

18 加里試験法の性能調査

—原子吸光光度法—

木村康晴¹, 顯谷久典²

キーワード クライテリア・アプローチ, 加里, 原子吸光光度計法, 肥料等試験法

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 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. 一方, 品質の評価に用いる分析法を規格, 公定法等で指定するのではなく, 一定の規準(criteria)を満たす分析法ならば, 適用可能としている. この考え方はクライテリア・アプローチ(Criteria Approach)と呼ばれており, 化学物質を客観的に測定する分析法の評価に適用できることがコーデックス委員会において合意されている. 食品を対象としているコーデックス分析法の性能規準に関する数値設定のためのガイドライン²⁾には適用範囲, 真度, 精度, 定量下限等が設定されている.

しかしながら, 肥料の試験法に要求される性能規準は, 食品とは異なるため, 新たに設定する必要がある. 近年, 新たに開発された方法についてはこれらの性能を調査して肥料等試験法³⁾に順次収載している. ただし, 肥料分析法(1992年版)⁴⁾の記載様式を書き替えた試験法には定量下限等が記載されていないため, それらの性能を調査する必要がある. このことから, 筆者らは肥料等試験法に収載されている試験法のうち, 主要な成分の加里(K_2O)として規定^{5, 6)}されている加里全量(T- K_2O), く溶性加里(C- K_2O)及び水溶性加里(W- K_2O)のフレイム原子吸光光度法の精確さ等の性能を調査したので報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

流通している肥料原料の中にはカリウムが含まれているおそれがあることから, 試料の調製にあたっては表 1 のとおり出来る限り各肥料原料の主成分に対応する JIS 規格に規定されている試薬特級を用いた. なお, 粒状の試薬は乳鉢を用いて粉碎した. 流通している肥料の配合割合を参考に表 2 のとおり試薬を混合し, 加里(K_2O)として質量分率 0.2 %~20 %含有する試料を調製した. また, 試薬を水に溶解して加里(K_2O)として質量分率 0.02 %含有する試料を調製した.

但し, 水溶性加里(煮沸法)に用いる硫酸加里苦土は試薬が販売されていないため, 市場流通肥料(langbanite)を用い, 加里(K_2O)として質量分率 0.02 %含有する試料調製は省略した.

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ SOLAAR S4
- (2) マップル: (ヤマト科学 FO610)
- (3) ホットプレート: (柴田科学 NP-6)

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

² 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 (現)肥飼料安全検査部

- (4) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機：(別注品)
 (5) 上下転倒式回転振り混ぜ機：(増田理化学工業 MK-41)

表1 試料の調製に使用する試薬

使用する試薬		対応する原材料名	
名称	規格	名称又は種類名(材料)	慣用名
硫酸アンモニウム	JIS K8960 特級	硫酸アンモニア	硫安
硝酸ナトリウム	JIS K8562 特級	硝酸ソーダ	硝酸ソーダ
尿素	JIS K8731 特級	尿素	尿素
りん酸水素二アンモニウム	JIS K9016 特級	りん酸アンモニア	DAP
りん酸水素カルシウム一水和物	特級	過りん酸石灰	過石
硫酸カリウム	JIS K8962 特級	硫酸加里	硫加
グルコース	JIS K8824 特級		
硫酸カルシウム二水和物	JIS K8963 特級	組成均一促進材	石膏
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 K8107 特級	沈殿防止材	EDTA-Na

表2 試験に用いた試料の配合割合

(質量分率:%)

使用する試薬	真度評価用試料					定量下限確認用試料	
	K ₂ O-20	K ₂ O-15	K ₂ O-10	K ₂ O-5	K ₂ O-1	K ₂ O-0.2	K ₂ O-0.02
硫酸アンモニウム	5	20	20		15	5	0.5
硝酸ナトリウム		5		10		5	0.5
尿素	20	10	5	10	5		0.5
りん酸水素二アンモニウム	10	15	8	10	1	5	0.5
りん酸水素カルシウム一水和物	20	10	12	5	2	5	0.5
硫酸カリウム ¹⁾	37.38	28.03	18.69	9.34	1.87	0.37	0.0374
グルコース	5	5	10	20	10	20	1
硫酸カルシウム二水和物	2.62	4.97	21.31	25.66	60.13	49.63	
EDTA-Na ²⁾		2	5	10	5	10	1
水							95.46
K ₂ O含有量	20	15	10	5	1	0.2	0.02

