から 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く溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) 及び水溶性苦土 (W-MgO)、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 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

### 3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験所に送付した。2011 年度、化成肥料は 144 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 80 試験室が参加した。

## 3. 共同試験成績の試験項目及び試験方法

### 1) 試験項目

化成肥料については、水分 (Mois)、アンモニア性窒素 (A-N)、可溶性りん酸 (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、く溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O)、水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)、く溶性苦土 (C-MgO)、水溶性苦土 (W-MgO)、ひ素全量 (T-As) 及びカドミウム全量 (T-Cd) の 10 項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸 (S-SiO<sub>2</sub>)、アルカリ分 (AL) 及びく溶性苦土 (C-MgO) の 3 項目を試験項目とした。

### 2) 試験方法

肥料分析法(1992年版)<sup>5)</sup>を次のとおり例示した。なお、その他の試験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。

- (1) Mois は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).C により定量。但し、揮発物の補正は行わない。
- (2) A-N は、肥料分析法 4.1.2.1(蒸留法).C.1)により試料液を調製、同項.D により定量。
- (3) S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、肥料分析法 4.2.1.C.c.1)により試料液を調製、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.b により定量。
- (4) W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、肥料分析法 4.2.1.C.b により試料液を調製、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.a により定量。
- (5) C-K<sub>2</sub>O は、肥料分析法 4.2.1.C.d.により試料液を調製、4.3.3(フレイム光度法または原子吸光測光法).E により定量。
- (6) W-K<sub>2</sub>O は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2)により試料液を調製、4.3.3(フレイム光度法または原子吸光測光法).E により定量。
- (7) C-MgO は、肥料分析法 4.2.1.C.d により試料液を調製、4.6.1(EDTA法).D.b により定量。又は、同様の方法で試料液を調製、4.6.2(原子吸光測光法).E により定量。なお、当該肥料はマンガンを含有していない。
- (8) W-MgO は、肥料分析法 4.6.1.C.b により試料液を調製、4.6.2(原子吸光測光法).E により定量。
- (9) T-As は、肥料分析法 5.24.1(ジエチルジチオカルバミン酸銀法).D.a.1)により試料液を調製、同項Eにより定量。又は、同様の方法で試料液を調製、5.24.2(原子吸光測光法(水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置)).E により定量。
- (10) T-Cd は、肥料分析法 5.6.1(原子吸光測光法).D.a.1) (王水分解)により試料液を調製、同項 E.a により定量。但し、定量の際の標準液にはカルシウム液を添加しないものとし、直接噴霧する場合は D<sub>2</sub>ランプ等で BG 補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製、5.19.1.E(溶媒抽出)により定量。
- (11) S-SiO<sub>2</sub> は、肥料分析法 4.4.1.B.b により試料液を調製、4.4.3(フッ化カリウム法).D により定量。
- (12) AL は、肥料分析法 4.5.1.1.C.b により試料液を調製、4.5.2.2(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA 法」という)).D により定量。  
又は、同様の方法で試料液を調製、可溶性石灰(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(肥料分析法 4.6.2.E)を測定、肥料分析法 4.5.2.3(原子吸光測光法).E により算出。なお、当該肥料はマンガンを含有していない。
- (13) C-MgO は、肥料分析法 4.2.1.C.d により試料液を調製、4.6.1(EDTA法).D.b により定量。又は、同様の方法で試料液を調製、4.6.2(原子吸光測光法).E により定量。なお、当該肥料はマンガンを含有していない。

#### 4. 統計解析方法及び試験成績の評価方法

##### 1) 報告された試験成績の評価

###### (1) ロバスト法によるzスコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。次に、上四分位数及び下四分位数を求め、(a)式により四分位範囲(IQR)を算出した。

$$\text{IQR} = \text{下四分位数} - \text{上四分位数} \quad \dots (a)$$

標準化された四分位範囲(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。

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

$z$  スコア( $z$ )を(c)式により算出した。 $z$  スコアは、各試験室の試験成績( $x_i$ )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 Guide 43-1 (JIS Q 0043-1)<sup>3)</sup>を用い、各試験室の試験成績の $z$ 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

## 2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績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 の不確かさ( $U_{95\%}$ )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(SD)。
- (7) 標準化された四分位範囲(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQRはSDと一致する。
- (8) Horwitz 修正式<sup>6~8)</sup>((e)~(g)式)より、平均的な室間再現標準偏差(Horwitz' SD: HSD)を算出した。なお、Cは各成分の含有量の割合で1%の場合は0.01という値になる。

$$\text{HSD} = 0.01 \times C^{0.5} \quad (0.138 < C) \quad \dots (e)$$

$$\text{HSD} = 0.02 \times C^{0.8495} \quad (1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138) \quad \dots (f)$$

$$\text{HSD} = 0.22 \times C \quad (C < 1.2 \times 10^{-7}) \quad \dots (g)$$

(9)  $RSD_{rob}$  は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、(h)式により算出した。

$$RSD_{rob} = NIQR / \text{Median} \quad \dots (h)$$

(10)  $HorRat_{rob}$  は、ロバスト法から求めた  $HorRat$  値の表現であり、(i)式により算出した。 $HorRat$  値は、共同試験で得られた室間再現相対標準偏差が、過去の実験に基づく室間再現相対標準偏差の予測値に比べてどの程度かを確認する指標である。AOAC のガイドラインでは、 $0.5 \leq HorRat \text{ 値} \leq 2$  を許容範囲としている。

$$HorRat_{rob} = NIQR / HSD \quad \dots (i)$$

## 5. 結果及び考察

### 1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し 2 回×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 2 に示した。いずれの試料においても、F 値が  $F(9,10;0.05)$  を下回ったことから、有意水準 5 % において試料間に有意な差は認められなかった<sup>4)</sup>。また、試料間の相対標準偏差は 0.5%~1.5 % であり、全ての種類の分析用試料は均質であることを確認した。

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	Mean <sup>1)</sup> (%)	SD <sup>2)</sup> (%)	RSD <sup>3)</sup> (%)	F値 <sup>4)5)</sup>
化成肥料	C-K <sub>2</sub> O	10.33	0.05	0.5	1.95
	W-MgO	2.03	0.01	0.5	0.71
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	3.00	0.05	1.5	2.17

- 1) 10試料2点併行分析の総平均定量値
- 2) 試料間の標準偏差
- 3) 試料間の相対標準偏差
- 4) 一元分散分析値により算出された分散比
- 5)  $F(9,10;0.05) : 3.02$

### 2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)の試験室数及びzスコアで評価された各試験室数及びその割合を表3に示した。各成分の試験成績で「満足」との評価を受けた試験室の割合は、いずれの成分も 80 % 以上であり、その中で化成肥料中のT-Asが 94 % と最も高く、化成肥料中のW-MgO並びに鉍さいけい酸質肥料中のAL(S-MgO)が 80 % と最も低い割合を示した。一方、「不満足」と評価を受けた試験室は、化成肥料ではW-MgOの 14 %、鉍さいけい酸質肥料中ではS-MgOの 15 % が最も「不満足」が多い結果となった。

4.2) (3)~(10)で求めた統計量を表4に示した。大部分の成分で全体のMeanは、Medianとほぼ一致しており、外れ値の影響を受けていなかった。しかしながら、全体の標準偏差SDは、ロバスト法によって得られたNIQRに比較して大きな値を示し、外れ値の影響を受けていた。このことから、NIQRを標準偏差とみなしてMedianとの関係を図1に示し、Horwitz修正式から得られたHSD、 $HSD \times 0.5$ 及び $HSD \times 2$ を同図に表示した。

2006～2011 年度に実施した試験項目の Median, NIQR,  $RSD_{rob}$  及び  $HorRat_{rob}$  等について, 化成肥料は表 5-1 に, 鉍さいけい酸質肥料は表 5-2 に示した. また, 本年度 10 試験室以上報告のあった試験方法別の Median, NIQR,  $RSD_{rob}$ ,  $HorRat_{rob}$  及び HSD を表 6 に示した.

