

7 2013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

矢野愛子¹, 千田正樹², 坂東悦子², 鈴木知華³, 宮下靖司⁴,
稲葉茂幸⁵, 豊留夏紀⁶, 白井裕治⁷, 上沢正志⁸

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 17043, 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)¹⁾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²⁾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, 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年度より全国6カ所の肥料品質保全協議会に属する試験所等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は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考に解析し, 2013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.

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 µm 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

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)福岡センター

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

(現)農林水産省東海農政局消費・安全部

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

した。その後、試料をよく混合し、のし餅状に拵げて短冊状に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200g入りの試料220個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

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のち、試料をよく混合し、のし餅状に拵げて短冊状に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180g入りの試料165個を調製し、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 混合操作表

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

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコル⁴⁾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りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性マンガン(C-MnO)、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室に送付した。2013年度、化成肥料は143試験室、鉍さいけい酸質肥料は82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)、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)、水溶性苦土(W-MgO)、く溶性マンガン(C-MnO)、く溶性ほう素(C-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)及びカドミウム全量(T-Cd)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-SiO₂)、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)⁵⁾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) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).C.1)により定量. 但し、揮発物の補正は行わない.
- (2) 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.
- (3) く溶性りん酸(C-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)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.c)により定量.
- (4) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)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.
- (5) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2)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測光法).E)により定量. なお、当該肥料は硫酸加里苦土を含有している.
- (6) く溶性苦土(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る.
- (7) 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(原子吸光測光法).E)により定量.
- (8) く溶性マンガン(C-MnO)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料溶液を調製, 4.7.3(原子吸光測光法).E)により定量.
- (9) く溶性ほう素(C-B₂O₃)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料溶液を調製, 4.8.3(アゾメチンH法).E.(付記)2)により定量.
- (10) ひ素全量(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)により試料溶液を調製, 同項.E)により定量. 又は、同様の方法で試料溶液を調製, 5.24.2(原子吸光測光法).E)により定量.
- (11) カドミウム全量(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)により試料溶液を調製, 同項 E.a)により定量. 又は、同様の方法で試料溶液を調製, 5.19.1.E.(溶媒抽出法)により定量.
- (12) 可溶性けい酸(S-SiO₂)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る.
- (14) く溶性苦土(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る.

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.

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

ロバスト標準偏差(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 17043 (JIS Q 17043)³⁾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(s)。
- (7) ロバスト標準偏差(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^{6~8)}((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。

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

(10) $HorRat_{rob}$ は、ロバスト標準偏差から求めた $HorRat$ 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⁹⁾では、 $0.5 < HorRat \text{ 値} \leq 2$ 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、分散比が F 境界値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。また、併行相対標準偏差 RSD_r 及び併行精度を含む試料間相対標準偏差 RSD_{b+r} はそれぞれ 0.6 %～2.2 %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	試料数	平均値 ¹⁾ (%) ²⁾	s_r ³⁾ (%) ²⁾	RSD_r ⁴⁾ (%)	s_{bb} ⁵⁾ (%) ²⁾	s_{b+r} ⁶⁾ (%) ²⁾	RSD_{b+r} ⁷⁾ (%)	F 値 ⁸⁾⁹⁾
化成肥料	C-P ₂ O ₅	10	20.76	0.12	0.6	0.10	0.15	0.7	2.48
	C-MnO	10	0.519	0.011	2.2	0	0.011	2.2	0.58
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	3.76	0.02	0.6	0.01	0.02	0.6	1.23

1) 総平均定量値(試料数×2点併行分析)

2) 質量分率

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 試料間標準偏差

6) 併行精度を含む試料間標準偏差 $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

7) 併行精度を含む試料間相対標準偏差

8) 一元配置分散分析により算出された分散比

9) F 限界値: $F(9,10;0.05)=3.02$

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)～(2)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、化成肥料中の A-N が 100 %と最も高く、化成肥料中の C-MnO が 77 %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の割合は、化成肥料では T-Cd の 14 %、鉍さいけい酸質肥料中では C-MgO の 13 %がそれぞれ最も高い結果であった。

4.2) (3)～(10)で求めた統計量を表 4 に示した。多くの成分で全体の Mean は Median とほぼ一致したが、一部で Mean と Median の差が大きい項目もみられ、外れ値の影響を若干受けていることが推定された。また、全体

の標準偏差 SD は、ロバスト法によって得られた NIQR と比較して基本的に大きな値を示し、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。

2006～2013 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 7 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$ ¹⁾		$2 < z < 3$ ²⁾		$3 \leq z $ ³⁾	
		試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)
(化成肥料)							
Mois	136	135	99	1	1	0	0
A-N	136	136	100	0	0	0	0
C-P ₂ O ₅	129	108	84	7	5	14	11
W-P ₂ O ₅	134	120	90	9	7	5	4
W-K ₂ O	132	117	89	8	6	7	5
C-MgO	129	111	86	6	5	12	9
W-MgO	120	119	99	1	1	0	0
C-MnO	115	89	77	14	12	12	10
C-B ₂ O ₃	104	93	89	4	4	7	7
T-As	52	47	90	3	6	2	4
T-Cd	65	53	82	3	5	9	14
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	60	53	88	4	7	3	5
AL	78	69	88	6	8	3	4
S-CaO	61	53	87	7	11	1	2
S-MgO	61	53	87	3	5	5	8
C-MgO	79	67	85	2	3	10	13

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 ¹⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	$U_{95\%}$ ³⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	s ⁴⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	NIQR ⁵⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	HSD ⁶⁾ (%, mg/kg) ⁹⁾	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	2.88	2.93	0.14	0.70	0.84	0.10	28.7	8.42
A-N	9.87	9.92	0.13	0.55	0.74	0.28	7.5	2.63
C-P ₂ O ₅	20.64	20.60	0.04	1.21	0.20	0.45	1.0	0.44
W-P ₂ O ₅	12.05	12.09	0.07	0.53	0.38	0.33	3.1	1.14
W-K ₂ O	11.70	11.74	0.06	0.62	0.35	0.32	3.0	1.08
C-MgO	6.19	6.18	0.02	0.51	0.13	0.19	2.2	0.71
W-MgO	3.75	3.79	0.12	0.60	0.68	0.12	18.0	5.50
C-MnO	0.517	0.513	0.003	0.067	0.014	0.023	2.8	0.64
C-B ₂ O ₃	0.248	0.246	0.003	0.033	0.014	0.012	5.5	1.11
T-As	10.22	10.31	0.27	1.16	0.99	1.16	9.6	0.85
T-Cd	3.07	3.02	0.06	0.46	0.24	0.41	8.1	0.60
(鉍さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	35.15	35.18	0.14	0.71	0.55	0.59	1.6	0.92
AL	36.78	36.79	0.21	1.23	0.95	0.61	2.6	1.56
S-CaO	30.19	30.09	0.18	0.90	0.70	0.55	2.3	1.27
S-MgO	4.59	4.62	0.04	0.29	0.16	0.15	3.4	1.06
C-MgO	3.88	3.77	0.03	0.67	0.14	0.12	3.6	1.11

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) ロバスト標準偏差

6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

7) ロバスト相対標準偏差

8) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は% (質量分率)

