

## 7 2012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

舟津正人<sup>1</sup>, 渡部絵里菜<sup>2</sup>, 阿部進<sup>3</sup>, 白井小枝<sup>4</sup>,  
稲葉茂幸<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, 液状複合肥料, 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, 2012 年度は液状複合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.

#### 2. 材料及び方法

##### 1) 共同試験用試料調製

液状複合肥料は, 20 kg 入りの 4 容器を 1 容器に移し静かに混合した後, 約 250 g 入りの試料 280 個を調製し内蓋付き容器に移し込み配付時まで常温保管した.

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

<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

<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

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、試料をよく混合して 9 等分した。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 等分して元に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、各区分から一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 180g 入りの試料 160 個を調製し、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封し配付まで常温保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	4	2	1	1	2	1	4
区分番号	6	5	2	4	3	3	5
	8	7	3	7	5	4	6
	9	8	6	9	7	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。液状複合肥料については水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 及び亜鉛 (Zn)、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それぞれ参加した試験室に送付した。

## 3. 共同試験成績の試験項目及び試験方法

### 1) 試験項目

液状複合肥料については、アンモニア性窒素 (A-N)、硝酸性窒素 (N-N)、水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)、水溶性苦土 (W-MgO)、水溶性マンガン (W-MnO)、水溶性ほう素 (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) 及びモリブデン (Mo) の 11 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) アンモニア性窒素 (A-N) は、肥料分析法 4.1.2.1 (蒸留法).C.1) により試料溶液を調製、同項.D により定量。

(2) 硝酸性窒素 (N-N) は、窒素全量を肥料分析法 4.1.3.1 (還元鉄法).C により測定し (1) で求めたアンモニア性窒素分を差し引いて定量する。又は、窒素全量を 4.1.3.2 (デバルダ合金法).C により測定し、(1) で求めたアンモニア窒素分を差し引いて定量する。又は、肥料分析法 4.1.3.4 (フェノール硫酸法).D により試料溶液を調製し同項.E.1) により定量する。

(3) 水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) は、肥料分析法 4.2.1.C.b により試料溶液を調製、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.

(4) 水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2) (付記)により試料溶液を調製, 4.3.3(フレイム光度法または原子吸光法).Eにより定量.

(5) 水溶性苦土(W-MgO)は、肥料分析法 4.6.1.C.bにより試料溶液を調製, 4.6.2(原子吸光法).Eにより定量.

(6) 水溶性マンガン(W-MnO)は、肥料分析法 4.2.1.C.bにより試料溶液を調製, 4.7.3(原子吸光法).Eにより定量.

(7) 水溶性ほう素(W- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、肥料分析法 4.8.2.Dにより試料溶液を調製, 4.8.3(アズメチンH法).Eにより定量.

(8) 鉄(Fe)は、肥料分析法 5.1.1.D.bにより試料溶液を調製, 5.17.2(原子吸光法).Eにより定量.

(9) 銅(Cu)は、肥料分析法 5.1.1.D.bにより試料溶液を調製, 5.18.2(原子吸光法).Eにより定量.

(10) 亜鉛(Zn)は、肥料分析法 5.1.1.D.bにより試料溶液を調製, 5.1.2(原子吸光法).Eにより定量.

(11) モリブデン(Mo)は、肥料分析法 5.1.1.D.bにより試料溶液を調製, 5.27.1(チオシアン酸ナトリウム法).Eにより定量. または、肥料分析法 5.27.1.D.bにより試料溶液を調製, 5.27.2(原子吸光法).Eにより定量.

(12) 可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)は、肥料分析法 4.4.1.B.bにより試料溶液を調製, 4.4.3(フッ化カリウム法).Dにより定量.

(13) アルカリ分(AL)は、肥料分析法 4.5.1.1.C.bにより試料溶液を調製, 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、同様の方法で試料溶液を調製, 可溶性石灰(S-CaO)(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(S-MgO)(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.

(14) 可溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料溶液を調製, 4.6.1(EDTA法).D.bにより定量. 又は、同様の方法で試料溶液を調製, 4.6.2(原子吸光法).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<sub>i</sub>)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(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)  $\text{RSD}_{\text{rob}}$  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。

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

- (10)  $\text{HorRat}_{\text{rob}}$  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、 $0.5 \leq \text{HorRat 値} \leq 2$  を許容範囲としている。

$$\text{HorRat}_{\text{rob}} = \text{NIQR} / \text{HSD} \quad \dots (i)$$

## 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。亜鉛及びびく溶性苦土の分散比は F 境界値を下回ることから有意水準 5 % で試料間に有意な差はないことを確認した。水溶性りん酸に関しては、F 境界線を越える値となったため、IUPAC/ISO/AOAC の新たなる統計手法に記載されている統計法により処理したところ次式のとおりであり、有意差は認められず、試験に用いる試料については、均一性を有することが確認された。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。

$$S^2_{\text{sam}} \leq F_1 \sigma^2_{\text{all}} + F_2 S^2_{\text{an}} \quad \text{判定式}$$

$$0.000363333 \leq 0.001986 \quad \text{(均質)}$$

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>
液状複合肥料	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.88	0.05	0.5	3.11
	Zn	0.062	0.01	0.5	1.81
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	6.81	0.05	1.5	1.93

- 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、鉍さいけい酸質肥料中の AL(S-MgO) が 91 % と最も高く、液状複合肥料中の A-N が 78 % 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、液状複合肥料では Cu の 15 %、鉍さいけい酸質肥料中では C-MgO の 11 % 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×0.5 及び HSD×2 を同図に表示した。

2006~2012 年度に実施した試験項目の Median、NIQR、RSD<sub>rob</sub> 及び HorRat<sub>rob</sub> 等について、液状複合肥料は表 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 9 試験室以上報告のあった試験方法別の Median、NIQR、RSD<sub>rob</sub>、HorRat<sub>rob</sub> 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 (%)
(液状複合肥料)							
A-N	130	102	78	12	9	16	12
N-N	115	98	85	6	5	11	10
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	131	111	85	8	6	12	9
W-K <sub>2</sub> O	131	112	85	3	2	16	12
W-MgO	116	99	85	8	7	9	8
W-MnO	112	93	83	6	5	13	12
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103	89	86	7	7	7	7
Fe	86	68	79	7	8	11	13
Cu	88	71	81	4	5	13	15
Zn	87	72	83	4	5	11	13
Mo	52	45	87	0	0	7	13
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO <sub>2</sub>	62	55	89	1	2	6	10
AL	77	67	89	6	8	4	5
S-CaO	59	49	83	4	7	6	10
S-MgO	58	53	91	0	0	5	9
C-MgO	81	68	84	4	5	9	11