1) 水溶性加里測定法(煮沸法)の場合は硫酸加里苦土を使用

2) エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物

3) 試薬の調製

- (1) 水：水精製装置(ADVANTEC RDF240NA)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。
- (2) カリウム標準液(K: 1 mg/mL)：カリウム標準液(K: 1,000 mg/L)(和光純薬工業;JCSS)を使用した。
- (3) 検量線用カリウム標準液：カリウム標準液(K: 1 mg/mL)を段階的にとり、最終希釈液に調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液をそれぞれ加え、水で希釈して検量線用カリウム標準液(K 1, 2, 4, 6, 10, 20, 30, 40 µg/mL)を調製した。
- (4) 検量線用空試験液：干渉抑制剤溶液一定量をと、水で 10 倍に希釈した。
- (5) くえん酸溶液(20 mg/mL)：JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1,000 mL と

した。

(6) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2,000 mL にはかりとり, 少量の水を加え, 塩酸 105 mL を徐々に加え, 少時加熱した。放冷後, 水を加えて 1,000 mL とした。

(7) その他の試薬: 肥料等試験法³⁾に従った。

4) 試験成分及び試験方法

加里全量 (T-K₂O), <溶性加里 (C-K₂O) 及び水溶性加里 (W-K₂O) の抽出及び測定は表 3 のとおり肥料等試験法³⁾の各試験方法を用いた。なお, 参考のため, 各試験法のフローシート(図 1~3)を示した。

表3 試験成分及び試験方法

試験成分	肥料等試験法の項目	試料溶液の調製方法
加里全量(T-K ₂ O)	4.3.1.a フレーム原子吸光光度法	(4.1) 灰化、塩酸煮沸
<溶性加里(C-K ₂ O)	4.3.2.a フレーム原子吸光光度法	(4.1) くえん酸溶液(20 mg/mL)回転振とう(30℃)
水溶性加里(W-K ₂ O)	4.3.3.a フレーム原子吸光光度法	(4.1.2) 水回転振とう(30℃)及び煮沸(15分)