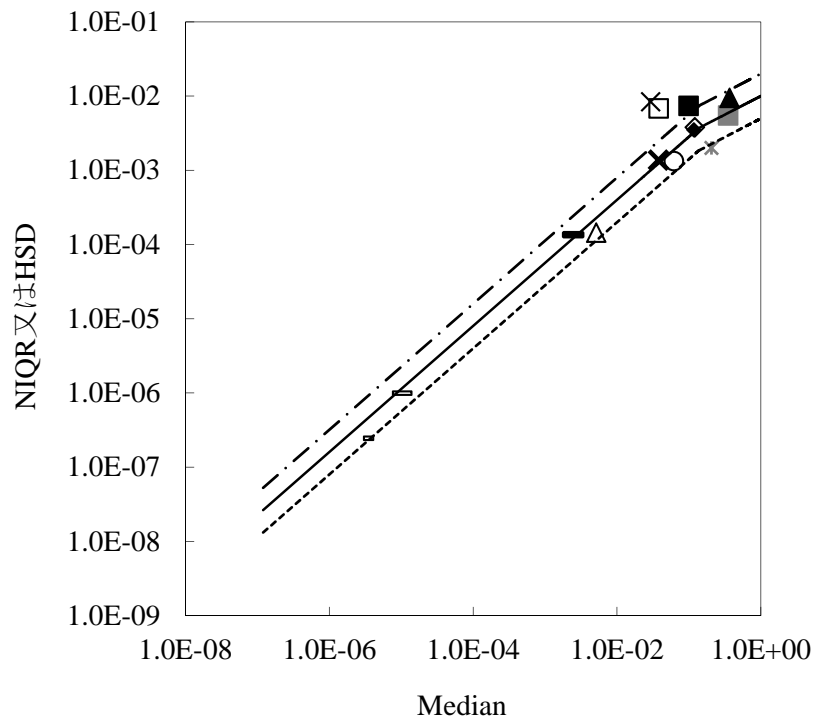


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式によるHSDの関係

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| × Mois (化成肥料) | ■ A-N (化成肥料) |
| × C-P2O5 (化成肥料) | ◇ W-P2O5 (化成肥料) |
| ◆ W-K2O (化成肥料) | ○ C-MgO (化成肥料) |
| □ W-MgO (化成肥料) | △ C-MnO (化成肥料) |
| ■ C-B2O3 (化成肥料) | - T-As (化成肥料) |
| - T-Cd (化成肥料) | ■ 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) | ----- 累乗 (Horwitz修正式×0.5) |
| - · - 累乗 (Horwitz修正式×2) | |

表5-1 複合肥料における2006～2013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 ¹⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾
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
	2013		136	2.93	0.84	28.7	8.42	0.10
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 ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33	0.29
C-P ₂ O ₅	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
	2013	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	129	20.60	0.20	1.0	0.44	0.45
S-P ₂ O ₅	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 ₂ O ₅	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
	2013	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	134	12.09	0.38	3.1	1.14	0.33
C-K ₂ O	2011	硫酸加里	122	10.41	0.23	2.2	0.79	0.29
W-K ₂ 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
2013	塩化加里,硫酸加里苦土	132	11.74	0.35	3.0	1.08	0.32	

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 ¹⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾
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
	2013	副産苦土肥料, 硫酸加里苦土	129	6.18	0.13	2.2	0.71	0.19
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
	2013	硫酸加里苦土	120	3.79	0.68	18.0	5.50	0.12
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	0.83	0.02
	2013	熔成微量元素複合肥料	115	0.51	0.01	2.8	0.64	0.02
W-MnO	2012		112	1.25	0.03	2.4	0.61	0.05
C-B ₂ O ₃	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.28	0.02	5.6	1.16	0.01
	2013	熔成微量元素複合肥料	104	0.25	0.01	5.5	1.11	0.01
W-B ₂ O ₃	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
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
	2013		52	10.31	0.99	9.6	0.85	1.16
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
	2013		65	3.02	0.24	8.1	0.60	0.41

1) 全体の中央値

2) ロバスト標準偏差

3) ロバスト相対標準偏差

4) ロバスト標準偏差から求めた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% (質量分率)

表5-2 鉍さいけい酸質肥料における2006～2013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 ¹⁾ (%) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%) ⁶⁾	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%) ⁶⁾
S-SiO ₂	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
	2013		60	35.18	0.55	1.6	0.92	0.59
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
	2013		78	36.79	0.95	2.6	1.56	0.61
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
	2013		79	3.77	0.14	3.6	1.11	0.12

1) 全体の中央値

2) ロバスト標準偏差

3) ロバスト相対標準偏差

4) ロバスト標準偏差から求めた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) 質量分率

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 ¹⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾
(化成肥料)							
Mois	加熱減量法	136	2.93	0.84	28.7	8.42	0.10
A-N	蒸留法	130	9.92	0.75	7.5	2.66	0.28
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	128	20.60	0.19	0.9	0.43	0.45
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	133	12.08	0.39	3.2	1.16	0.33
W-K ₂ O	フレーム光度法	57	11.72	0.39	3.3	1.19	0.32
	原子吸光法	65	11.81	0.33	2.8	1.00	0.33
C-MgO	原子吸光法	116	6.17	0.13	2.1	0.69	0.19
	ICP発光分光分析法	9	6.22	0.10	1.5	0.51	0.19
W-MgO	原子吸光法	109	3.80	0.63	16.6	5.07	0.12
	ICP発光分光分析法	7	3.06	0.86	28.1	8.31	0.10
C-MnO	原子吸光法	102	0.513	0.013	2.5	0.56	0.023
	ICP発光分光分析法	9	0.519	0.030	5.9	1.33	0.023
C-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	95	0.247	0.014	5.6	1.12	0.012
	ICP発光分光分析法	8	0.243	0.005	2.0	0.40	0.012
T-As	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	29	10.13	0.90	8.9	0.79	1.14
	原子吸光法	17	10.49	0.63	6.0	0.53	1.18
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	9	3.20	0.39	12.3	0.91	0.43
	原子吸光法(D2補正)	21	3.11	0.51	16.4	1.22	0.42
	原子吸光法(ゼーマン補正)	26	3.02	0.11	3.7	0.27	0.41
	ICP発光分光分析法	8	2.70	0.14	5.4	0.39	0.37
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	46	35.14	0.55	1.6	0.93	0.59
	過塩素酸法	11	35.50	0.70	2.0	1.18	0.60
AL	EDTA法	15	37.30	1.01	2.7	1.66	0.61
	原子吸光法	59	36.56	0.86	2.4	1.42	0.60
S-CaO	原子吸光法	59	30.06	0.65	2.2	1.18	0.55
S-MgO	原子吸光法	59	4.62	0.15	3.2	1.01	0.15
C-MgO	EDTA法	7	3.86	1.35	34.9	10.68	0.13
	原子吸光法	68	3.75	0.11	3.1	0.93	0.12

1) 全体の中央値

2) ロバスト標準偏差

3) ロバスト相対標準偏差

4) ロバスト標準偏差から求めた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%(質量分率)

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～図2-7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C-P₂O₅とC-MgO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C-P₂O₅とW-P₂O₅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)の関係図である。

更に、この関係図に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が要因であると考えられる。

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。

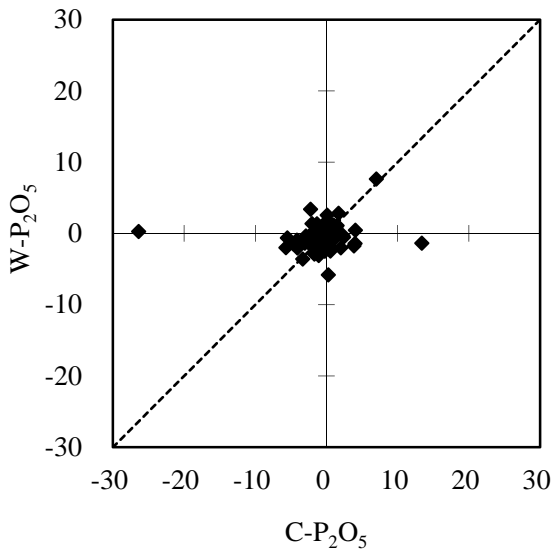


図2-1 化成肥料中のW-P₂O₅-C-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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)