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> (%)	Median <sup>2)</sup> (%)	$U_{95\%}$ <sup>3)</sup> (%)	SD <sup>4)</sup> (%)	NIQR <sup>5)</sup> (%)	HSD <sup>6)</sup> (%)	RSD <sub>rob</sub> <sup>7)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>8)</sup>
(液状複合肥料)								
A-N	2.41	2.39	0.01	0.16	0.04	0.08	1.9	0.53
N-N	2.16	2.17	0.02	0.30	0.10	0.08	4.8	1.34
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.90	2.86	0.01	0.21	0.06	0.10	2.1	0.61
W-K <sub>2</sub> O	2.42	2.43	0.01	0.18	0.06	0.09	2.4	0.68
W-MgO	1.71	1.68	0.01	0.13	0.05	0.06	3.1	0.83
W-MnO	1.24	1.25	0.01	0.10	0.03	0.05	2.4	0.61
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.241	0.240	0.002	0.014	0.009	0.012	3.6	0.72
Fe	0.242	0.240	0.003	0.068	0.013	0.012	5.4	1.09
Cu	0.0546	0.0545	0.0003	0.005	0.0014	0.0034	2.6	0.42
Zn	0.0595	0.0595	0.0006	0.008	0.0029	0.0036	4.8	0.78
Mo	0.210	0.210	0.003	0.028	0.010	0.011	4.7	0.92
(鉍さいけい酸質肥料)								
S-SiO <sub>2</sub>	35.90	36.15	0.13	0.99	0.48	0.60	1.3	0.80
AL	49.99	49.95	0.16	1.40	0.71	0.71	1.4	1.01
S-CaO	40.59	40.55	0.16	1.95	0.62	0.64	1.5	0.97
S-MgO	6.83	6.86	0.04	0.71	0.14	0.21	2.1	0.70
C-MgO	6.55	6.77	0.04	0.54	0.19	0.20	2.8	0.95

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

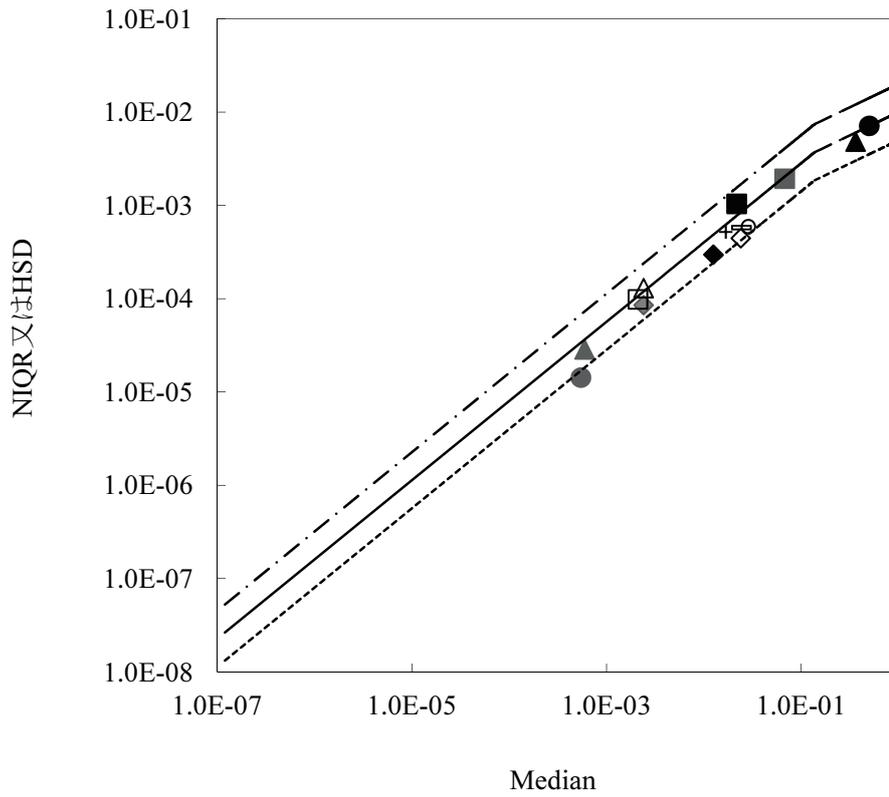


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- |                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| ◇ A-N(液状複合肥料)             | ■ N-N(液状複合肥料)        |
| ○ W-P2O5(液状複合肥料)          | = W-K2O(液状複合肥料)      |
| + W-MgO(液状複合肥料)           | ◆ W-Mn(液状複合肥料)       |
| ◆ W-B(液状複合肥料)             | △ Fe(液状複合肥料)         |
| ● Cu(液状複合肥料)              | ▲ Zn(液状複合肥料)         |
| □ Mo(液状複合肥料)              | ▲ S-SiO2 (鉍さいけい酸質肥料) |
| ● AL (鉍さいけい酸質肥料)          | ■ C-MgO (鉍さいけい酸質肥料)  |
| — · — · 累乗 (Horwitz修正式×2) | — 累乗 (Horwitz修正式)    |
| ····· 累乗 (Horwitz修正式×0.5) |                      |

表5-1 複合肥料における2006～2012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
	2012		130	2.39	0.04	1.9	0.53	0.08
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
	2012		115	2.17	0.10	4.8	1.34	0.08
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
	2012		131	2.86	0.06	2.1	0.61	0.10
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
	2012		131	2.43	0.06	2.4	0.68	0.09

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5-1 (続き)