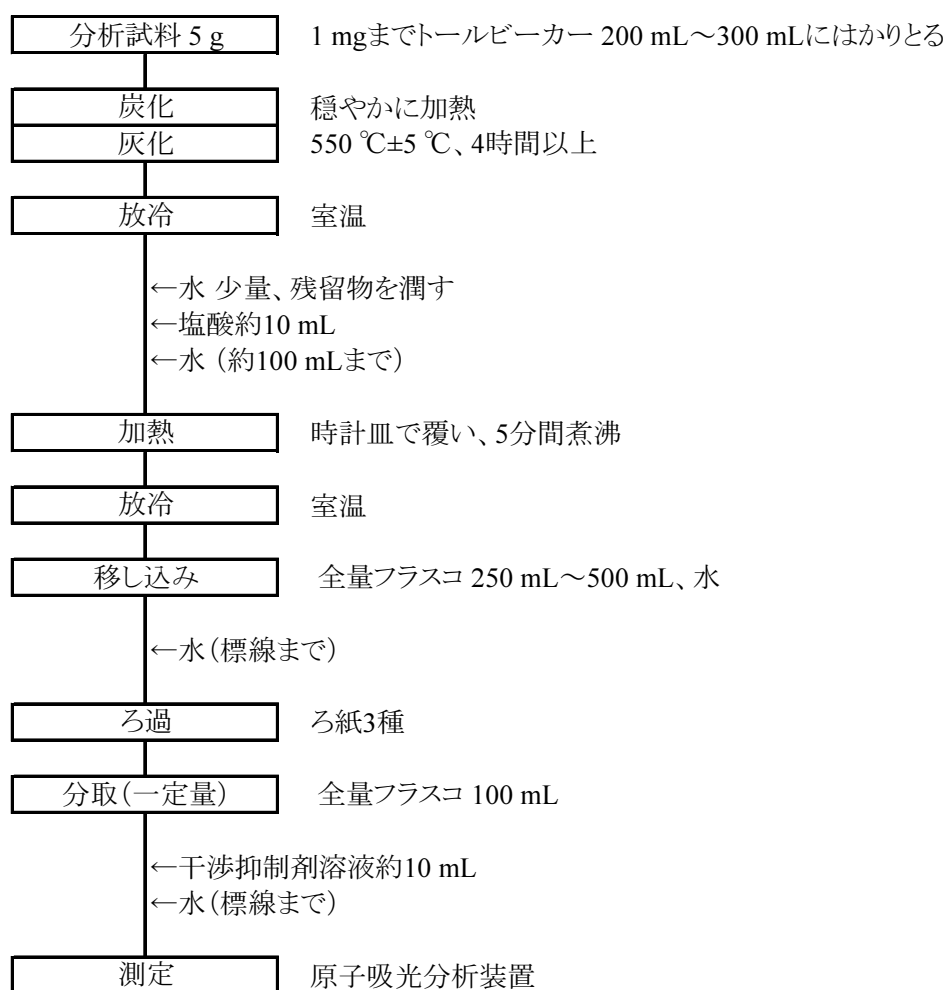


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート

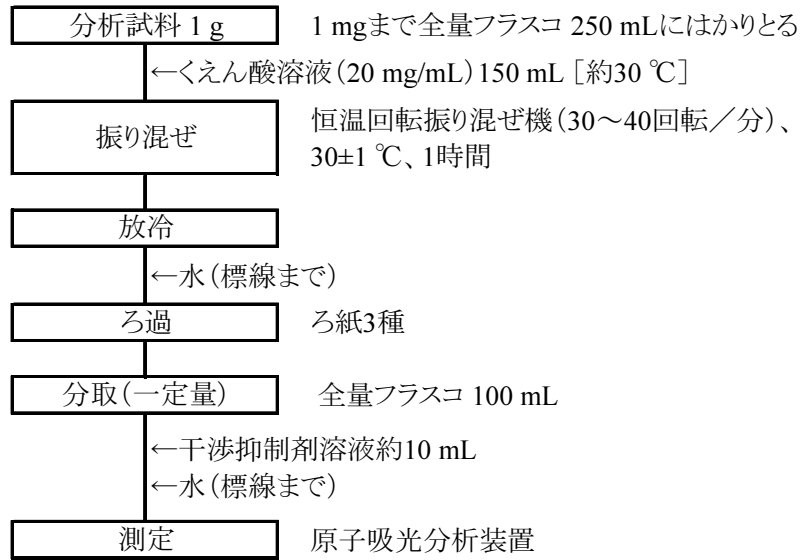


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

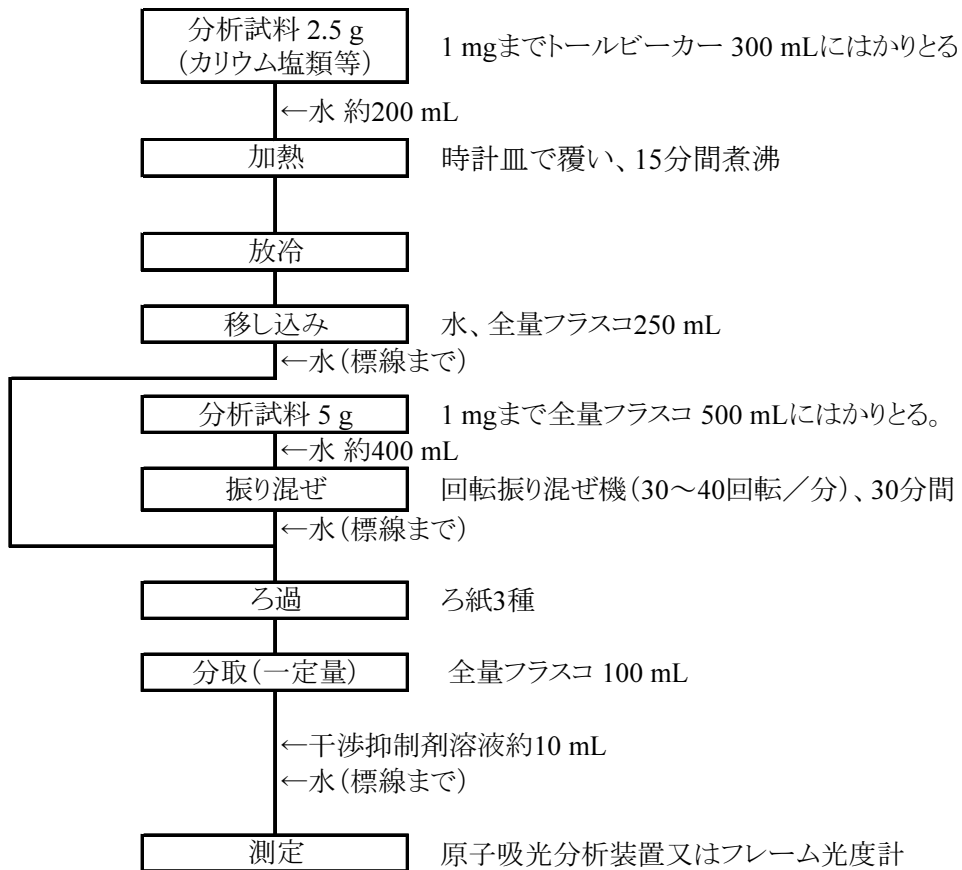


図3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 試料の調製に用いた硫酸カリウム中のカリウムの含有量

試料の調製に用いた硫酸カリウム中のカリウムの含有量を肥料等試験法(加里全量)により3点併行で測定した結果を表4に示した. 平均値より算出した純度は質量分率 100.8 %と試薬の表示値(min. 99.0 %)を満たしており, その相対標準偏差は質量分率 0.3 % と小さかった. このことから, 試料の調製では理論値を用いて配合設計を行った.

また, 硫酸加里苦土については, 理論値が存在しないため平均値を用いて配合設計を行った.

表4 試料の調製に用いた硫酸カリウム中のカリウムの測定値

試料	測定値			(質量分率: %)	
	理論値 ¹⁾	平均値 ²⁾	標準偏差	純度 ³⁾	相対標準偏差
硫酸カリウム(水溶性)	54.05	54.46	0.17	100.8	0.3