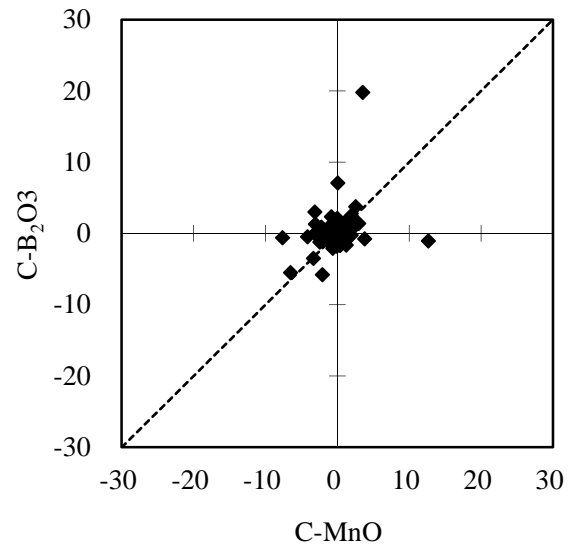


図2-2 化成肥料中のC-B₂O₃-C-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

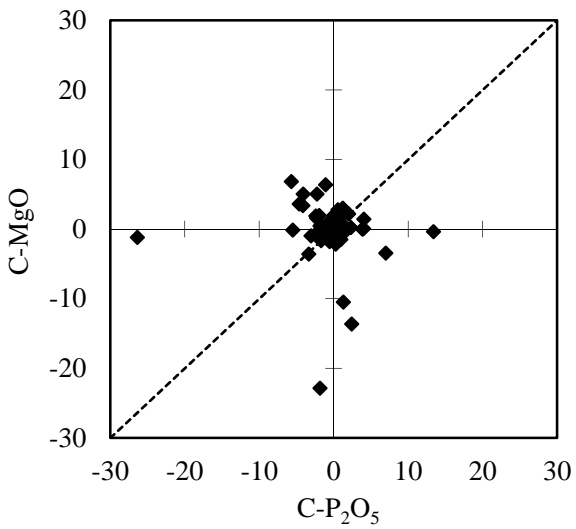


図2-3 化成肥料中のC-MgO-C-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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)

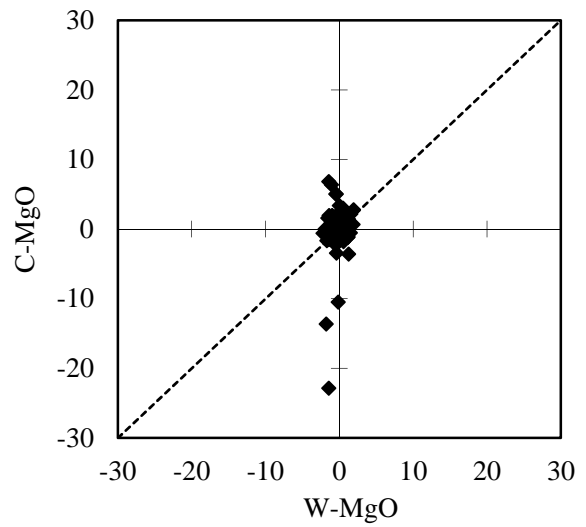


図2-4 化成肥料中のC-MgO-W-MgOのzスコアの関係

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

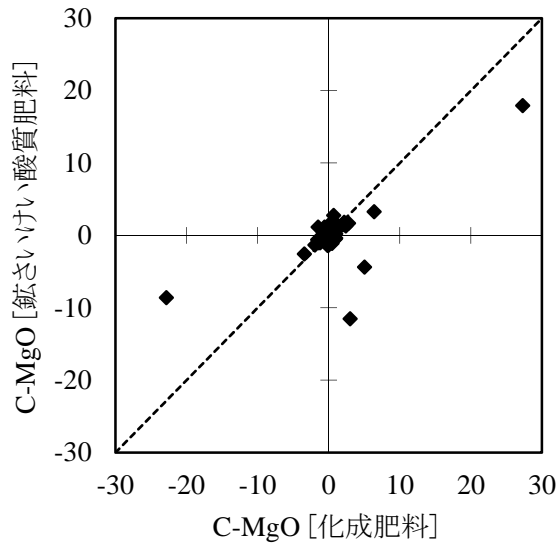


図2-5 鉍さいけい酸質肥料及び化成肥料中のC-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

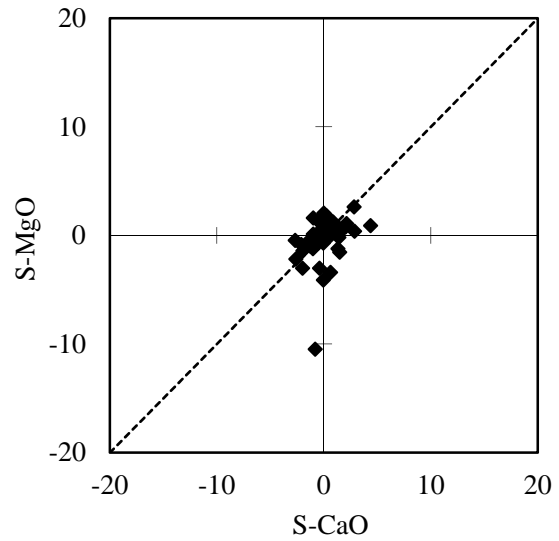


図2-6 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO-S-CaOのzスコアの関係

◆ 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)

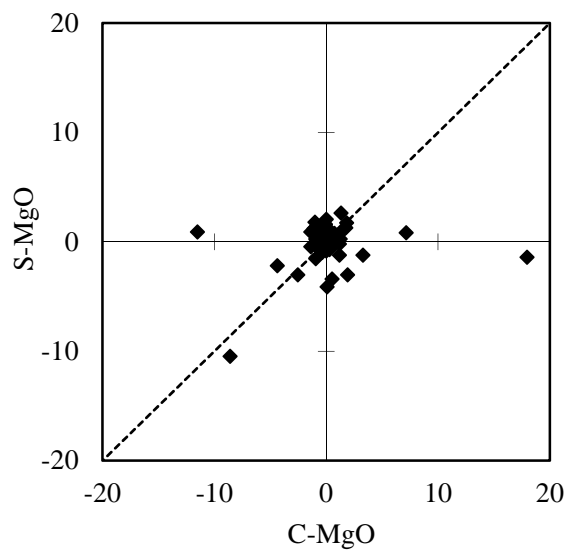


図2-7 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO-C-MgOのzスコアの関係

◆ 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 136 試験室のうち、全ての試験室が加熱減量法により分析した。試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。平均値 2.88 % (質量分率)と Median 2.93 % (質量分率)はやや乖離し、「満足」と評価された試験室は全体の 99 %であった。NIQR 0.84 % (質量分率)は、HSD 0.10 % (質量分率)より大きい値であり、2006～2011 年度の

NIQR 0.12 % (質量分率) ~ 0.41 % (質量分率) 及び HSD 0.04 % (質量分率) ~ 0.16 % (質量分率) と比較しても今回の NIQR は大きな値であった。「不満足」と評価された試験室は存在しなかった。当該化成肥料の原料である過りん酸石灰は加熱により損失されやすい結晶水を含み、加熱時間は 3 時間が採用されているが乾燥機内の温度不均一等によりばらつきが大きく生じたことが考えられる。乾燥機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機を使用することが望ましい。また、機内の気流により試料が飛散することがあるので留意されたい。