試験項目	実施年	試験項目に由来する主な原料名	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)
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
	2012		116	1.68	0.05	3.1	0.83	0.06
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	0.83	0.02
W-MnO	2012		112	1.25	0.03	2.4	0.61	0.05
C-B <sub>2</sub> O <sub>2</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
	2012		103	0.240	0.009	3.6	0.72	0.012
Fe	2012		86	0.240	0.013	5.4	1.09	0.012
Cu	2012		88	0.0545	0.0014	2.6	0.42	0.0034
Zn	2012		87	0.0595	0.0029	4.8	0.78	0.0036
Mo	2012		52	0.210	0.010	4.7	0.92	0.011
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
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

表5-2 鉍さいけい酸質肥料における2006～2012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> (%)	NIQR <sup>2)</sup> (%)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>5)</sup> (%)
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
	2012		67	36.15	0.48	1.3	0.80	0.60
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
	2012		77	49.95	0.71	1.4	1.00	0.71
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
	2012		81	6.77	0.19	2.8	0.94	0.20

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

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> (%)	NIQR <sup>2)</sup> (%)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>5)</sup> (%)
(液状複合肥料)							
A-N	蒸留法	127	2.41	0.04	1.8	0.53	0.08
N-N	デバルタ合金法	77	2.18	0.09	4.1	1.15	0.08
	フェノール硫酸法	25	2.19	0.10	4.4	1.24	0.08
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	128	2.88	0.06	2.1	0.60	0.10
W-K <sub>2</sub> O	フレーム光度法	47	2.44	0.04	1.8	0.52	0.09
	原子吸光法	75	2.42	0.06	2.6	0.74	0.08
W-MgO	原子吸光法	104	1.69	0.04	2.6	0.71	0.06
	ICP発光分光分析法	9	1.81	0.08	4.5	1.23	0.07
W-MnO	原子吸光法	99	1.23	0.03	2.7	0.70	0.05
	ICP発光分光分析法	9	1.32	0.04	2.8	0.73	0.05
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	アゾメチン日法	92	0.240	0.008	3.2	0.64	0.012
	ICP発光分光分析法	11	0.251	0.005	1.9	0.39	0.012
Fe	原子吸光法	71	0.243	0.013	5.5	1.11	0.012
	ICP発光分光分析法	12	0.241	0.007	3.1	0.62	0.012
Cu	原子吸光法	76	0.0546	0.0014	2.5	0.41	0.0034
	ICP発光分光分析法	12	0.0550	0.0016	2.9	0.46	0.0034
Zn	原子吸光法	75	0.0586	0.0022	3.7	0.61	0.0036
	ICP発光分光分析法	12	0.0607	0.0045	7.5	1.23	0.0037
Mo	チオシアン酸ナトリウム法	32	0.212	0.009	4.2	0.83	0.011
	ICP発光分光分析法	15	0.213	0.010	4.6	0.91	0.011
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO <sub>2</sub>	ふっ化カリウム法	46	35.96	0.37	1.0	0.61	0.60
	過塩素酸法	13	36.09	0.63	1.7	1.05	0.60
AL	EDTA法	17	49.76	0.35	0.7	0.49	0.71
	原子吸光法	56	50.07	0.72	1.4	1.02	0.71
S-CaO	原子吸光法	57	40.53	0.60	1.5	0.95	0.64
S-MgO	原子吸光法	56	6.86	0.14	2.0	0.66	0.21
C-MgO	原子吸光法	69	6.59	0.18	2.7	0.90	0.20

1) 全体の中央値

4) ロバスト法から求めたHorRat値

2) 標準化された四分位範囲

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

### 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及び2-2に示した。図2-1については、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、図2-2については、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。

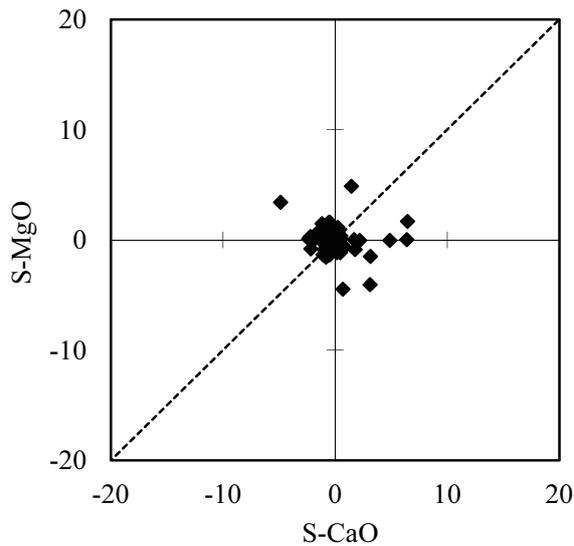


図2-1 鉍さいけい酸質肥料中の  
S-MgO-S-CaOのzスコアの関係

◆ 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)

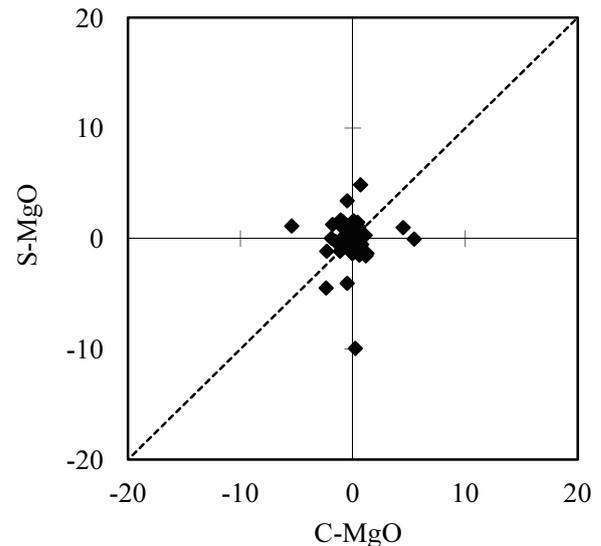


図2-2 鉍さいけい酸質肥料中の  
C-MgO-S-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

#### 4) 成分別の試験成績の評価

##### (1) 液状複合肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 130 試験室のうち、120 試験室が蒸留法、8 試験室が自動分析装置、インドフェノール法及びイオンクロマト測定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 3-1 に示す。平均値 2.41 %と Median 2.39 %はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 78 %であり、液状複合肥料の試験項目の中で最も低い値となった。NIQR 0.04 %は、HSD 0.08 %より小さい値であったが、2006～2011 年度の NIQR 0.07 %～0.18 %及び HSD 0.17 %～0.36 %と比較し HSD は低い値であった。「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、蒸留法が 6 試験室、自動分析装置、インドフェノール法及びイオンクロマト法が各 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。