硫酸カリウム(灰化法)	54.05	53.45	0.35		
硫酸カリウム(く溶性法)	54.05	54.38	0.19		
硫酸カリウム(煮沸法)	54.05	53.58	0.12		

1) 硫酸カリウム中の加里(K₂O)理論値

2) 加里全量(K₂O)の3点併行試験の平均値

3) (平均値/理論値)×100

2) 真度評価結果

真度評価用試料を用いて3点併行で加里全量(T-K₂O), く溶性加里(C-K₂O)及び水溶性加里(W-K₂O)の試験を実施した成績を表5に示した.

肥料取締法⁷⁾において, 保証成分量(含有する主成分の最小量)を生産業者保証票又は輸入業者保証票(以下, 「保証票」という)に記載することを普通肥料(汚泥肥料等を除く)の生産又は輸入した業者(以下, 「生産業者等」という)に義務づけている. よって, 加里(K₂O)の設計値と各試験法の測定値の差について算出した. 各加里(K₂O)の設計値と測定値との差及びその設計値に対する割合は, 加里(K₂O)含有量の少ない試料(K₂O-5及びK₂O-1)で質量分率0%~0.09%及び0%~3.1%であり, 加里(K₂O)含有量の多い試料(K₂O-20, K₂O-15及びK₂O-10)では質量分率-0.22%~0.26%及び-2.2%~1.7%であった. このことから, これらの試験法は, 普通肥料(指定配合肥料を含む)の加里(K₂O)の保証成分量の評価を得るに十分な正確さを有していたことが確認された.