(2) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加 136 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による方法を用い、1 試験室が通気法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-2 に示す。平均値 9.87 % (質量分率) と Median 9.92 % (質量分率) はやや乖離し、全ての試験室が「満足」と評価された。NIQR 0.74 % (質量分率) は、HSD 0.28 % (質量分率) より大きい値であった。蒸留法における蒸留操作の初期はアンモニアの流出が多いため、水酸化ナトリウムを添加後は、蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着するよう留意されたい。

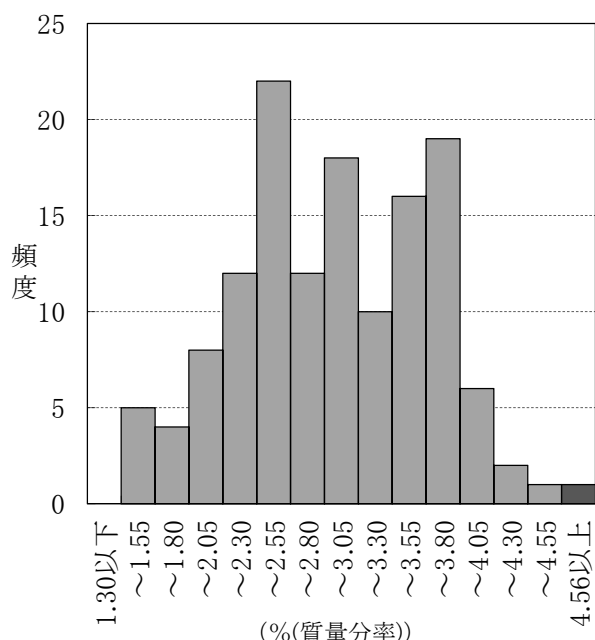


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績

■満足 ■疑わしい

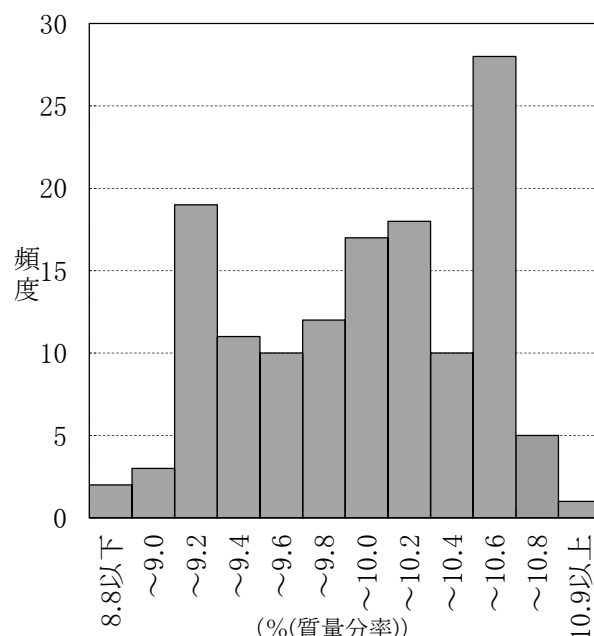


図3-2 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

■満足

(3) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

参加 129 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、1 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 3-3 に示す。平均値 20.64 % (質量分率) と Median 20.60 % (質量分率) 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 0.20 % (質量分率) は、HSD 0.45 % (質量分率) より小さい値であり、「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % にあたる 14 試験室が該当し、全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。く溶性りん酸の測定時には、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 分以内に測定を終了させることに留意されたい。

(4) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 134 試験室のうち、133 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム法、1 試験室がモリブデン青法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-4 に示す。平均値 12.05 % (質量分率)と Median 12.09 % (質量分率)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。NIQR 0.38 % (質量分率)は、HSD 0.33 % (質量分率)よりやや大きい値であり、「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、全てバナドモリブデン酸アンモニウム法により分析した試験室であった。

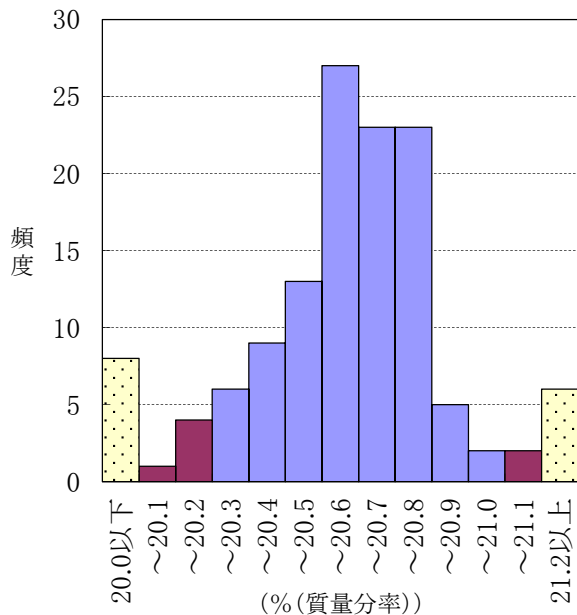


図3-3 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

■満足 ■疑わしい □不満足

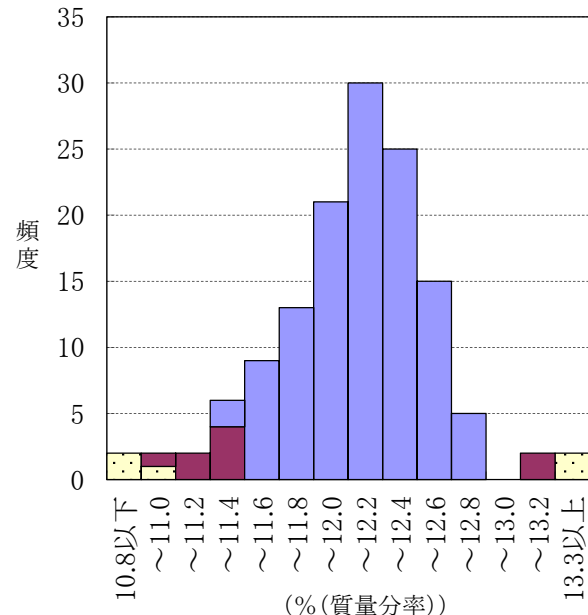


図3-4 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

■満足 ■疑わしい □不満足

(5) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加 132 試験室のうち、65 試験室が原子吸光法、57 試験室がフレイム光度法、5 試験室が ICP 発光分光分析法、4 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法を用いた。また、1 試験室が原子吸光法及びフレイム光度法による測定値の平均値を分析成績として報告した。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。平均値 11.70 % (質量分率)と Median 11.74 % (質量分率)はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 89 %であった。NIQR 0.35 % (質量分率)は HSD 0.32 % (質量分率)とほぼ一致した。「不満足」と評価された試験室は全体の 5 %にあたる 7 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 4 試験室、ICP 発光分光分析法が 2 試験室及びフレイム光度法が 1 試験室であった。原子吸光法及びフレイム光度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 % で有意な差が認められた。フレイム光度法において低値傾向の分析成績がみられており、りん酸、ほう酸等の共存物質によるカリウム測定値への負の干渉が認められる場合は測定する溶液を希釈する等の加えることを推奨する。フレイム光度法及び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。

(6) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 129 試験室のうち, 116 試験室が原子吸光法, 9 試験室が ICP 発光分光分析法, 4 試験室が EDTA 法を用いた. 試験成績の度数分布を図 3-6 に示す. 平均値 6.19 % (質量分率)と Median 6.18 % (質量分率)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 0.13 % (質量分率)は HSD 0.19 % (質量分率)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 9 %にあたる 12 試験室が該当し, 内訳は原子吸光法が 11 試験室, ICP 発光分光分析法が 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.