##### (2) 液状複合肥料中の硝酸性窒素 (N-N)

参加 115 試験室のうち、6 試験室が還元鉄法、77 試験室がデバルダ合金法、25 試験室がフェノール硫酸法、2 試験室がイオンクロマト測定法、その他の方法を用いた試験室が 5 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 2.16 %と Median 2.17 %はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 85 %であった。NIQR 0.10 %は、HSD 0.08 %より大きい値であった。2009 年度の NIQR 0.11 %及び HSD 0.12 %より低い値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 10 %にあたる 11 試験室が該当し、デバルダ合金法が 6 試験室、フェノール硫酸法が 2 試験室、イオンクロマト測定法が 1 試験室、その他の方法が 2 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、デバルダ合金法では蒸留操作での突沸等による操作ミス、フェノール硫酸法では、蒸発皿での乾固が不十分であったこと等が考えられる。

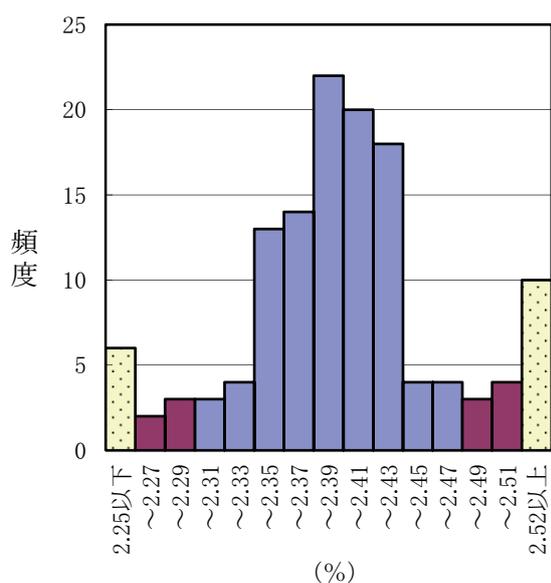


図3-1 液状複合肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

■満足 ■疑わしい ■不満足

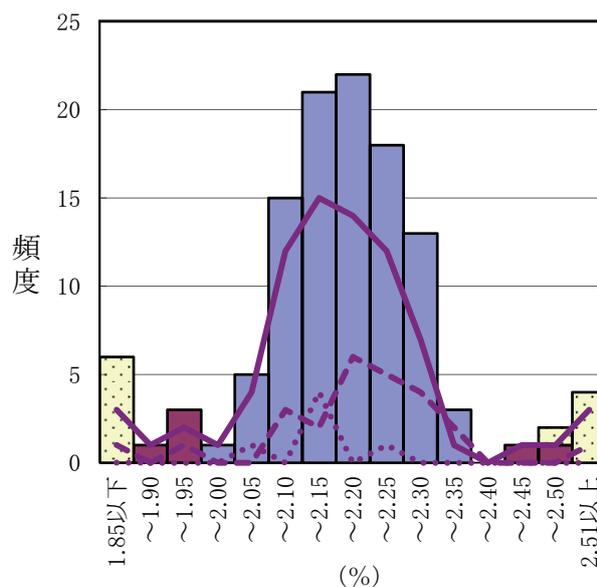


図3-2 液状複合肥料中の硝酸性窒素の分析成績

■満足 ■疑わしい ■不満足  
 ●●●●還元鉄法  
 ————デバルタ合金  
 - - - -フェノール硫酸

### (3) 液状複合肥料中の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

参加 131 試験室のうち、128 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法、2 試験室が ICP 発光分光分析法、1 試験室が硫酸モリブデン法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-3 に示す。平均値 2.90 %と Median 2.86 %であり、「満足」と評価された試験室は全体の 85 %であった。NIQR 0.06 %は、HSD 0.10 %より小さい値であり、2006~2011 年度の NIQR 0.08 %~0.52 %及び HSD 0.15 %~0.38 %と比較して NIQR , HSD 共に低い値を示した。「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、バナドモリブデン酸アンモニウム法が 11 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室によるものであった。

### (4) 液状複合肥料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)

参加 131 試験室のうち、75 試験室が原子吸光法、47 試験室がフレイム光度法、2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法、7 試験室が ICP 発光分光分析法であった。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。平均値 2.42 %と Median 2.43 %はほぼ一致し、「満足」と評価された試験室は全体の 85 %であった。NIQR 0.06 %は、HSD 0.09 %より小さい値であり、2006~2011 年度の NIQR 0.13 %~0.22 %及び HSD 0.24 %~0.38 % と比較して共に低い値であった。「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 11 試験室、フレイム光度法が 1 試験室、そして ICP 発光分光分析法が 4 試験室であった。ICP 発光分光分析法で分析を行った試験室が 7 試験室あったが 4 試験室が「不満足」であり、高い割合となった。