表3 zスコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験室数	$ z  \leq 2$ <sup>1)</sup>		$2 <  z  < 3$ <sup>2)</sup>		$3 \leq  z $ <sup>3)</sup>	
		試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)
(化成肥料)							
Mois	137	127	92	5	4	5	4
A-N	138	123	89	7	5	8	6
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	114	102	90	5	4	7	6
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	133	118	88	9	7	6	5
C-K <sub>2</sub> O	122	106	87	5	4	11	9
W-K <sub>2</sub> O	132	110	83	6	5	16	12
C-MgO	128	107	84	9	7	12	9
W-MgO	119	95	80	7	6	17	14
T-As	52	49	94	2	4	1	2
T-Cd	74	60	81	6	8	8	11
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO <sub>2</sub>	59	52	88	3	5	4	7
AL	76	64	84	6	8	6	8
S-CaO	55	47	86	4	7	4	7
S-MgO	55	44	80	3	5	8	15
C-MgO	78	66	85	4	5	8	10

1) 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 (%)

2) 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 (%)

3) 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 (%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>9)</sup>	Median <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	U <sub>95%</sub> <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	SD <sup>4)</sup> (%,mg/kg)	NIQR <sup>5)</sup> (%,mg/kg)	HSD <sup>6)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>7)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>8)</sup>
(化成肥料)								
Mois	1.03	1.00	0.02	0.16	0.12	0.04	12.0	3.00
A-N	13.49	13.49	0.03	0.42	0.18	0.36	1.3	0.49
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17.43	17.44	0.04	0.33	0.22	0.45	1.3	0.48
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.50	14.51	0.03	0.28	0.19	0.39	1.3	0.49
C-K <sub>2</sub> O	10.49	10.41	0.04	0.47	0.23	0.29	2.2	0.79
W-K <sub>2</sub> O	10.15	10.17	0.03	0.36	0.17	0.29	1.7	0.59
C-MgO	2.47	2.48	0.01	0.20	0.07	0.09	2.8	0.81
W-MgO	1.89	1.94	0.02	0.23	0.09	0.07	4.6	1.28
T-As	4.75	4.74	0.17	0.72	0.61	0.60	12.9	1.02
T-Cd	2.03	2.03	0.02	0.18	0.09	0.29	4.4	0.31
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO <sub>2</sub>	30.79	30.69	0.20	0.99	0.75	0.55	2.4	1.35
AL	49.47	49.48	0.16	1.40	0.68	0.70	1.4	0.97
S-CaO	40.83	40.78	0.21	1.95	0.81	0.64	2.0	1.27
S-MgO	6.41	6.24	0.03	0.71	0.12	0.19	1.9	0.63
C-MgO	3.35	3.36	0.05	0.54	0.23	0.11	6.9	2.06

- 1) 全体の平均値
- 2) 全体の中央値
- 3) 全体の中央値の不確かさ
- 4) 全体の標準偏差
- 5) 標準化された四分位範囲
- 6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差
- 7) ロバスト法から求めた相対標準偏差
- 8) ロバスト法から求めたHorRat値
- 9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

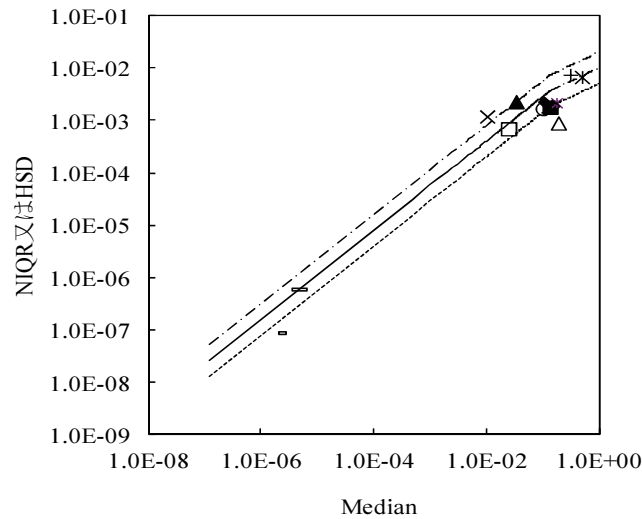


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- × Mois (化成肥料)
- A-N (化成肥料)
- × S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (化成肥料)
- ◇ C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (化成肥料)
- ◆ C-K<sub>2</sub>O (化成肥料)
- W-K<sub>2</sub>O (化成肥料)
- C-MgO (化成肥料)
- △ W-MgO (化成肥料)
- T-As (化成肥料)
- T-Cd (化成肥料)
- + S-SiO<sub>2</sub> (鉱さいけい酸質肥料)
- × AL (鉱さいけい酸質肥料)
- ▲ C-MgO (鉱さいけい酸質肥料)
- 累乗 (Horwitz修正式)
- - - 累乗 (Horwitz修正式×2)
- ..... 累乗 (Horwitz修正式×0.5)

表5-1 化成肥料における2006～2011年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	試験項目に由来するの主な原料名	参加 試験室数	Median <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>6)</sup>	NIQR <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>5)</sup> (%,mg/kg)
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	4.78	0.06
	2007		146	4.99	0.35	7.0	2.21	0.16
	2008		145	2.87	0.24	8.5	2.50	0.10
	2009		145	3.53	0.15	4.2	1.27	0.12
	2010		143	1.58	0.41	26.0	6.97	0.06
	2011		137	1.00	0.12	12.0	3.00	0.04
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	0.33	0.38
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	0.26	0.25
	2010	尿素	140	14.11	0.11	0.8	0.30	0.38
A-N	2006	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	150	11.46	0.10	0.9	0.33	0.32
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	0.47	0.19
	2008	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	147	12.56	0.16	1.2	0.45	0.34
	2009	硝酸アンモニア,硝酸アンモニア石灰肥料	144	5.56	0.07	1.3	0.43	0.17
	2010	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	128	11.53	0.18	1.6	0.56	0.32
	2011	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	138	13.49	0.18	1.3	0.49	0.36
N-N	2009	硝酸アンモニア,硝酸アンモニア石灰肥料	123	3.62	0.11	3.2	0.96	0.12
T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33	0.29
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	0.47	0.28
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	0.32	0.40
	2010	りん酸アンモニア	141	14.59	0.18	1.2	0.47	0.38
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006	過りん酸石灰,りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	0.37	0.30
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	0.62	0.19
	2011	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	114	17.44	0.22	1.3	0.53	0.42
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006	過りん酸石灰,りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	0.46	0.26
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	1.08	0.21
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	0.93	0.26
	2009	過りん酸石灰	144	4.57	0.08	1.8	0.56	0.15
	2010	りん酸アンモニア	144	11.56	0.52	4.5	1.63	0.32
	2011	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	133	14.51	0.19	1.3	0.50	0.38
C-K <sub>2</sub> O	2011	硫酸加里	122	10.41	0.23	2.2	0.79	0.29
W-K <sub>2</sub> O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	0.64	0.34
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	0.61	0.24
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	0.47	0.32
	2009	硫酸加里	145	8.35	0.13	1.5	0.52	0.24
	2010	塩化加里	142	14.72	0.17	1.2	0.44	0.38
	2011	塩化加里	132	10.17	0.17	1.7	0.59	0.29
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	0.65	0.11
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	0.80	0.15
	2010	副産苦土肥料	137	3.11	0.07	2.4	0.71	0.10
	2011	水酸化苦土肥料	128	2.48	0.07	2.8	0.81	0.09
W-MgO	2011	水酸化苦土肥料	119	1.94	0.09	4.6	1.28	0.07
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	0.83	0.02
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.28	0.02	5.6	1.16	0.01
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	0.91	0.02
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	0.58	0.01
	2010	ほう酸塩肥料	116	0.29	0.01	3.4	0.70	0.01
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	0.70	0.27
	2007		68	3.84	0.38	9.8	0.75	0.50
	2008		65	4.14	0.41	9.8	0.76	0.53
	2009		59	4.31	0.60	13.9	1.09	0.55
	2010		61	3.62	0.36	9.8	0.75	0.48
	2011		52	4.74	0.61	12.9	1.02	0.60
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	0.59	0.19
	2007		85	1.24	0.12	9.6	0.62	0.19
	2008		86	2.60	0.15	5.9	0.43	0.36
	2009		73	0.47	0.08	17.3	0.97	0.08
	2010		79	1.22	0.08	6.7	0.43	0.19
	2011		74	2.03	0.09	4.4	0.31	0.29