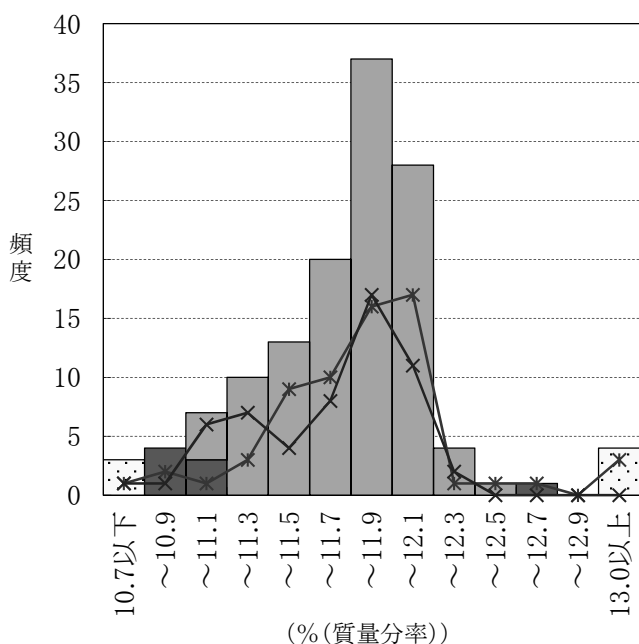


図3-5 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足
 —x— 原子吸光 —x— フレイム

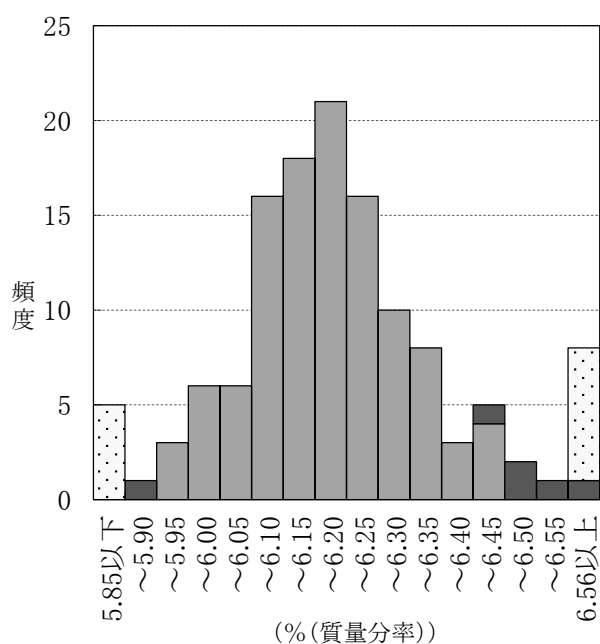


図3-6 化成肥料中のく溶性苦土の分析成績

□ 不満足 ■ 疑わしい ■ 満足

(7) 化成肥料中の水溶性苦土(W-MgO)

参加 120 試験室のうち, 109 試験室が原子吸光法, 7 試験室が ICP 発光分光分析法, 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 3.75 % (質量分率)と Median 3.79 % (質量分率)はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 99 %であった. NIQR 0.68 % (質量分率)は HSD 0.12 % (質量分率)と比較し大きい値となった. 「不満足」と評価された試験室は存在しなかった. 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.

(8) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

参加 115 試験室のうち, 102 試験室が原子吸光法, 9 試験室が ICP 発光分光分析法, 4 試験室が過ヨウ素酸カリウム法を用いた. 試験成績の度数分布を図 3-8 に示す. 平均値 0.517 % (質量分率)と Median 0.513 % (質量分率)はほぼ一致し, 「満足」と評価された試験室は全体の 77 %であった. NIQR 0.014 % (質量分率)は HSD

0.023 % (質量分率)と比較して小さい値となった。「不満足」と評価された試験室は全体の 10 %にあたる 12 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 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。

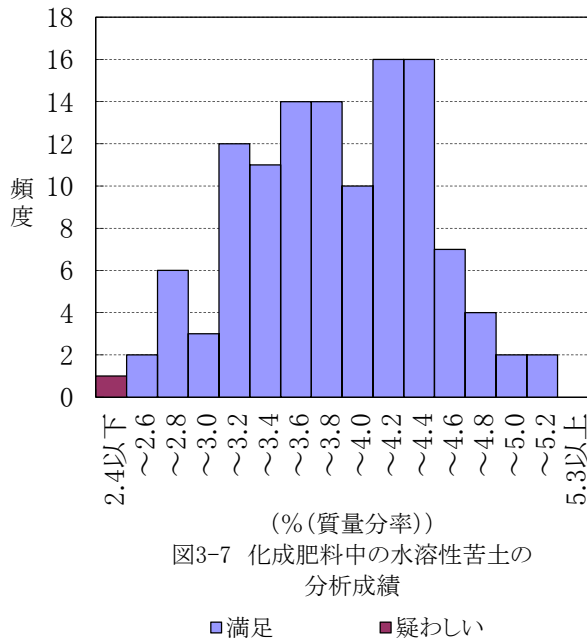


図3-7 化成肥料中の水溶性苦土の分析成績

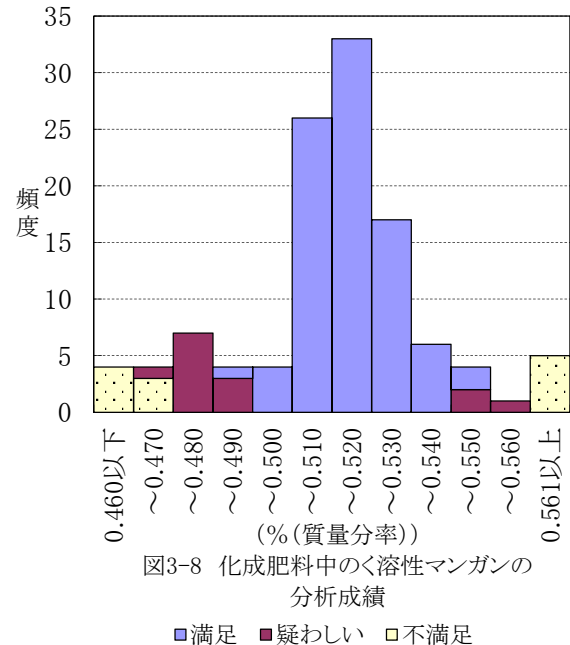


図3-8 化成肥料中の水溶性マンガン分析成績

(9) 化成肥料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)

参加 104 試験室のうち、95 試験室がアゾメチン H 法、8 試験室が ICP 発光分光分析法、1 試験室がクルクミン法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。平均値 0.248 % (質量分率)と Median 0.246 % (質量分率)はほぼ一致し「満足」と評価された試験室は全体の 89 %であった。NIQR 0.014 % (質量分率)は HSD 0.012 % (質量分率)とほぼ一致した。「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、全てアゾメチン H 法を採用した試験室であった。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。

(10) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 52 試験室のうち、29 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法、17 試験室が原子吸光法、6 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 10.22 mg/kg と Median 10.31 mg/kg はやや乖離し、「満足」と評価された試験室は全体の 90 %であった。NIQR 0.99 mg/kg は HSD 1.16 mg/kg と比較して小さい値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 4 %にあたる 2 試験室が該当し、全て ICP 発光分光分析法を採用した試験室であった。ジエチルジチオカルバミン酸銀法及び原子吸光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。