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。

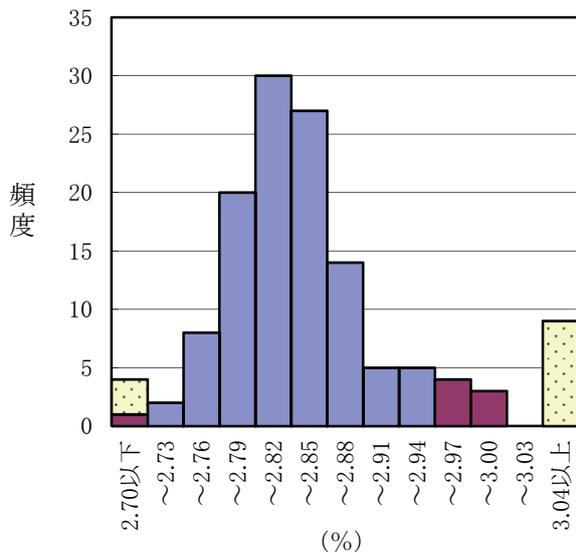


図3-3 液状複合肥料中の水溶性りん酸の分析成績

■満足 ■疑わしい ■不満足

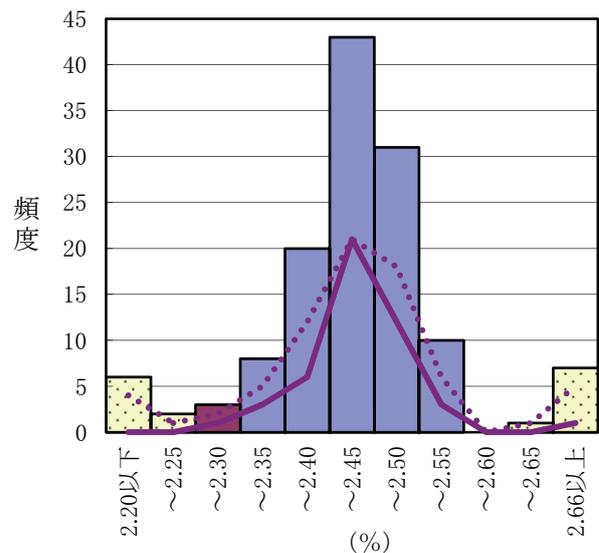


図3-4 液状複合肥料中の水溶性加里の分析成績

■満足 ■疑わしい  
■不満足 — フレーム法  
●●●●● 原子吸光法

#### (5) 液状複合肥料中の水溶性苦土(W-MgO)

参加 116 試験室のうち、104 試験室が原子吸光法、3 試験室が EDTA 法、9 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図3-5に示す。平均値 1.71 %とMedian 1.68 %はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 85 %であった。NIQR 0.05 %は HSD 0.06 %とほぼ一致し 2011 年度の NIQR 0.09 %は HSD 0.07 %と比較し NIQR が低い値となった。「不満足」と評価された試験室は全体の 8 %にあたる 9 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 7 試験室、EDTA 法及び ICP 発光分光分析法が各 1 試験室であった。原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

#### (6) 液状複合肥料中の水溶性マンガン(W-MnO)

参加 112 試験室のうち、99 試験室が原子吸光法、4 試験室が過よ素酸カリウム法、9 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図3-6に示す。平均値 1.24 %とMedian 1.25 %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 0.03 %は HSD 0.05 %と比較し小さい値となった。「不満足」と評価された試験室は全体の 12 %にあたる 13 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 10 試験室、過よ素酸カリウム法が 1 試験室、ICP 発光分光分析法が 2 試験室であった。原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

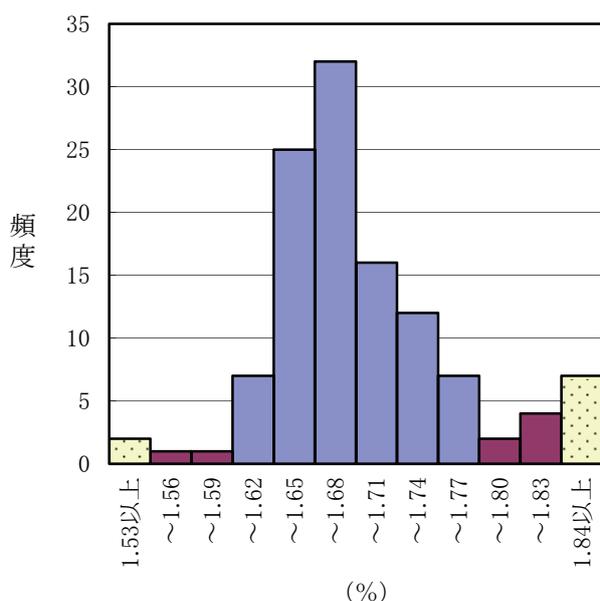


図3-5 液状複合肥料中の水溶性苦土の分析成績

■満足 ■疑わしい □不満足

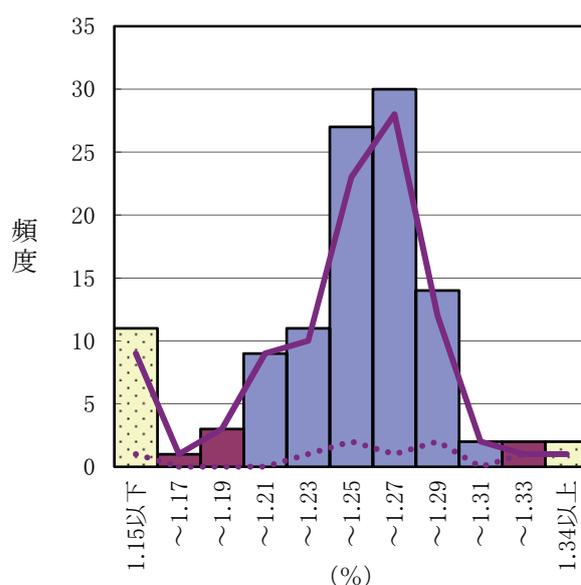


図3-6 液状複合肥料中の水溶性マンガン分析成績

■満足 ■疑わしい  
 □不満足 ■原子吸光法  
 ●●●●● ICP-AES法

#### (7) 液状複合肥料中の水溶性ほう素(W- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

参加 103 試験室のうち、92 試験室がアゾメチン H 法、11 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-7 に示す。平均値 0.241 %と Median 0.240 %はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 86 %であった。NIQR 0.009 %は HSD 0.012 %と比較し小さい値となった。2006~2011 年度の NIQR 0.01 %~0.02 %及び HSD 0.01 %~0.02 % と比較して同様の値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 7 %にあたる 7 試験室が該当し、内訳はアゾメチン H 法が 6 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。アゾメチン H 法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

#### (8) 液状複合肥料中の鉄(Fe)

参加 86 試験室のうち、71 試験室が原子吸光法、3 試験室がフェナントロリン法、12 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-8 に示す。平均値 0.242 %と Median 0.240 %はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 79 %であった。NIQR 0.013 %は HSD 0.012 %とほぼ一致した。「不満足」と評価された試験室は全体の 13 %にあたる 11 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 9 試験室、ICP 発光分光分析法が 2 試験室であった。原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