1) 全体の中央値

2) 標準化された四分位範囲

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

4) ロバスト法から求めたHorRat値

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

6) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%



表5-2 鉍さいけい酸質肥料における2006～2011年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	試験項目に由来するの主な原料名	参加 試験室数	Median <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>6)</sup>	NIQR <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>5)</sup> (%,mg/kg)
S-SiO <sub>2</sub>	2006		66	33.92	0.60	1.8	1.03	0.58
	2007		67	28.25	0.87	3.1	1.63	0.53
	2008		68	33.35	0.49	1.5	0.85	0.58
	2009		69	32.67	0.62	1.9	1.09	0.57
	2010		67	33.52	0.57	1.7	0.98	0.58
	2011		59	30.69	0.75	2.4	1.35	0.55
AL	2006		75	50.56	0.64	1.3	0.91	0.71
	2007		83	48.70	0.76	1.6	1.08	0.70
	2008		86	50.90	0.71	1.4	0.99	0.71
	2009		85	39.03	0.92	2.4	1.47	0.62
	2010		85	49.26	0.80	1.6	1.14	0.70
	2011		76	49.48	0.68	1.4	0.97	0.70
C-MgO	2006		78	6.18	0.13	2.0	0.67	0.19
	2007		86	3.17	0.21	6.6	1.95	0.11
	2008		89	5.80	0.14	2.4	0.79	0.18
	2009		87	2.34	0.20	8.7	2.48	0.08
	2010		88	5.42	0.11	2.1	0.67	0.17
	2011		78	3.36	0.23	6.8	2.05	0.11

1) 全体の中央値

2) 標準化された四分位範囲

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

4) ロバスト法から求めたHorRat値

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

6) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

表6 試験方法別の共同試験成績の統計量

試験項目	試験方法	報告 試験室数	Median <sup>1)</sup> (%, mg/kg) <sup>6)</sup>	NIQR <sup>2)</sup> (%, mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>5)</sup> (%, mg/kg)
(化成肥料)							
A-N	蒸留法	130	13.50	0.17	1.3	0.47	0.36
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	117	17.44	0.22	1.3	0.53	0.42
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	132	14.51	0.19	1.3	0.50	0.38
C-K <sub>2</sub> O	炎光度法	50	10.35	0.15	1.4	0.52	0.29
	原子吸光法	68	10.45	0.22	2.1	0.75	0.29
W-K <sub>2</sub> O	炎光度法	51	10.13	0.13	1.3	0.45	0.29
	原子吸光法	75	10.20	0.17	1.7	0.59	0.29
C-MgO	原子吸光法	116	2.48	0.06	2.4	0.69	0.09
W-MgO	原子吸光法	110	1.94	0.08	4.1	1.14	0.07
T-As	ジエチルカルバミン酸銀法	31	4.51	0.39	8.6	0.68	0.58
	原子吸光法	19	5.13	0.39	7.6	0.61	0.64
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	14	2.11	0.11	5.2	0.36	0.30
	原子吸光法(連続スペクトル光源補正)	26	2.02	0.07	3.5	0.24	0.29
	原子吸光法(ゼーマン分裂補正)	27	2.00	0.14	7.0	0.49	0.29
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO <sub>2</sub>	ふっ化カリウム法	46	30.69	0.76	2.5	1.37	0.55
AL	原子吸光法	56	49.48	0.62	1.3	0.88	0.70
	EDTA法	16	49.44	0.59	1.2	0.84	0.70
S-CaO	原子吸光法	55	40.78	0.79	1.9	1.24	0.64
S-MgO	原子吸光法	55	6.24	0.12	1.9	0.63	0.19
C-MgO	原子吸光法	69	3.33	0.20	6.0	1.80	0.11

1) 全体の中央値

2) 標準化された四分位範囲

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

4) ロバスト法から求めたHorRat値

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

6) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

### 3) 試験成績の傾向

同一の試験室において報告された異なる試験成績の  $z$  スコアの関係を図 2-1～2-8 に示した。具体的には、同一の共同試験用試料について同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の  $W-P_2O_5$  と  $W-K_2O$  等)、同一の共同試験用試料について異なる抽出方法で同一の成分(化成肥料中の  $S-P_2O_5$  と  $W-P_2O_5$  等)、そして同様の抽出方法及び同一の成分で異なる共同試験用試料(化成肥料及び鉱さいけい酸質肥料中の  $C-MgO$  等)である。

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同様の抽出方法又は同一の成分の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。

なお、2)及び3)を参考に「4) 成分別の試験成績の評価」で各成分別の試験成績を評価することとする。

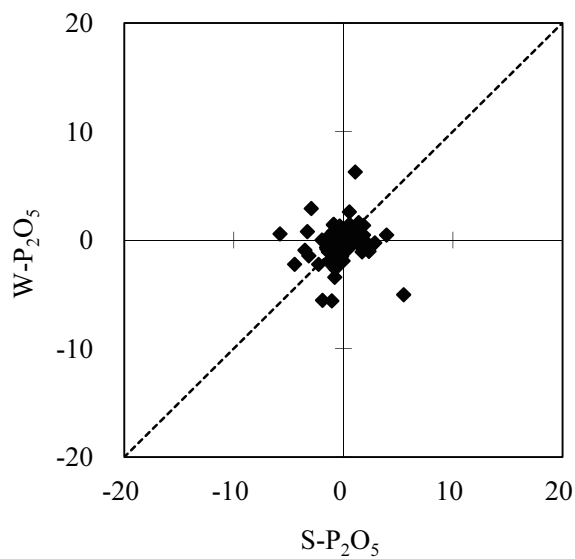


図2-1 化成肥料中の  $W-P_2O_5-S-P_2O_5$  の  $z$  スコアの関係

◆ 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)

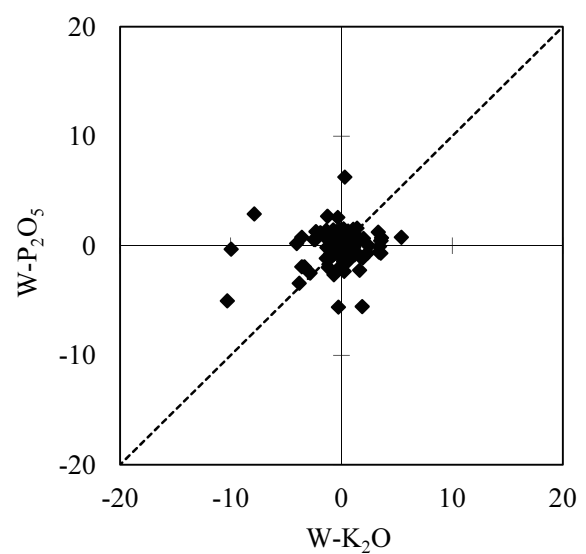


図2-2 化成肥料中の  $W-P_2O_5-W-K_2O$  の  $z$  スコアの関係

◆ 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)

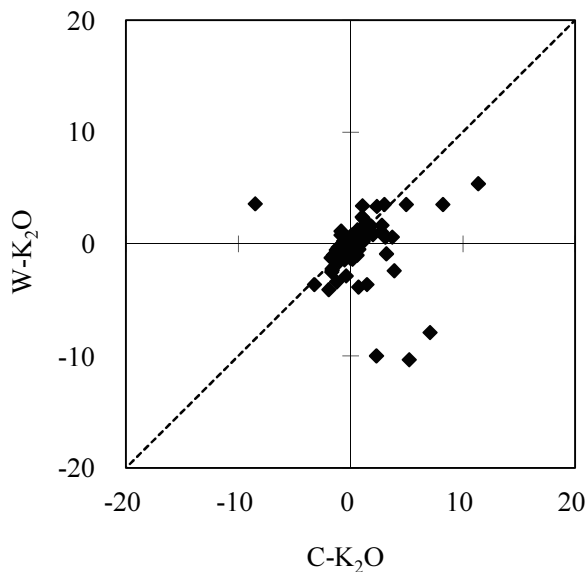


図2-3 化成肥料中の W-K<sub>2</sub>O—C-K<sub>2</sub>O の zスコアの関係

◆ 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)