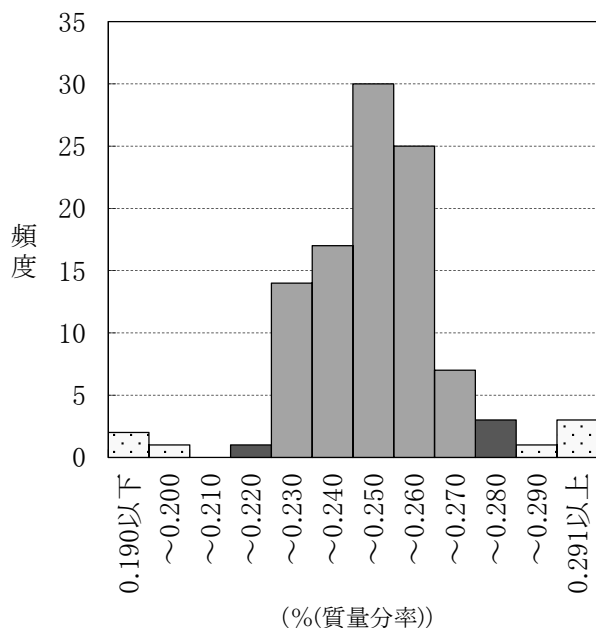


図3-9 化成肥料中の可溶性ほう素の分析成績

■満足 ■疑わしい □不満足

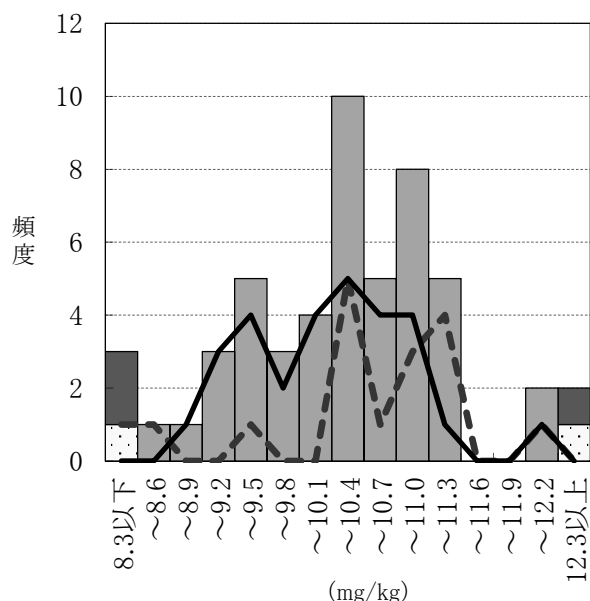


図3-10 化成肥料中のひ素全量の分析成績

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

(11) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 65 試験室のうち、57 試験室が原子吸光法を用いており、そのうち溶媒抽出法が 9 試験室、D2 補正法が 21 試験室、ゼーマン補正法が 26 試験室、D2 補正法及びゼーマン補正法による測定値の平均値の報告が 1 試験室あった。また、8 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 3.07 mg/kg と Median 3.02 mg/kg はやや乖離し「満足」と評価された試験室は全体の 82 % であった。NIQR 0.24 mg/kg は HSD 0.41 mg/kg 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 14 % にあたる 9 試験室が該当し、内訳は溶媒抽出法が 3 試験室、D2 補正法が 4 試験室、ゼーマン補正法及び ICP 発光分光分析法がそれぞれ 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 % で有意な差を認めた。ICP 発光分光分析法によりカドミウムを測定する際は、測定波長によってはひ素等の共存元素の影響により干渉する可能性があるため留意されたい。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 60 試験室のうち、46 試験室がフッ化カリウム法、11 試験室が過塩素酸法、3 試験室が塩酸法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-1 に示す。平均値 35.15 % (質量分率) と Median 35.18 % (質量分率) 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。NIQR 0.55 % (質量分率) は、HSD 0.59 % (質量分率) より小さい値であった。2006~2012 年度の NIQR 0.48 % (質量分率) ~ 0.87 % (質量分率) 及び HSD 0.53 % (質量分率) ~ 0.60 % (質量分率) 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 5 % にあたる 3 試験室であり、内訳はフッ化カリウム法が 2 試験室、過塩素酸法が 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。