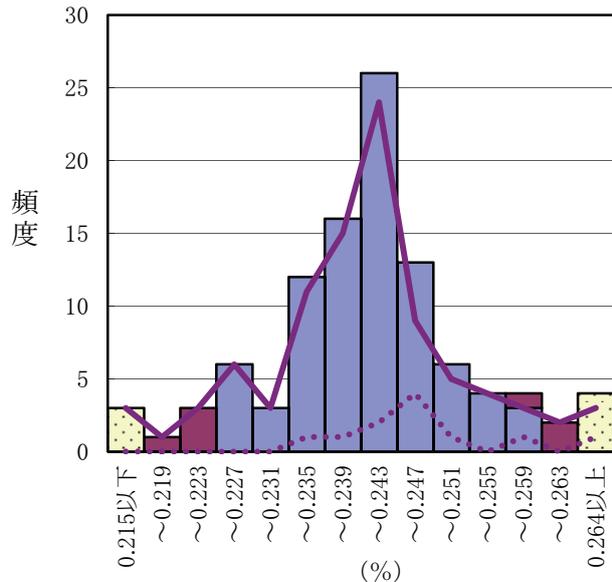


図3-7 液状複合肥料中の水溶性ほう素の分析成績

■ 満足                      ■ 疑わしい  
 ■ 不満足                    ■ アゾメチンH法  
 ●●●●● ICP-AES法

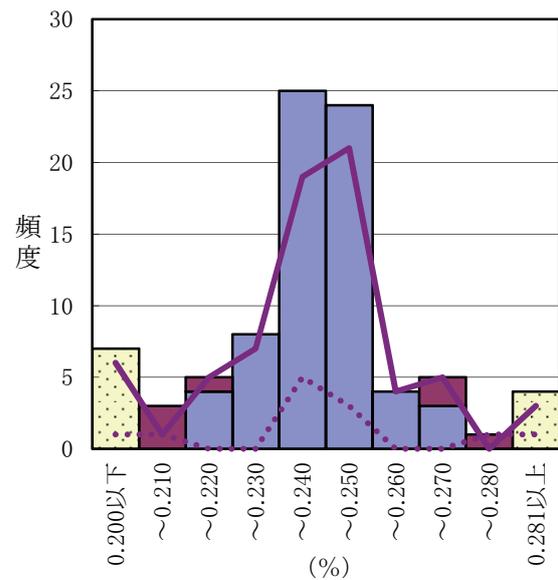


図3-8 液状複合肥料中の鉄の分析成績

■ 満足                      ■ 疑わしい  
 ■ 不満足                    ■ 原子吸光法  
 ●●●●● ICP-AES法

#### (9) 液状複合肥料中の銅(Cu)

参加 88 試験室のうち、76 試験室が原子吸光法、12 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。平均値 0.0546 %と Median 0.0545 %はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 81 %であった。NIQR 0.013 %は HSD 0.012 %とほぼ一致した。「不満足」と評価された試験室は全体の 15 %にあたる 13 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 10 試験室、ICP 発光分光分析法が 3 試験室であった。原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

#### (10) 液状複合肥料中の亜鉛(Zn)

参加 87 試験室のうち、75 試験室が原子吸光法、12 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-10 に示す。平均値 0.0595 %と Median 0.0595 %は一致し「満足」と評価された試験室は全体の 83 %であった。NIQR 0.0029 %は HSD 0.0036 %であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 13 %にあたる 11 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 8 試験室、ICP 発光分光分析法が 3 試験室であった。原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

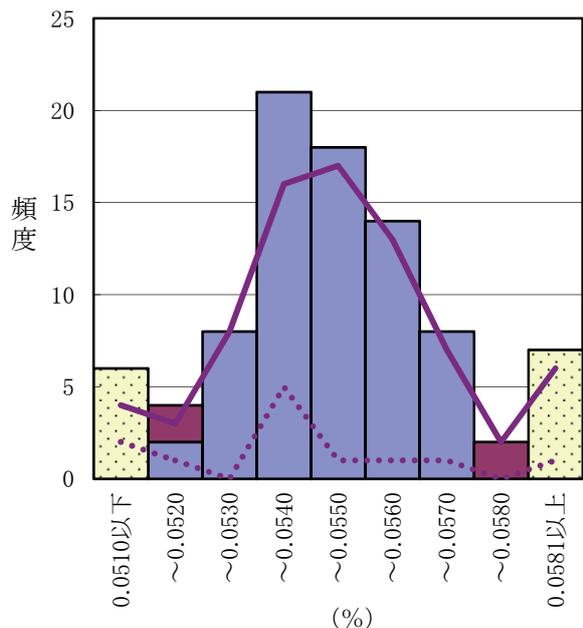


図3-9 液状複合肥料中の銅の分析成績

■ 満足                      ■ 疑わしい  
 ■ 不満足                    ■ 原子吸光法  
 ..... ICP-AES法

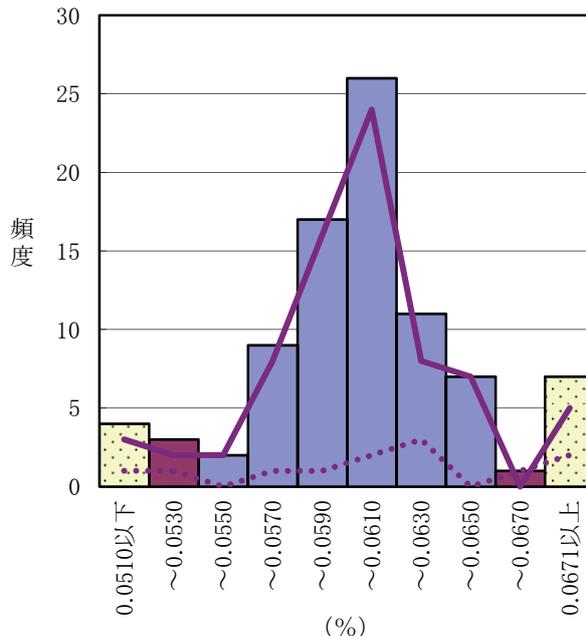


図3-10 液状複合肥料中の鉛の分析成績

■ 満足                      ■ 疑わしい  
 ■ 不満足                    ■ 原子吸光法  
 ..... ICP-AES法