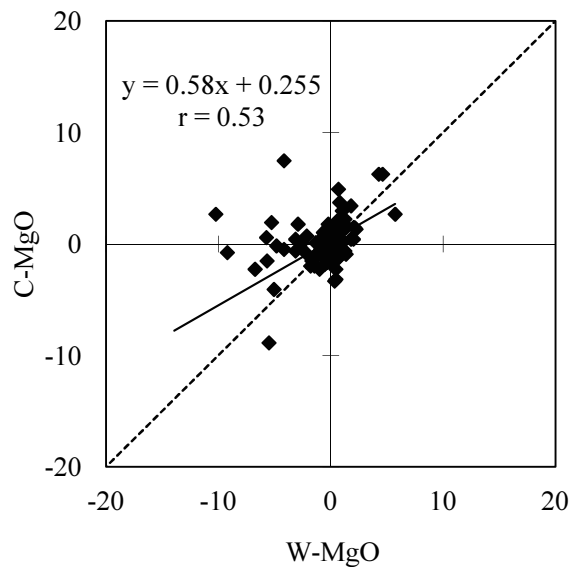


図2-4 化成肥料中の C-MgO—W-MgO のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

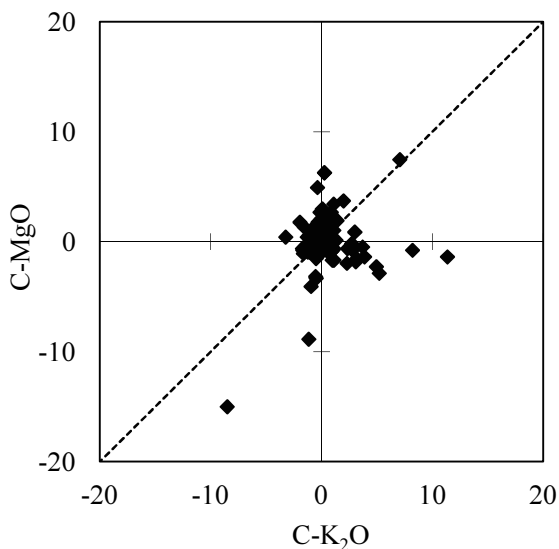


図2-5 化成肥料中の C-MgO—C-K<sub>2</sub>O の zスコアの関係

◆ 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)

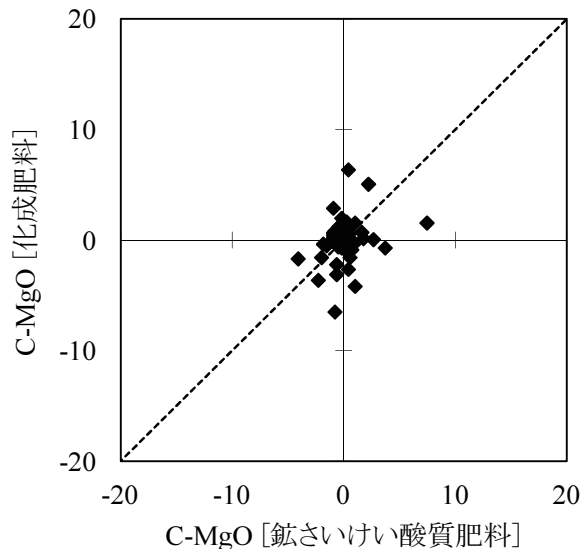


図2-6 化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料中の C-MgOの zスコアの関係

◆ 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)

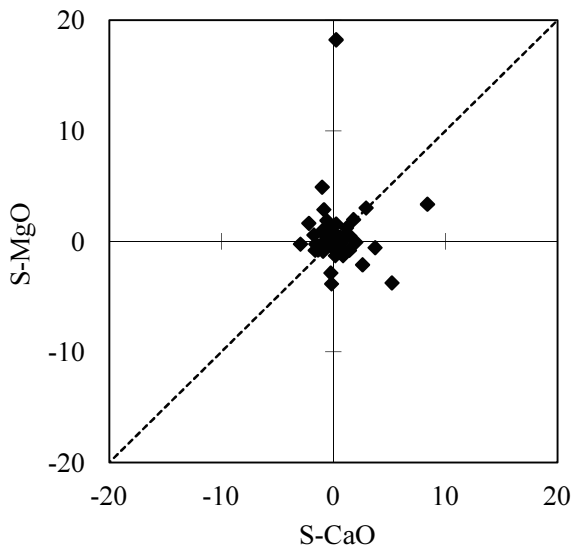


図2-7 鉍さいけい酸質肥料中の  
S-MgO-S-CaO の zスコアの関係

◆ 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)

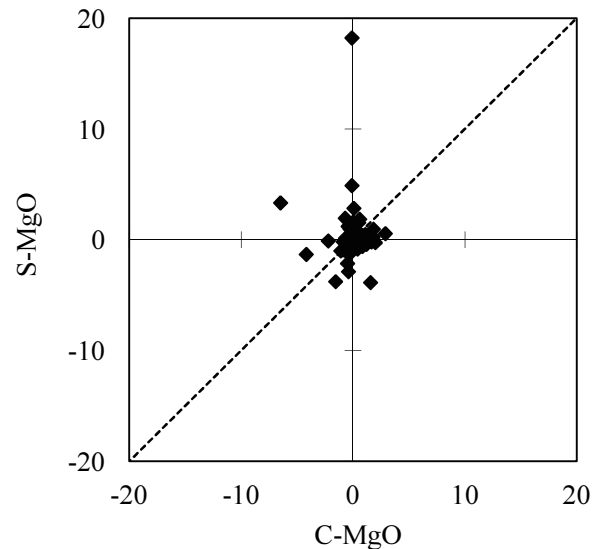


図2-8 鉍さいけい酸質肥料中の  
S-MgO-C-MgO の zスコアの関係

◆ 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) 成分別の試験成績の評価

##### (1) 化成肥料中の水分 (Mois)

参加 137 試験室のうち、すべての試験室が加熱減量法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。平均値 1.03 % と Median 1.00 % はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 92 % であった。NIQR 0.12 % は、HSD 0.04 % より大きい値であり、2006～2010 年度の NIQR 0.15 %～0.41 % 及び HSD 0.06 %～0.16 % と比較して HSD はやや低い値を示した。「不満足」と評価された試験室は全体の 4 % にあたる 5 試験室が該当し、いずれも高い値を示した。要因として、乾燥が不十分であること、乾燥機内の温度が不均一であること等が考えられる。

##### (2) 化成肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 138 試験室のうち、130 試験室が蒸留法、5 試験室が自動分析装置、そしてホルムアルデヒド法、ブレンナー法、及びホウ酸捕集による蒸留法を用いた試験室が各 1 試験室存在した。試験成績の度数分布を図 3-2 に示す。平均値 13.49 % と Median 13.49 % は一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 89 % であった。NIQR 0.18 % は、HSD 0.36 % より小さい値であったが、2006～2010 年度の NIQR 0.07 %～0.18 % 及び HSD 0.17 %～0.34 % とほぼ変わらない値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 6 % にあたる 8 試験室が該当し、蒸留法が 6 試験室、自動分析装置及びブレンナー法が各 1 試験室であった。「不満足」の要因として、公定法に定めのない方法を用いたこと、蒸留法では蒸留操作の初期でアンモニアの流出が多かった等が考えられる。