また, 肥料取締法において, 主要な成分の含有量(加里全量(T-K₂O))を保証票又は表示に記載することを汚泥肥料等又はたい肥等の生産業者等に義務づけている. 特殊肥料の品質表示基準⁸⁾において, 表示値に対する許容誤差(表示値が質量分率3%以上の場合は表示値の±10%, 表示値が質量分率3%未満の場合は質量分率±0.3%)を定めている. よって, 加里全量(T-K₂O)の設計値と測定値の差及び回収率について算出した. K₂O-20, K₂O-15, K₂O-10, K₂O-5及びK₂O-1の回収率は97.8%~103.1%であり, K₂O-1の設計値と測定値との差は, 質量分率0.03%であった. このことから, これらの試験法は, 汚泥肥料等又はたい肥等の加里全量(T-K₂O)の表示値の評価を得るに十分な正確さを有していることが確認された.

なお, AOAC⁹⁾における濃度レベルにおける回収率の許容範囲は質量分率100%で98%~101%, 質量分率10%で95%~102%及び質量分率1%で92%~105%であり, 加里全量(T-K₂O)のいずれの回収率もこれらの許容範囲内であった.

表5 試料中の加里 (K₂O) の試験成績

試験成分	試料	設計値	測定値	設計値との差	差の割合	回収率	標準偏差	相対標準偏差
		A ¹⁾ (%) ²⁾	B ³⁾ (%) ²⁾	C ⁴⁾ (%) ²⁾	D ⁵⁾ (%)	E ⁶⁾ (%)	F ⁷⁾ (%) ²⁾	G ⁸⁾ (%)
T-K ₂ O	K ₂ O-20	20	20.01	0.01	0.1	100.1	0.13	0.7
	K ₂ O-15	15	14.99	-0.01	-0.1	99.9	0.06	0.4
	K ₂ O-10	10	9.78	-0.22	-2.2	97.8	0.34	3.5
	K ₂ O-5	5	5.04	0.04	0.9	100.9	0.18	3.6
	K ₂ O-1	1	1.03	0.03	3.1	103.1	0.08	7.7
C-K ₂ O	K ₂ O-20	20	20.21	0.21	1.1	101.1	0.32	1.6
	K ₂ O-15	15	15.26	0.26	1.7	101.7	0.38	2.5
	K ₂ O-10	10	10.02	0.02	0.2	100.2	0.41	4.1
	K ₂ O-5	5	5.09	0.09	1.8	101.8	0.25	4.9
	K ₂ O-1	1	1.00	0	0.4	100.4	0.04	3.9
W-K ₂ O	K ₂ O-20	20	19.89	-0.11	-0.6	99.4	0.44	2.2
	K ₂ O-15	15	15.04	0.04	0.2	100.2	0.14	0.9
	K ₂ O-10	10	10.00	0	0	100.0	0.13	1.3
	K ₂ O-5	5	5.03	0.03	0.6	100.6	0.06	1.3
	K ₂ O-1	1	1.01	0.01	0.5	100.5	0.03	2.6
	煮沸法 K ₂ O-15	15	14.99	-0.01	0.0	100.0	0.12	0.8
	煮沸法 K ₂ O-10	10	9.79	-0.21	-2.1	97.9	0.14	1.5
	煮沸法 K ₂ O-5	5	4.91	-0.09	-1.7	98.3	0.07	1.4
	煮沸法 K ₂ O-1	1	0.97	-0.03	-2.7	97.3	0.03	3.5

1) 試料中の加里 (K₂O) の含有量 (設計値)

2) 質量分率

3) 3点併行試験の平均値

4) $C=B-A$

5) $D=(C/A) \times 100$

6) $E=(B/A) \times 100$

7) 3点併行試験の標準偏差

8) $G=(F/B) \times 100$

3) 検出下限及び定量下限

定量下限確認用試料を用いて7点併行で加里全量 (T-K₂O), <溶性加里 (C-K₂O) 及び水溶性加里 (W-K₂O) の試験を実施した結果を表 6 に示した. なお, 定量下限は (標準偏差) × 10 式, また, 検出下限は (標準偏差) × 2 × t(n-1, 0.05) 式を用いて算出した¹⁰⁾.