(11) 液状複合肥料中のモリブデン(Mo)

参加 52 試験室のうち、32 試験室がチオシアン酸ナトリウム法、5 試験室が原子吸光法、15 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-11 に示す。平均値 0.210 %と Median 0.210 %は一致し「満足」と評価された試験室は全体の 87 %であり液状複合肥料の試験項目中で最も高い値となった。NIQR 0.0010 %は HSD 0.011 %であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 13 %にあたる 7 試験室が該当し、内訳はチオシアン酸ナトリウム法が 5 試験室、原子吸光法が 1 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。チオシアン酸ナトリウム法及び ICP 発光分光分析法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

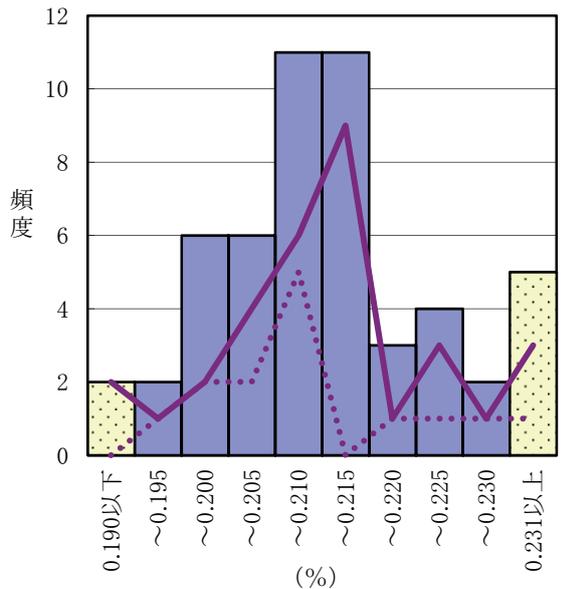


図11 液状複合肥料中のモリブデンの分析成績

■ 満足                      ■ 疑わしい  
■ 不満足                    — チオン酸ナトリウム法  
● ICP-AES法

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

参加 67 試験室のうち、46 試験室がフッ化カリウム法、13 試験室が過塩素酸法、塩酸法が 2 試験室及び ICP 発光分光分析法が 1 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 35.90 %と Median 36.15 %はやや剥離したが、「満足」と評価された試験室は全体の 89 %であった。NIQR 0.48 %は、HSD 0.60 %より小さい値であった。2006～2011 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 6 試験室であり、内訳はフッ化カリウム法が 3 試験室、過塩素酸法、塩酸法及び ICP 発光分光分析法が各 1 試験室であった。

フッ化カリウム法及び過塩素酸法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

#### (13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 77 試験室のうち、56 試験室が原子吸光法、17 試験室が EDTA 法、4 試験室が ICP 発光分光分析法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-2 に示す。平均値 49.99 %と Median 49.95 %はほぼ一致しており、「満足」と評価された試験室は全体の 87 %であった。NIQR 0.71 %は、HSD 0.71 %と同じ値を示した。「不満足」と評価された試験室は全体 5 %にあたる 4 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 4 試験室であった。

原子吸光法及び EDTA 法による分析成績について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有意水準 5 %で有意な差は認めなかった。

S-CaO の試験成績の報告を 59 試験室、S-MgO の試験成績の報告を 58 試験室から受けた。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 40.59 %と Median 40.55 %はほぼ一致し、NIQR は 0.62 %であり、6 試験室が「不満足」という結果であった。一方、S-MgO の平均値 6.83 %と Median 6.86 %はほぼ一致し、NIQR は 0.14 %であり、5 試験室が「不満足」という評価であった。