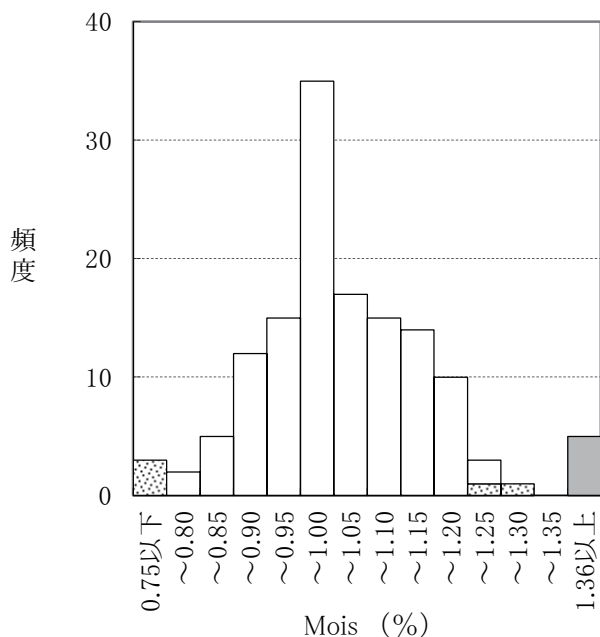


図3-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□満足 □疑わしい ■不満足

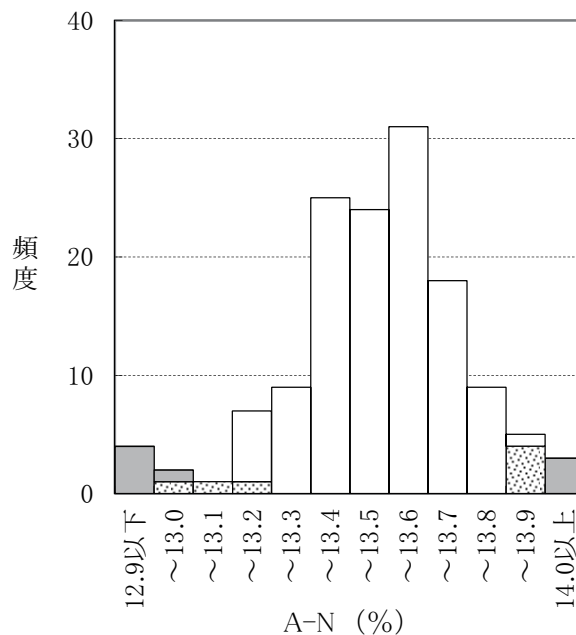


図3-2 化成肥料中のA-Nの分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

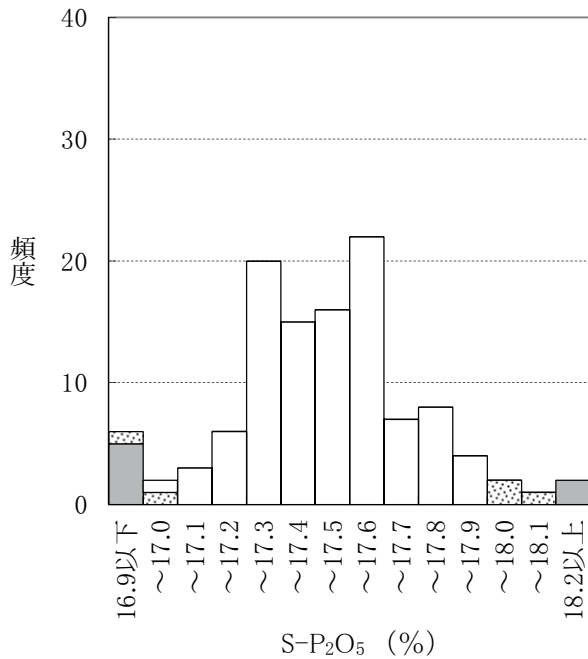
### (3) 化成肥料中の可溶性りん酸 (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

参加114試験室のうち、113試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法、1試験室がキノリン重量法を用いた。試験成績の度数分布を図3-3に示す。平均値17.43%とMedian17.44%はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の90%であった。NIQR0.22%は、HSD0.42%より小さい値であり、2006及び2009年度のNIQR0.11%及び0.12%、HSD0.30%及び0.19%と比較するとNIQR、HSDともに高い値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の6%にあたる6試験室が該当し、すべてバナドモリブデン酸アンモニウム法によるものであった。

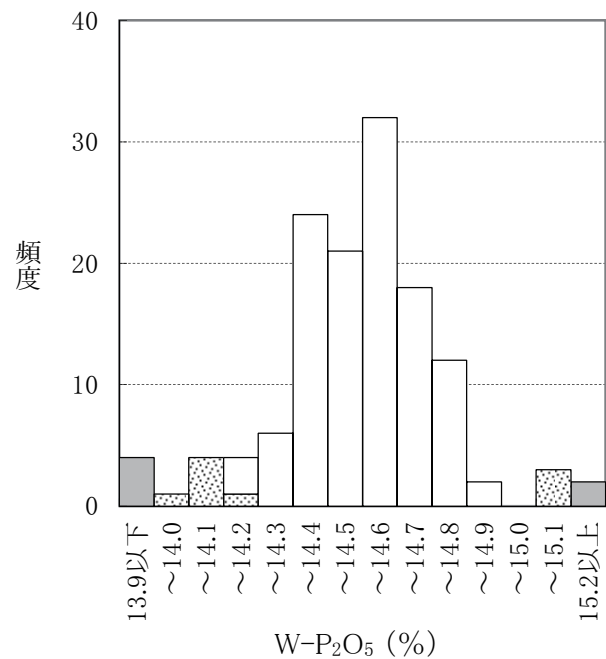
### (4) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

参加133試験室のうち、132試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法、1試験室がキノリン重量法を用いた。試験成績の度数分布を図3-4に示す。平均値14.50%とMedian14.51%はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の88%であった。NIQR0.19%は、HSD0.38%より小さい値であり、2006~2010年度のNIQR0.08%~0.52%及びHSD0.15%~0.32%と比較してHSDはやや高い値を示した。「不満足」と評価された試験室は全体の6%にあたる6試験室が該当し、すべてバナドモリブデン酸アンモニウム法によるものであった。

また、図2-1及び図2-2のとおり、化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とS-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びW-K<sub>2</sub>Oの試験成績のzスコアには相関は認められず、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りがないと考えられる。

図3-3 化成肥料中のS-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

図3-4 化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

#### (5) 化成肥料中のく溶性加里(C-K<sub>2</sub>O)

参加122試験室のうち、68試験室が原子吸光法、50試験室がフレイム光度法、そしてテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法及びICP発光法が各2試験室存在した。試験成績の度数分布を図3-5に示す。平均値10.49%とMedian 10.41%はやや剥離したが、「満足」と評価された試験室は全体の87%であった。C-K<sub>2</sub>Oは、2006年以降で初めての実施であり、過去の値との比較はできないがNIQR 0.23%は、HSD 0.29%より小さい値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の9%にあたる11試験室が該当し、内訳は原子吸光測光法が6試験室、フレイム光度法が3試験室、ICP発光法は2試験室であり全体的に高い値を示す傾向が認められた。

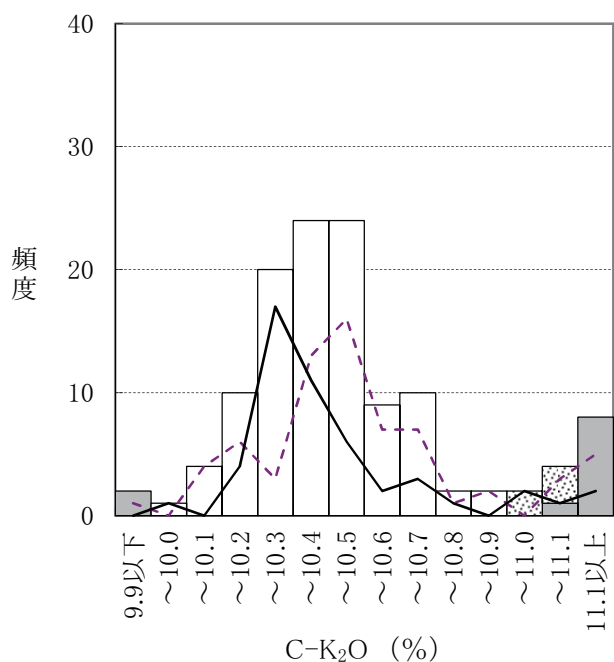
原子吸光法及びフレイム光度法のMedianは、10.45%及び10.35%と剥離していたが、方法間の平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に5%の水準で有意な差は認められなかった。

#### (6) 化成肥料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)

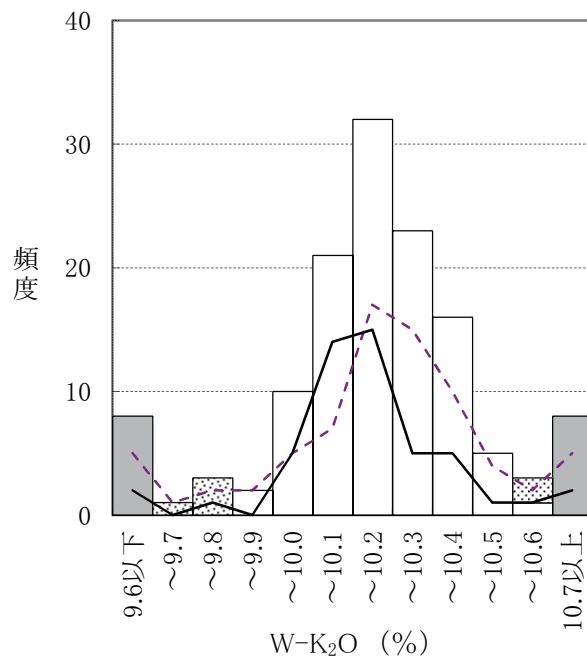
参加132試験室のうち、75試験室が原子吸光測光法、51試験室がフレイム光度法、そしてテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法及びICP発光法が各3試験室であった。試験成績の度数分布を図3-6に示す。平均値10.15%とMedian 10.17%はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の83%であった。NIQR 0.17%は、HSD 0.29%より小さい値であり、2006～2010年度のNIQR 0.13%～0.22%及びHSD 0.24%～0.38%とほぼ変わらない値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の12%にあたる16試験室が該当し、内訳は原子吸光法が10試験室、フレイム光度法が4試験室、そしてICP発光法が2試験室であった。