普通肥料の公定規格¹¹⁾において普通肥料 (汚泥肥料等及び家庭園芸用複合肥料を除く) の加里 (K₂O) の含有すべき主成分の最小量並びに肥料取締法施行規則¹²⁾において指定配合肥料 (家庭園芸用肥料を除く) の加里 (K₂O) の保証できる最小量は質量分率 1.0 % と規定されている. また, 下水汚泥肥料等の主要な成分の指定¹³⁾ 及び特殊肥料の品質表示基準⁸⁾において加里全量 (T-K₂O) の含有量が質量分率 0.5 % 未満の場合は「0.5 % 未満」と記載することができると規定されている. このことから, これらの試験法は, 公定規格における普通

肥料(汚泥肥料等及び家庭園芸用複合肥料を除く), 指定配合肥料(家庭園芸用肥料を除く), 汚泥肥料等, たい肥等の加里(K_2O)の含有量の評価を得るに十分な定量範囲を有していたことが確認された。

また, 普通肥料の公定規格において家庭園芸用複合肥料の加里(K_2O)の含有すべき主成分の最小量並びに肥料取締法施行規則において指定配合肥料の家庭園芸用肥料の加里(K_2O)の保証できる最小量は質量分率 0.1 %と規定されている。加里(K_2O)保証成分量が質量分率 0.1 %~0.5 %の登録されている家庭園芸用複合肥料の多くが液状肥料である。このことから, これらの試験法は, 公定規格における家庭園芸用複合肥料, 指定配合肥料(家庭園芸用肥料)の加里(K_2O)の含有量の評価を得るに十分な定量範囲を有していたことが確認された。

表6 定量下限確認試験の成績 (質量分率:%)

試験成分	試料	設計値 ¹⁾	平均値 ²⁾	標準偏差	推定定量 下限値 ³⁾	推定検出 下限値 ⁴⁾
T- K_2O	K_2O -0.2	0.2	0.203	0.008	0.08	0.03
C- K_2O	K_2O -0.2	0.2	0.209	0.005	0.05	0.02
W- K_2O	K_2O -0.2	0.2	0.212	0.003	0.03	0.01
W- K_2O (煮沸法)	K_2O -0.2	0.2	0.206	0.004	0.04	0.02
T- K_2O	K_2O -0.02	0.02	0.0191	0.0025	0.025	0.010
C- K_2O	K_2O -0.02	0.02	0.0201	0.0056	0.056	0.022
W- K_2O	K_2O -0.02	0.02	0.0194	0.0007	0.007	0.003

1) 試料中の加里(K_2O)の含有量(設計値)

2) 7点併行試験の平均値

3) 標準偏差×10

4) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4) 室間再現精度

クライテリア・アプローチにおける性能規準では室間再現精度が要求されるが, 試験法の妥当性確認のための共同試験の実施には大きな労力がかかる。このことから, 該当する試験法で実施された既報の外部精度管理試験¹⁴⁾及び認証標準物質の値付けのための共同試験¹⁵⁾の成績^{16~21)}を適用することとし, それらの成績を表 7 及び表 8 に示した。なお, 外部精度管理試験では, ロバスト法を用いて報告値の中央値及び標準化された四分位範囲(NIQR)が算出されている。中央値及びNIQRは正規分布において平均値及び標準偏差に一致する。

く溶性加里(C- K_2O)及び水溶性加里(W- K_2O)の中央値又は平均値が質量分率 8.36 %~14.70 %の範囲でその標準化された四分位範囲又は室間再現標準偏差は質量分率 0.12 %~0.33 %, その相対標準偏差は 1.1 %~3.7 %であった。汚泥肥料中の加里全量(T- K_2O)の平均値は質量分率 0.168 %で, その室間再現標準偏差は質量分率 0.009 %, その相対標準偏差は 9.8 %であった。また, く溶性加里(C- K_2O)及び水溶性加里(W- K_2O)の試験成績のHorRat値は0.38~1.30であったが, 加里全量(T- K_2O)の試験成績のHorRat値は1.87であった。この原因を考察⁹⁾したところ, 試料中の加里全量(T- K_2O)の含有量が定量下限付近であり, 室間再現標準偏差が定量下限を大幅に下回っていたことが影響したと考えられた。

なお, AOAC(OMA)⁹⁾における濃度レベルにおける室間再現精度の目安は質量分率 100 %で 2 %, 質量分率 10 %で 3 %, 質量分率 1 %で 4 %及び質量分率 0.1 %で 6 %であり, く溶性加里(C- K_2O)及び水溶性加里(W- K_2O)の室間再現標準偏差はこれらの目安をほぼ下回った。