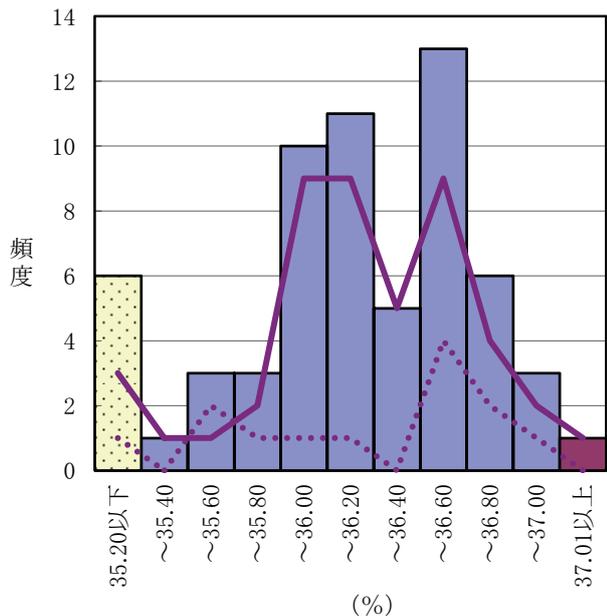


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

満足  
 不満足  
 疑わしい  
 過塩素酸法  
 フッ化カルウム法

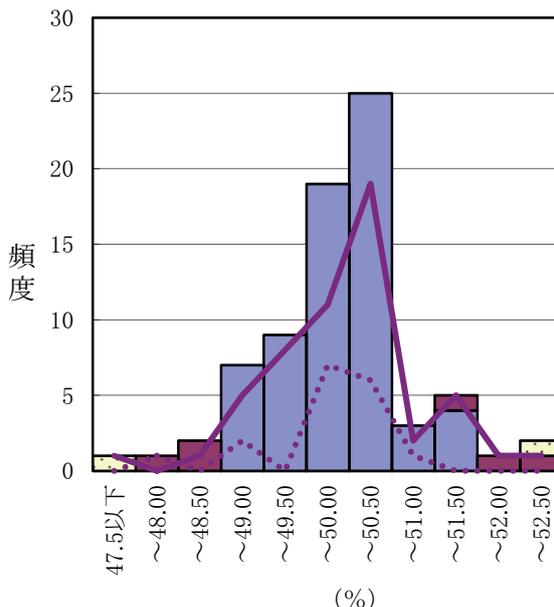


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

満足  
 不満足  
 疑わしい  
 EDTA法  
 原子吸光法

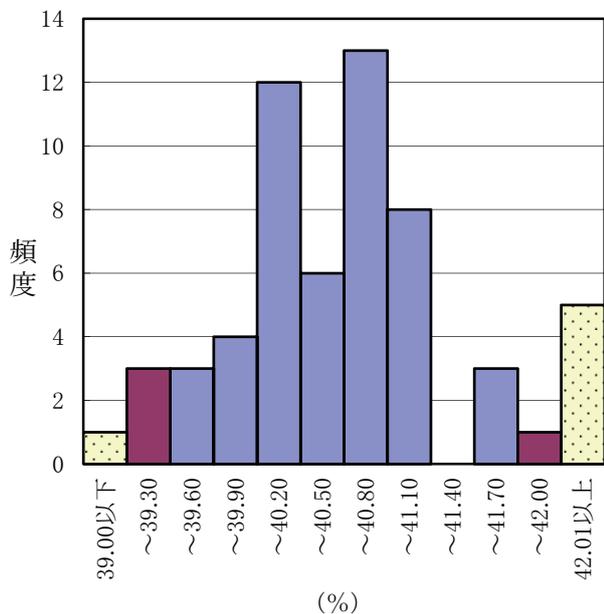


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

満足  
 疑わしい  
 不満足

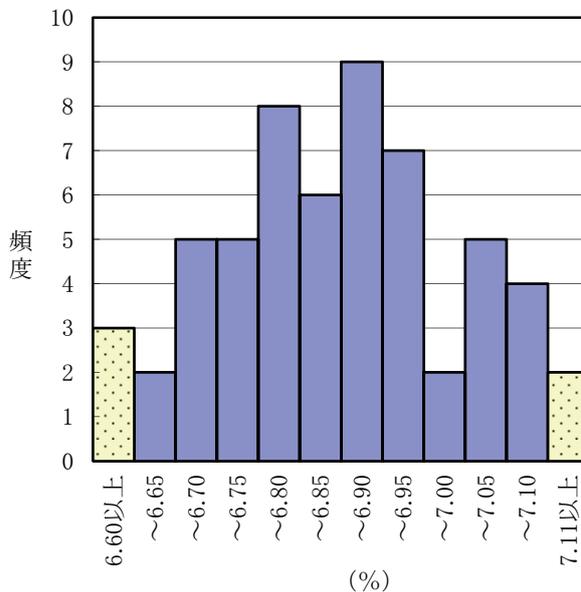


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

満足  
 疑わしい  
 不満足

(14) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加 81 試験室のうち、69 試験室が原子吸光法、7 試験室が EDTA 法、5 試験室が ICP 発光分光分析法を

用いた。試験成績の度数分布を図4-5に示す。平均値6.55%とMedian 6.77%と乖離していた。「満足」と評価された試験室は全体の84%であった。NIQR 0.19%は、HSD 0.20%とほぼ同様の値となった。2006～2011年度のNIQR 0.11%～0.23%及びHSD 0.08%～0.19%と比較してほぼ同程度の値となった。「不満足」と評価された試験室は全体の11%にあたる9試験室が該当し、内訳は原子吸光法が7試験室、ICP発光分光分析法及びEDTA法が各1試験室であった。

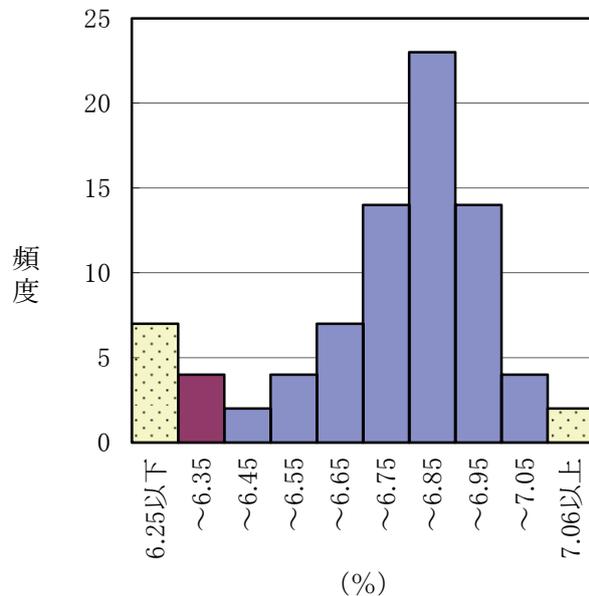


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中の  
く溶性苦土の分析成績

■満足 ■疑わしい □不満足

## 6. 総 括

2012年度外部精度管理のための共同試験は、液状複合肥料11成分に136試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に84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78%～89%、「不満足( $|z| \geq 3$ )」と評価された試験室の割合は5%～13%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9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。

「不満足」となった成分は液状複合肥料の効果発現促進材である鉄、銅、亜鉛及びモリブデンで割合が高くなっており、分析経験の不足に起因するものと思われる。また、ICP発光分光分析法については、成分によって「不満足」な測定値が出やすい傾向が認められた。

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ない。

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、ジェイカムアグリ株式会社 黒崎工場及びいなほ化工株式会社 富山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 2012

Masato FUNATSU<sup>1</sup>, Erina WATANABE<sup>2</sup>, Shin ABE<sup>3</sup>, Sae SHIRAI<sup>4</sup>,  
Shigeyuki INABA<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

<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 2012, using reference materials of fluid mixed fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". ammonium nitrogen (A-N), Nitrate nitrogen (N-N), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), water-soluble magnesium (W-MgO), water-soluble manganese (W-MnO), water-soluble boron (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Iron(Fe), copper (Cu), zinc (Zn), molybdenum (Mo) were analyzed using a fluid mixed fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO<sub>2</sub>), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slag fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 136 participants which received a fluid mixed fertilizer sample, 45~131 results were returned for each element. From the 84 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 58~81 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 78 %~89 % 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. Where more than 9 results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

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

(Research Report of Fertilizer, **6**, 61~83, 2013)