原子吸光法及びフレイム光度法のMedianは、10.20%及び10.13%とほぼ一致し、方法間の平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に5%の水準で有意な差は認められなかった。

また、図2-3及び図2-5のとおり、化成肥料中のC-K<sub>2</sub>OとW-K<sub>2</sub>O及びC-MgOの試験成績のzスコアには相関は認められず、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りはないと考えられる。

図3-5 化成肥料中のC-K<sub>2</sub>Oの分析成績

□ 満足                      □ 疑わしい  
 ■ 不満足                   □ 原子吸光  
 — フレイム

図3-6 化成肥料中のW-K<sub>2</sub>Oの分析成績

□ 満足                      □ 疑わしい  
 ■ 不満足                   □ 原子吸光  
 — フレイム

### (7) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 128 試験室のうち、116 試験室が原子吸光法、8 試験室が ICP 発光法、そして 4 試験室が EDTA 法を用いた。試験成績の度数分布を図3-7に示す。平均値 2.47 % と Median 2.48 % はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であった。NIQR 0.07 % は、HSD 0.09 % とほぼ一致し、2007~2009 年の NIQR 0.07 % ~ 0.12 % 及び HSD 0.10 % ~ 0.15 % とほぼ変わらない値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % にあたる 12 試験室が該当し、すべて原子吸光法であった。その他、ICP 発光法による試験成績は 8 試験室中 7 試験室が「満足」、1 試験室が「疑わしい」と評価された。

図 2-4 に示したとおり、化成肥料中の C-MgO-W-MgO の試験成績の z スコアには系統的な要因による弱い相関( $r=0.53$ )が認められた。このことは、抽出時における系統的な偏りと考えられるため、抽出液の調製方法及び抽出条件等に留意する必要があると考えられる。図 2-5 に示した化成肥料中の C-MgO-C-K<sub>2</sub>O 及び図 2-6 に示した化成肥料と鉍さいけい酸質肥料中の C-MgO については、試験成績の z スコアに相関は認められず、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りは見られなかった。

### (8) 化成肥料中の水溶性苦土(W-MgO)

参加 119 試験室のうち、110 試験室が原子吸光法、4 試験室が EDTA 法、そして 5 試験室が ICP 発光法を用いた。試験成績の度数分布を図3-8に示す。平均値 1.89 % と Median 1.84 % はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 80 % であり、全分析項目中で最も低い割合を示した。W-MgO は、2006 年以降で初めての実施であり、過去の値との比較はできないが NIQR 0.09 % は HSD 0.07 % とほぼ一致した。「不満足」と評価された試験室は全体の 14 % にあたる 17 試験室が該当し、それらは低い値を示す傾向が見られた。その他、ICP 発光法による試験成績は 6 試験室中 4 試験室が「満足」、「疑わしい」及び「不満足」が各 1 試験室であった。1 試験室からクルクミン法による試験成績の報告があり、「不満足」と評価され、高い値を示した。

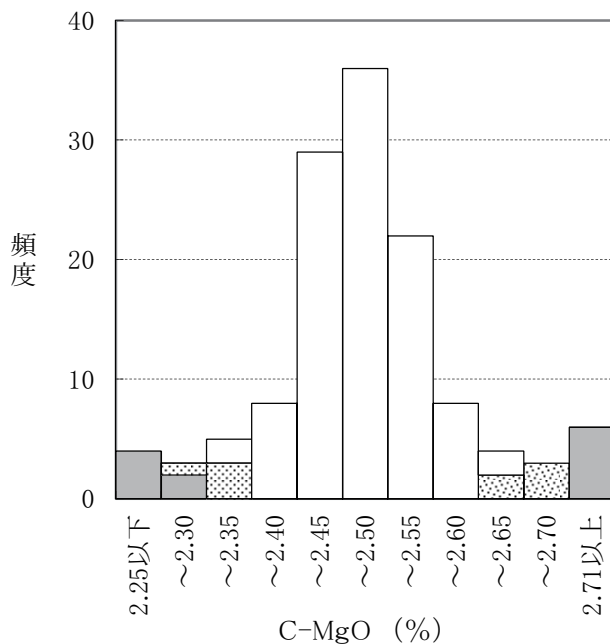


図3-7 化成肥料中のC-MgOの分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

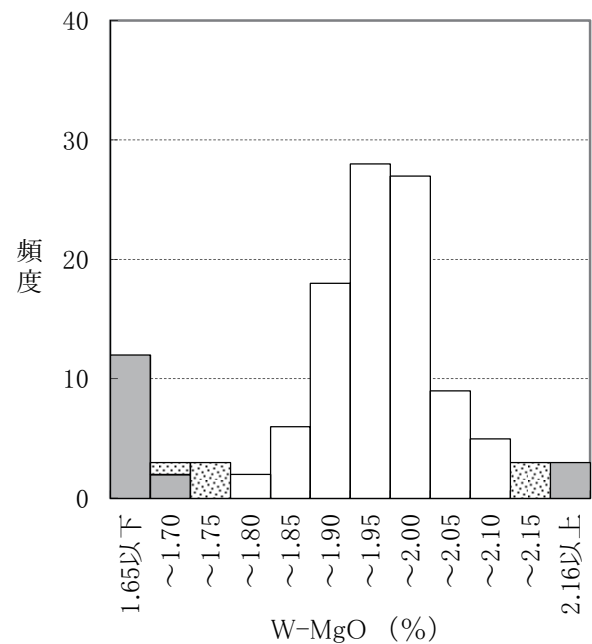


図3-8 化成肥料中のW-MgOの分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

## (9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 52 試験室のうち, 31 試験室がジエチルチオカルバミン酸銀法, 19 試験室が原子吸光法, 2 試験室が ICP 発光法を用いた. 試験成績の度数分布を図 3-9 に示す. 平均値 4.75 mg/kg と Median 4.74 mg/kg はほぼ一致した. 「満足」と評価された試験室は全体の 94 % であり, 全分析項目中最も高い割合を示した. NIQR 0.61 mg/kg は HSD 0.60 mg/kg とほぼ一致しており, 2007~2009 年の NIQR 0.19 mg/kg~0.60 mg/kg 及び HSD 0.27 mg/kg~0.55 mg/kg とほぼ変わらない値であった.

ジエチルチオカルバミン酸銀法及び原子吸光法の Median は 4.51 mg/kg 及び 5.13 mg/kg と剥離したが, 方法間の平均値の差による検定を行ったところ, それぞれの平均値に 5 % の水準で有意な差は認められなかった.

## (10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 74 試験室のうち, 67 試験室が原子吸光法を用い, その内訳は MIBK による溶媒抽出法(溶媒抽出法)が 14 試験室, 連続スペクトル補正方式(D2 補正法)が 26 試験室, ゼーマン分裂補正方式(ゼーマン補正法)が 27 試験室であった. また, 7 試験室が ICP 発光法を用いた. 試験成績の度数分布を図 3-10 に示す. 平均値 2.03 mg/kg と Median 2.03 mg/kg は一致しており, 「満足」と評価された試験室は全体の 81 % であった. NIQR 0.09 mg/kg は HSD 0.29 mg/kg より小さい値であり, NIQR 0.08 mg/kg~0.15 mg/kg 及び HSD 0.08 mg/kg~0.36 mg/kg とほぼ変わらない値であった. 「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % にあたる 8 試験室が該当し, 内訳は溶媒抽出法が 4 試験室, ゼーマン補正法と ICP 発光法が各 2 試験室であった.