表7 外部精度管理試験成績

試験成分	試料の種類	試験年度	試験室数	中央値 A ¹⁾ (%) ²⁾	NIQR B ³⁾ (%) ²⁾	RSD _R C (%)	PSD D ⁵⁾ (%)	HorRat値 E ⁶⁾
C-K ₂ O	高度化成肥料	2011	68	10.45	0.22	2.1	0.29	0.76
W-K ₂ O	高度化成肥料	2008	75	11.38	0.13	1.1	0.32	0.41
	普通化成肥料	2009	78	8.36	0.13	1.6	0.24	0.54
	高度化成肥料	2010	84	14.70	0.21	1.4	0.38	0.55
	高度化成肥料	2011	75	10.20	0.17	1.6	0.29	0.58

- 1) ロバスト法により求めた中央値(正規分布において平均値と一致する)
- 2) 質量分率
- 3) ロバスト法により求めた標準化された四分位範囲(正規分布において標準偏差と一致する)
- 4) 室間再現相対標準偏差 $C = (B/A) \times 100$
- 5) Horwitz修正式から算出された室間再現標準偏差
- 6) HorRat値 $E = B/D$

表8 肥料認証標準物質の値付けのための共同試験成績

試験成分	試料の種類	試験年度	試験室数	平均値 A ¹⁾ (%) ²⁾	SD _R B ³⁾ (%) ²⁾	RSD _R C (%)	PSD D ⁵⁾ (%)	HorRat値 E ⁶⁾
T-K ₂ O	汚泥発酵肥料	2009	11	0.168	0.016	9.8	0.009	1.87
W-K ₂ O	高度化成肥料	2008	14	13.76	0.21	1.5	0.37	0.57
	普通化成肥料	2008	13	8.87	0.33	3.7	0.26	1.30
	高度化成肥料	2010	11	13.59	0.16	1.2	0.37	0.44
	普通化成肥料	2010	9	8.85	0.12	1.4	0.25	0.47

- 1) 認証値
- 2) 質量分率
- 3) 室間再現標準偏差
- 4) 室間再現相対標準偏差 $C = (B/A) \times 100$
- 5) Horwitz修正式から算出された室間再現標準偏差
- 6) HorRat値 $E = B/D$

4. まとめ

加里全量(T-K₂O), <溶性加里(C-K₂O)及び水溶性加里(W-K₂O)のフレイム原子吸光光度法の真度, 定量・検出下限及び室間再現精度を調査したところ, 次の結果を得た.

(1) 加里(K₂O)として質量分率 1 %~20 %含有する試料についてそれぞれの試験方法で測定したところ, 設計値と測定値との差は試料(K₂Oとして質量分率 1 %~5 %)で質量分率 0 %~0.09 %であり, 加里(K₂O)含有量の多い試料(K₂Oとして質量分率 10 %~20 %)では質量分率-0.22 %~0.26 %であった. また, 設計値に対する回収率は 97.8 %~103.1 %であった.

(2) 粉状試料(K₂Oとして質量分率 0.2 %)及び液状試料(K₂Oとして質量分率 0.02 %)を用いて定量下限及び検出下限を確認したところ, 前者の試料で質量分率 0.03 %~0.08 %及び質量分率 0.01 %~0.03 %, また, 後者の試料で質量分率 0.007 %~0.056 %及び質量分率 0.003 %~0.022 %程度と推定された.

(3) 外部精度管理試験及び肥料認証標準物質の値付けのための共同試験より室間再現精度を調査したところ, <溶性加里(C-K₂O)及び水溶性加里(W-K₂O)は, 中央値又は平均値が質量分率 8.36 %~14.70 %の範

(3) 外部精度管理試験及び肥料認証標準物質の値付けのための共同試験より室間再現精度を調査したところ、く溶性加里(C-K₂O)及び水溶性加里(W-K₂O)は、中央値又は平均値が質量分率 8.36 %~14.70 %の範囲でその標準化された四分位範囲又は室間再現標準偏差は質量分率 0.12 %~0.33 %、その相対標準偏差は 1.1 %~3.7 %であった。また、加里全量(T-K₂O)の平均値は質量分率 0.168 %でその室間再現標準偏差は質量分率 0.016 %、その相対標準偏差は 9.8 %であった。