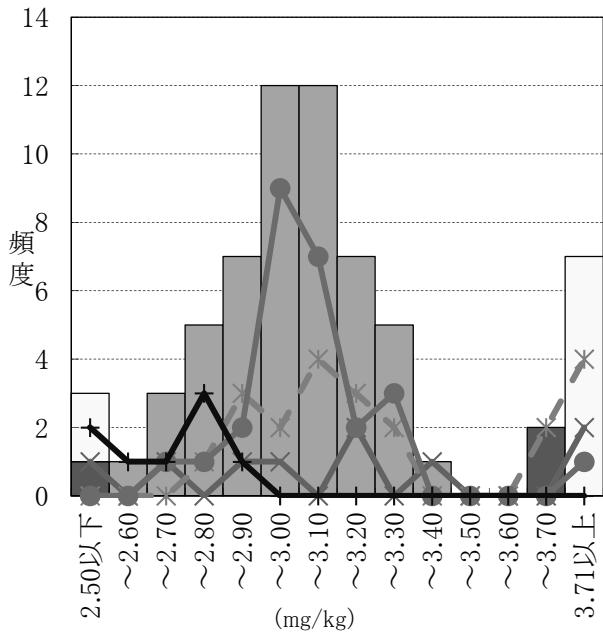


図3-11 化成肥料中のカドミウム全量の分析成績

不満足
 満足
 D2補正
 ICP-AES
 疑わしい
 溶媒抽出
 ゼーマン補正

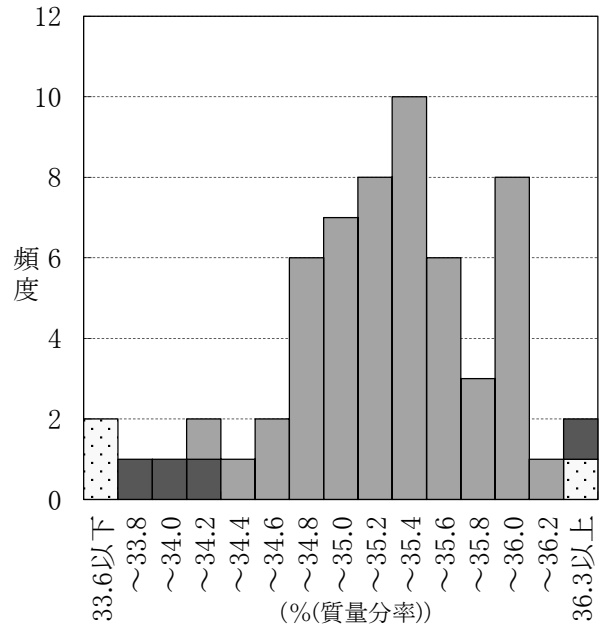


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

満足
 疑わしい
 不満足

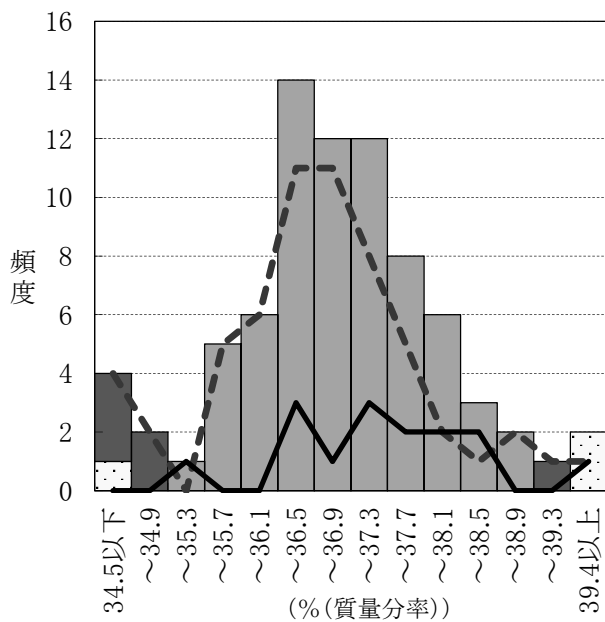


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

満足
 不満足
 疑わしい
 原子吸光測光法
 EDTA法

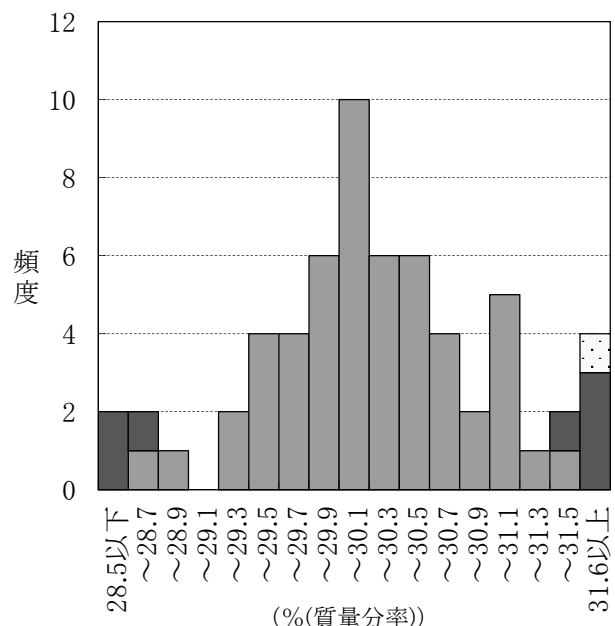


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

不満足
 疑わしい
 満足

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 78 試験室のうち、59 試験室が原子吸光法、15 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 36.78 % (質量分率)と Median 36.79 % (質量分率)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。NIQR 0.95 % (質量分率)は、HSD 0.61 % (質量分率)より大きい値であった。「不満足」と評価された試験室は全体 4 %にあたる 3 試験室が該当し、内訳は EDTA 法が 1 試験室、原子吸光法が 2 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 % で有意な差が認められ、原子吸光法と比較して EDTA 法が高値傾向を示した。今回の鉍さいけい酸質肥料のようにマンガン含有する場合は、EDTA 法での滴定におけるプラスの誤差を防ぐために、シアニ化カリウムを加える等によりマンガンの影響を除く必要がある。

原子吸光法を用いた 59 試験室及び ICP 発光分光分析法を用いた 4 試験室のうち 2 試験室、合計 61 試験室から S-CaO 及び S-MgO の分析値の報告を受けた。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 30.19 % (質量分率)と Median 30.09 % (質量分率)はやや乖離し、NIQR は 0.70 % (質量分率)であり、1 試験室が「不満足」という結果であった。一方、S-MgO の平均値 4.59 % (質量分率)と Median 4.62 % (質量分率)はほぼ一致し、NIQR は 0.16 % (質量分率)であり、5 試験室が「不満足」という結果であった。

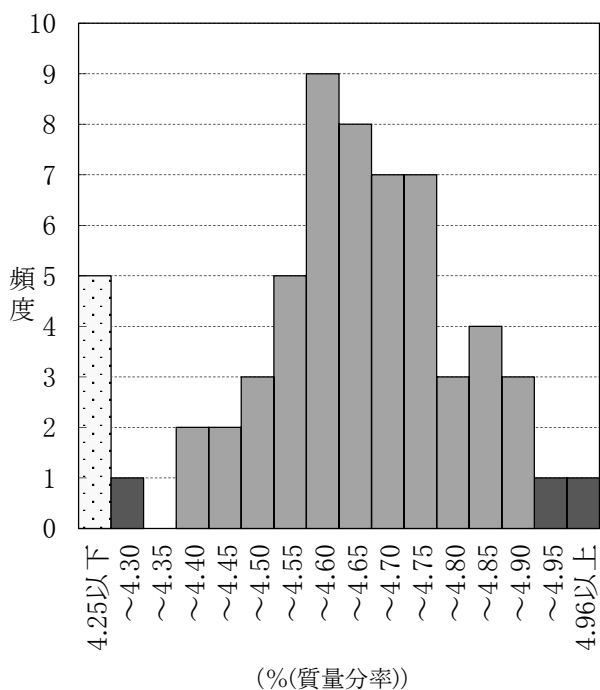


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

□満足 ■疑わしい □不満足

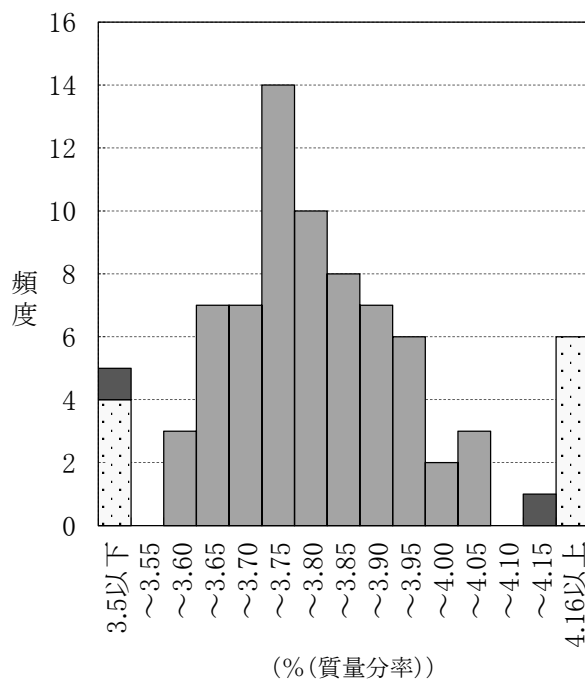


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

□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 79 試験室のうち、68 試験室が原子吸光法、7 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4-5に示す。平均値 3.88 % (質量分率)と Median 3.77 % (質量分率)は乖離していた。「満足」と評価された試験室は全体の 85 %であった。NIQR 0.14 % (質量分率)は HSD 0.12 % (質量分率)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 10 試験室が該当し、内訳は原子吸光法が 5 試験室、EDTA 法が 4 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 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。

鉍さいけい酸質肥料については、試料調製年度によって生産方法が異なっており、徐冷生産方式の年の C-MgO 分析値は RSD_{rob} が大きい値となる傾向がみられた(表 5-2 より, 2007 年の 6.6 %, 2009 年の 8.7 %, 2011 年の 6.8 %)。この対策として実施要領にて抽出時間の厳守と抽出後の速やかなる過操作を指定したところ, 今年度の鉍さいけい酸質肥料は徐冷生産方式でありばらつきが大きくなることが予測されたが, RSD_{rob} は 3.6 % との結果で, 過去の値と比較して小さい値であった。

5) 測定波長及び検量線の作成と評価結果の傾向

く溶性りん酸をバナドモリブデン酸アンモニウム法で試験した試験室には, 分析成績の他に標準液等の吸光度の報告も求めた。

その結果, バナドモリブデン酸アンモニウム法を用いて試験した 128 試験室のうち, 測定波長は 119 試験室から報告があり, 測定波長を区分した試験室数を表 7 に示した。その結果, 420 nm は 83 試験室 (70 %), 400 nm, 410 nm 及び 415 nm は合わせて 31 試験室 (26 %) に用いられており, その他の波長はそれぞれ 1 試験室であった。また, 測定波長別の不満足数 (z -スコア $> |3|$) 及びその割合には特筆する傾向は認められなかった。

119 試験室から標準液及び吸光度の報告があり, 測定方法又は標準液の調製方法別の試験室数を表 8 に示した。94 試験室が検量線法を用い, 25 試験室が示差法を用いていた。また, 95 試験室がりん酸 (P_2O_5) として調製した標準液を用い, 24 試験室がりん (P) として調製した標準液を用いていた。不満足数及びその割合について検量線法と示差法について顕著な差は認められなかった。しかしながら, りん酸 (P_2O_5) として調製した標準液を用いた場合の不満足数及びその割合が 4 試験室及び 4 % に対し, りん (P) として調製した標準液を用いた場合の方が 9 試験室及び 38 % と顕著な差が認められた。このことが本年度に限ったことか, 何らかの要因があるのかを検討するため, 今後も調査を継続していきたい。