原子吸光法について, 溶媒抽出法, D2 補正法及びゼーマン補正法による試験成績の Median は, 2.11 mg/kg, 2.02 mg/kg 及び 2.00 mg/kg と溶媒抽出法が高い値を示した. NIQR は 0.11 mg/kg, 0.07 mg/kg 及び 0.14 mg/kg といずれの方法でも大差はなかった. その他, ICP 発光法による試験成績は, Median は 2.03



mg/kg, NIQR は 0.06 mg/kg であり, 7 試験室中 5 試験室が「満足」と評価された。

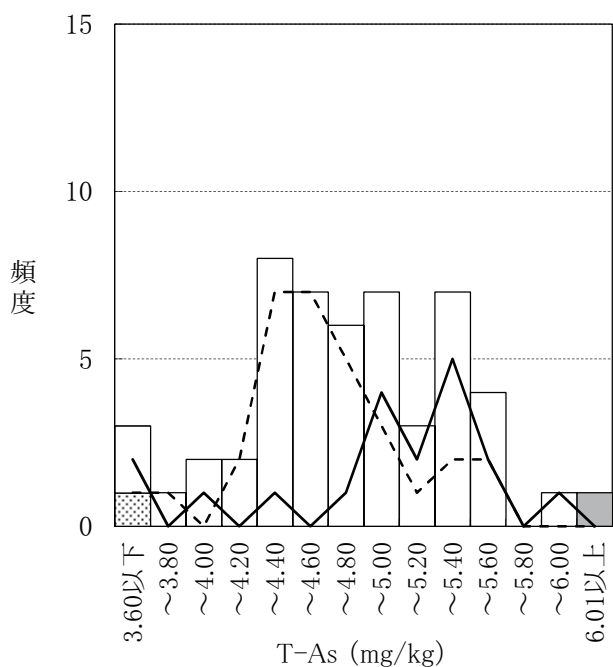


図3-9 化成肥料中のT-Asの分析成績

□ 満足  
 ■ 疑わしい  
 ■ 不満足  
 — 原子吸光法  
 - - - ジエチルジチオカルバミン酸銀法

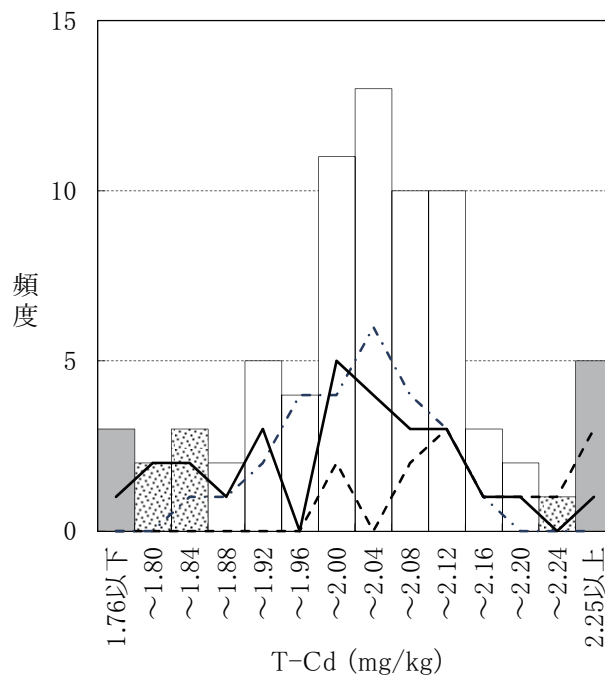


図3-10 化成肥料中のT-Cdの分析成績

□ 満足  
 ■ 不満足  
 ■ 疑わしい  
 - - - 溶媒抽出  
 — ゼーマン補正

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)

参加 59 試験室のうち, 46 試験室がフッ化カリウム法, 9 試験室が過塩素酸法, そして塩酸法及び ICP 発光法が各 2 試験室であった。試験成績の度数分布を図 4-1 に示す。平均値 30.79 % と Median 30.69 % はやや剥離したが, 「満足」と評価された試験室は全体の 88 % であった。NIQR 0.75 % は, HSD 0.55 % より大きい値であったが, 2006~2010 年度の NIQR 0.49 %~0.87 % 及び HSD 0.53 %~0.58 % とほぼ変わらない値であった。「不満足」と評価された試験室は 4 試験室であり, 内訳はフッ化カリウム法が 2 試験室, 塩酸法及び過塩素酸法は 1 試験室ずつであった。その他, フッ化カリウム法及び過塩素酸法の Median は, フッ化カリウム法 30.69 % 及び過塩素酸法 30.51 % とフッ化カリウム法がやや高い値を示した。それらの NIQR は 0.76 % 及び 1.00 % であり, 過塩素酸法の NIQR がやや高い値を示した。2 試験室から塩酸法による試験成績の報告があり, うち 1 試験室が「不満足」と評価された。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 76 試験室のうち, 56 試験室が原子吸光法, 16 試験室が EDTA 法, 4 試験室が ICP 発光法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-2 に示す。平均値 49.47 % と Median 49.48 % はほぼ一致しており, 「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であった。NIQR 0.68 % は, HSD 0.70 % とほぼ同じ値を示した。「不満足」と評価された試験室は全体の 8 % にあたる 6 試験室が該当し, 内訳は原子吸光法が 5 試験室, ICP 発光法が 1 試験室であった。

原子吸光法及び EDTA 法の Median は, 49.48 % 及び 49.44 % とほぼ一致しており, それらの NIQR は

0.62 % 及び 0.59 % とほぼ同じ値であった。方法間の平均値の差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に 5 % の水準で有意な差は認められなかった。

なお、原子吸光法で測定を行い AL の試験成績を報告した 56 試験室の内、55 試験室から S-CaO 及び S-MgO の試験成績の報告を受けた。それらの試験成績の度数分布を図 4-3 及び図 4-4 に示す。S-CaO の平均値 40.83 % と Median 40.78 % はほぼ一致し、NIQR は 0.79 % であった。一方、S-MgO の平均値 6.41 % と Median 6.24 % はやや剥離し、NIQR は 0.12 % であった。また、8 試験室が「不満足」という評価であった。図 2-6、図 2-7 及び図 2-8 のとおり、化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料中の C-MgO、鉍さいけい酸質肥料中の S-MgO と S-CaO 及び C-MgO の試験成績の z スコアには相関は認められず、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りがないと考えられる。