(1)~(3)の成績は、肥料等試験法に記載された試験法が主要な成分としての加里(K₂O)の含有量を評価することができる性能を有していると示しており、クライテリア・アプローチにおける試験法の性能規準の資料に適用できると考えられた。

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) Codex Alimentarius Commission: “PROCEDURAL MANUAL, Twentieth edition, (2011)
<ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_20e.pdf>
- 3) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2012)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 4) 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)
- 5) 肥料取締法施行令,昭和25年6月20日,政令第198号,最終改平成18年3月23日,政令第51号(2006)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件,昭和59年3月16日,農林水産省告示第695号,最終改正平成11年5月13日,農林水産省告示第704号(1999)
- 7) 肥料取締法:昭和25年5月1日,法律第127号,最終改平成23年8月30日,法律第105号(2011)
- 8) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準,平成12年8月31日,農林水産省告示第1163号,最終改正平成17年2月28日,農林水産省告示第364号(2005)
- 9) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2002)
<http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf>
- 10) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)
<www.codexalimentarius.net/download/standards/11357/cxg_072e.pdf>
- 11) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件,昭和61年2月22日,農林水産省告示第284号,最終改正平成22年4月9日,農林省告示第589号(2010)
- 12) 農林水産省令:肥料取締法施行規則,昭和25年6月20日,農林水産省令第64号,最終改正平成20年2月29日,農林水産省令第11号(2008)
- 13) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき,肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件,平成12年1月27日,農林水産省告示第96号,最終改正平成13年3月15日,農林水産省告示第337号(2001)
- 14) 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

0035 : 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)

- 16) 高橋雄一, 白澤優子, 井塚進次郎, 清水 昭, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 上沢正志:2008 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, 肥料研究報告, **2**, 97~115 (2009)
- 17) 高橋雄一, 廣井利明, 秋元里乃, 添田英雄, 高橋佐貴子, 相澤真理子, 加藤公栄, 義本将之, 白澤優子, 白井裕治, 柴田政人:2008 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **2**, 116~129 (2009)
- 18) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 井上智江, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2009 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, 肥料研究報告, **3**, 73~94 (2010)
- 19) 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 関根優子, 及川裕美, 添田英雄, 白井裕治, 柴田政人:2009 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **3**, 95~106 (2010)
- 20) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2010 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, 肥料研究報告, **4**, 85~106 (2011)
- 21) 高橋佐貴子, 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 山西正将, 秋元里乃, 白井裕治, 柴田政人:2010 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **4**, 107~106 (2011)

Verification of Performance Characteristics of Testing Methods for Potassium Content in Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Yasuharu KIMURA¹ and Hisanori ARAYA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

We verified performance characteristics of testing methods for total potassium (T-K₂O), citric acid-soluble potassium (C-K₂O) and water-soluble potassium (W-K₂O) by atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. The accuracy of testing methods for the several form of potassium was assured from 3 replicate determinations of 5 fertilizer samples containing 1 % ~ 20 % potassium (as K₂O) which were prepared each test. As a result, the mean recoveries ranged from 97.8 % to 103.1 %. On the basis of 10 replicate measurements of each testing method of a solid sample and a liquid sample, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.03 % ~ 0.08 % and 0.007 % ~ 0.056 %, respectively. Reported in Research Report of Fertilizer, medians, normalize interquartile ranges (NIQR) and relative standard deviations (RSD_R) for reproducibility of C-K₂O and W-K₂O obtained by proficiency testings were 8.36 % ~ 14.70 %, 0.13 % ~ 0.22 % and 1.1 % ~ 2.1 %, respectively. And mean values, standard deviations (RSD_R) for reproducibility and RSD_R of C-K₂O and W-K₂O obtained by collaborative studies were 9.85 % ~ 13.76 %, 0.12 % ~ 0.33 % and 1.2 % ~ 3.7 %, respectively. These results indicated that these methods performance characteristics were available in establishing criteria for a determination method of potassium.

Key words criteria approach, potassium, atomic absorption spectrometry, Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, **5**, 190~200, 2012)