また, 測定波長として 400 nm, 410 nm, 415 nm 又は 420 nm を用いた検量線について, 最小二乗法を用いて回帰式の傾きを算出し, その概要を表 7 に示した。その結果, 測定波長 420 nm における傾きの中央値は $0.234 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL}/P_2O_5\text{-mg}$ であり, 測定波長が小さくなるにつれてその傾きは大きくなり, 測定波長 400 nm では $0.385 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL}/P_2O_5\text{-mg}$ であった。これは吸光度曲線¹⁰⁾と一致する傾向であり, それらの NIQR は $0.006 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL}/P_2O_5\text{-mg} \sim 0.014 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL}/P_2O_5\text{-mg}$ と非常にばらつきは小さかった。

表7 く溶性りん酸の測定波長と試験成績

測定波長	試験室数			傾き	
	回答数	内不満足数	不満足割合 (%)	中央値 ¹⁾	NIQR ¹⁾
420	83	5	6	0.234	0.006
415	7	1	14	0.258	0.012
410	18	5	28	0.298	0.012
400	6	2	33	0.385	0.014
その他	5	0	0	—	—

1) 単位: $\text{abs} \cdot 100 \text{ mL}/P_2O_5\text{-mg}$

表8 く溶性りん酸の測定方法と試験成績

測定方法又は 標準液の調製方法	試験室数		
	回答数	内不満足数	不満足割合 (%)
検量線法	94	12	13
示差法	25	1	4
P ₂ O ₅ ¹⁾	95	4	4
P ²⁾	24	9	38

1) りん酸(P₂O₅)として標準液を調製

2) りん(P)として標準液を調製

6) 内部品質管理と評価結果の傾向

この外部精度管理試験に際して内部品質管理状況を求めたところ、表9のとおり、149試験室(96%)から回答があった。82試験室(全体の53%)が内部品質管理を実施しており、67試験室(全体の43%)が実施していなかった。また、内部品質管理のための管理試料として、33試験室(全体の21%)が認証標準物質、47試験室(全体の30%)が過去の共通試料を用いていた(複数回答可)。

く溶性りん酸の試験成績における内部品質管理の効果を表10に示した。内部品質管理を実施した場合の不満足(z-スコア>|3|)数及びその割合が5試験室及び7%に対し、実施していない場合は8試験室及び14%と高い傾向が認められた。また、内部品質管理のための管理試料として、認証標準物質又は独自の管理試料を用いた場合の不満足数及びその割合は1試験室又は0試験室及び3%又は0%と極めて良好な試験成績を示した。

なお、参考のため、肥料認証標準物質(高度化成肥料FAMIC-A-10)のく溶性りん酸の内部品質管理試験成績を図5に示した。30試験室のうち29試験室の試験成績が警戒線以内であり、1試験室の試験成績が処置線以内であった。なお、処置線を超える試験成績はなかった。

表9 内部品質管理試験状況

	回答数	内部品質管理に用いた管理試料(複数回答可)		
		認証標準物質	過去の共通試料	独自の管理試料
内部品質管理試験実施	82	33	47	9
内部品質管理試験不実施	67	—	—	—
無回答	7	—	—	—

表10 内部品質管理試験状況とく溶性りん酸の試験成績

管理試料使用の有無及び 管理試料の種類	試験室数		
	回答数	内不満足数	不満足割合 (%)
使用	67	5	7
うち認証標準物質 ¹⁾	33	1	3
過去の共通試料 ¹⁾	32	4	13
独自の管理試料 ¹⁾	7	0	0
未使用 ²⁾	58	8	14

1) 複数回答はそれぞれにカウント

2) 内部品質管理試験実施せず

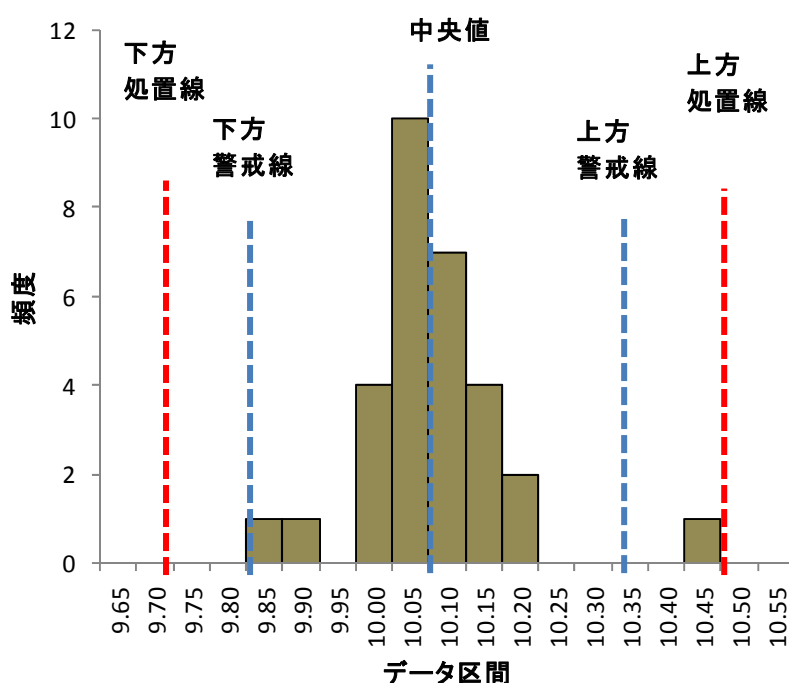


図5 肥料認証標準物質(高度化成肥料 FAMIC-A-10)のく溶性りん酸の内部品質管理試験成績

6. 総括

2013年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料11成分に143試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に82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77%~100%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は0%~14%であった。全体として平均値 Mean と中央値 Median はほぼ一致したが、一部でやや乖離した項目もみられ、外れ値の影響を受けていることが考えられた。複数の試験法による報告で7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、W-K₂O、T-Cd 及び AL 以外の成分では方法間に有意な差は認められなかった。「不満足」が多くみられた分析成分は原子吸光法により測定される傾向がみられた。原子吸光法に限らず、機器分析を行う

際は検量線の直線性に注意するとともに、各標準液の確認を行い、日頃から分析機器の管理に注意を払われたい。また、ICP 発光分光分析法については、成分によっては「不満足」な分析値が出やすい傾向がみられたため注意する必要がある。

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。また、試験成績の信頼性を確保するため、肥料認証標準物質を用いて内部品質管理試験を推奨する。

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、片倉チッカリン株式会社塩釜工場及び日本電工株式会社日高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 :2005, 「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) 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 Trends in Inter-laboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **125**, 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: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, (2005)
- 10) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2013

Aiko YANO¹, Masaki CHIDA², Etsuko BANDO², Chika SUZUKI³, Yasushi MIYASHITA⁴,
Shigeyuki INABA⁵, Natsuki TOYODOME⁶, Yuji SHIRAI⁷ and Masashi UWASAWA⁸

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

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tokai Regional Agricultural Administration Office,
Food Safety and Consumer Division

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2013, using reference materials of ground 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 magnesium (W-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), total arsenic (T-As) and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), 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 143 participants which received a compound fertilizer sample, 52~136 results were returned for each element. From the 82 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 60~79 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 77 %~100 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed. The mean and the median of all elements slightly differed from each other. 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 3 elements. Where more than 7 results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used except for 3 elements (W-K₂O, T-Cd and AL).

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, harmful element, ISO/IEC 17043, ISO/IEC 17025, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **7**, 68 ~94, 2014)