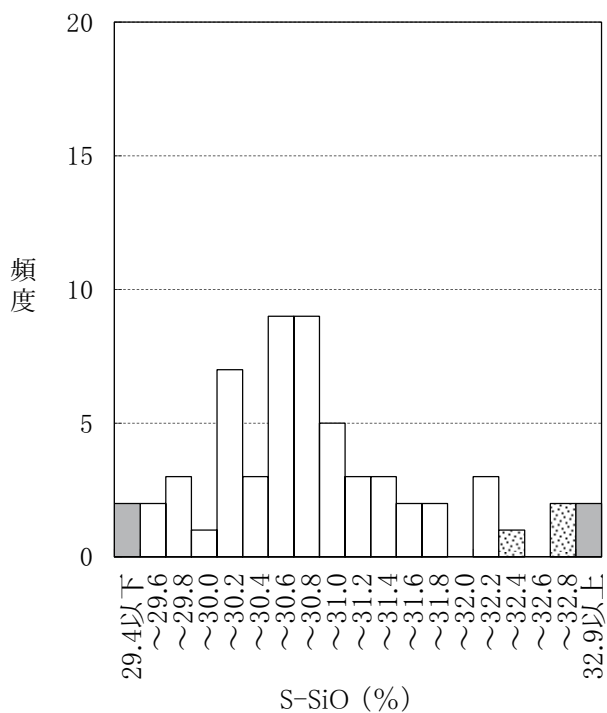


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の S-SiOの分析成績

□満足 □疑わしい ■不満足

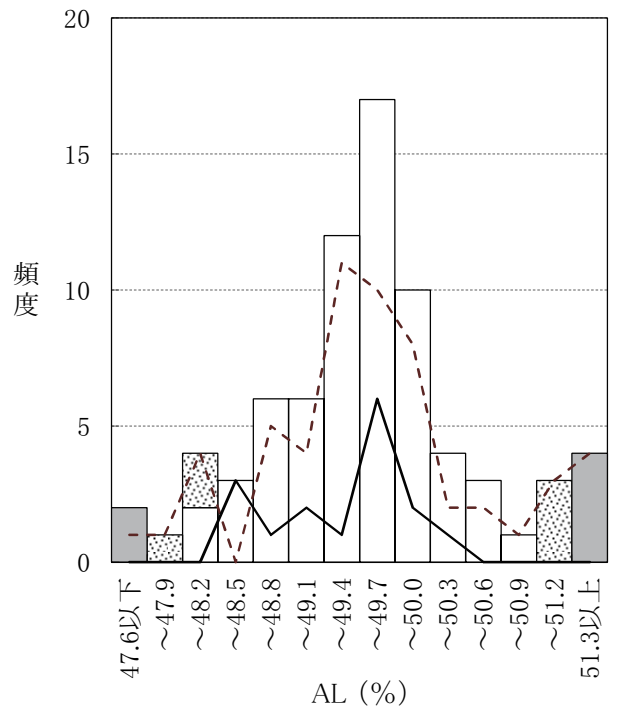


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中の ALの分析成績

□満足 □疑わしい  
 ■不満足 --- 原子吸光測光法  
 — EDTA法

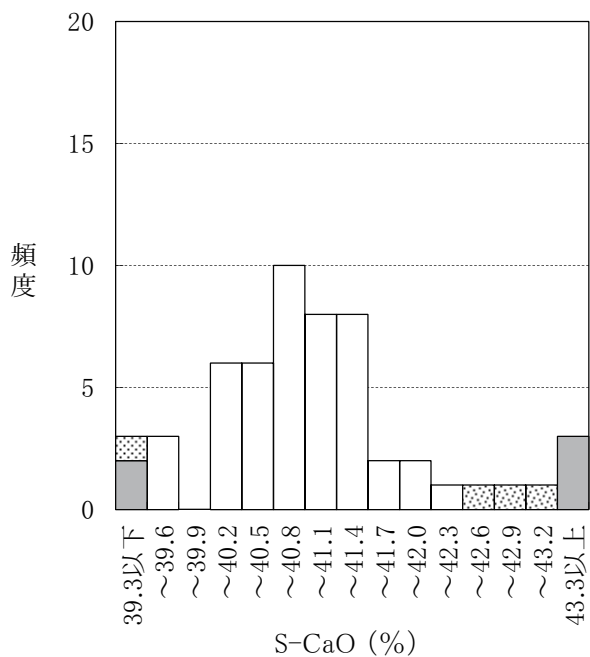


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaOの分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

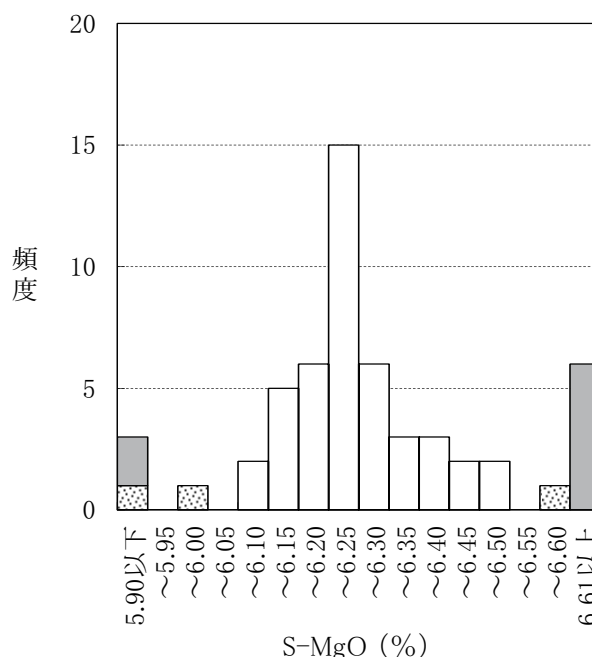


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgOの分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 78 試験室のうち、69 試験室が原子吸光法、5 試験室が EDTA 法、4 試験室が ICP 発光法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-5 に示す。平均値 3.35 % と Median 3.36 % はほぼ一致しており、「満足」と評価された試験室は全体の 85 % であった。NIQR 0.23 % は、HSD 0.11 % より大きい値を示し、2006~2010 年度の NIQR 0.11 %~0.21 % 及び HSD 0.08 %~0.19 % と比較して NIQR はやや高い値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 10 % にあたる 8 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 5 試験室、ICP 発光法が 2 試験室、そして EDTA 法が 1 試験室であった。ICP 発光法については、「不満足」の 2 試験室は高めと低めに 1 試験室ずつ分布し、EDTA 法については「疑わしい」及び「不満足」が各 1 試験室あり、いずれも高めの値を示した。

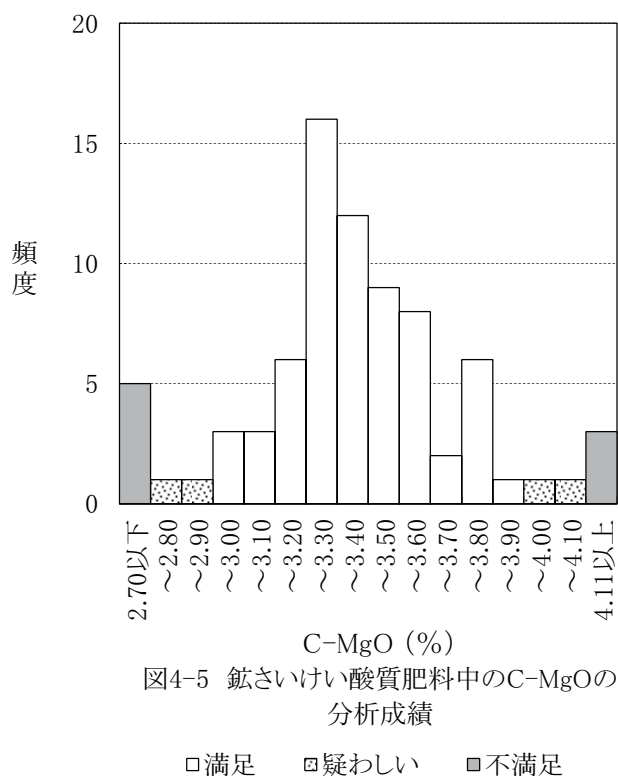


図4-5 亜さいけい酸質肥料中のC-MgOの分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

## 6. 総 括

2011年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料10成分に154試験室、亜さいけい酸質肥料3成分に90試験室が参加した。各試験成績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80%~94%、「不満足 ( $|z| \geq 3$ )」と評価された試験室の割合は2%~14%であった。全体的に平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致していた。複数の試験法による報告で10試験室以上が採用した方法間について平均値の差を検定したところ、解析した全ての成分で方法間に有意な差は認められなかった。

今回の結果から「不満足」となった要因として、試験者が分析方法に熟練していないことがあげられた。また、機器分析を行う際には検量線の直線性に注意し、各標準液の確認、日頃から分析機器の管理に注意を払われたい。一方で、肥料分析に習熟していると思われる試験室において、測定値の誤記載が認められた。一例を挙げると、加里の測定値でW-K<sub>2</sub>Oの測定値をC-K<sub>2</sub>Oより大きい値で報告した試験室、アルカリ分におけるS-MgOの測定値で、アルカリとして可溶性石灰に合算する際の換算係数1.3914を乗じた値を報告した試験室等であり、測定値の取り扱いには十分注意を払う必要がある。

肥料分析は熟練を要する実験操作が多く、日々練度の向上に努める必要がある。更に危機管理の側面から内部管理分析を取り入れると、一層試験室の信頼性は高まると考えられる。

## 謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、試料の準備・調製、均質性試験等多大なご協力を賜りました、株式会社テツゲン室蘭支店並びに多木化学株式会社本社工場の関係者各位に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料分析標準試料の配布申請手続き  
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html> >
- 3) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部:技能試験の開発及び運営」)
- 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) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 7) Thompson, M.: Recent Trend in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **124**, 385~386 (2000)
- 8) Horwitz, W. Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

## Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2011

Masahiro ECHI<sup>1</sup>, Erina WATANABE<sup>2</sup>, Hidenori KONISHI<sup>3</sup>, Shin ABE<sup>4</sup>,  
Rie FUKUNAKA<sup>5</sup>, Keiji YAGI<sup>6</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup> and Masashi UWASAWA<sup>7</sup>

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

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>4</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center  
(Now) Sendai Regional Center

<sup>5</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

<sup>6</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

<sup>7</sup> Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2011, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Moisture(Mois), total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), acid-soluble phosphorus (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), citric acid-soluble potassium (C-K<sub>2</sub>O), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), water-soluble magnesium (W-MgO), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO<sub>2</sub>), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slug fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 154 participants which received a compound fertilizer sample, 52~138 results were returned for each element. From the 90 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 55~78 results were returned for each element. Data analysis 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 79 %~92 % and the results from the satisfactory participants were normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed except an element. The median-NIQR plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for moisture and C-MgO. Where more than ten results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

*Key words* proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, harmful element, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **5**, 68~89, 2012)