

8 2013年度 肥料認証標準物質の開発

— 高度化成肥料 FAMIC-A-13 の調製 —

加島信一¹, 八木寿治¹, 顯谷久典², 秋元里乃¹, 矢野愛子³,
藤田真理子³, 橋本良美¹, 廣井利明¹, 白井裕治¹, 久保明¹

キーワード 認証標準物質, 高度化成肥料, 主成分, ISO/IEC Guide 31, ISO/IEC Guide 35,
共同試験

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 安全な肥料の流通を確保するために立入検査を実施し, その際に収去した肥料の主成分及び有害成分の分析を実施しているが, これらの分析を行うにあたり試験法の信頼性確保が求められている. 従前より, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場からの分析依頼を受けた分析機関, 肥料検査機関等の試験室では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のため, 管理試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われ, 更に共通試料を用いた試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施している. 近年, 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 Q17025:2005)²⁾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. その要求事項において「認証標準物質の定期的な使用」及び「試験所間の比較又は技能試験プログラムへの参加」が推奨されている.

現在, FAMICにおいては, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料), 肥料認証標準物質 B (普通化成肥料)及び肥料認証標準物質 C (汚泥発酵肥料)を調製・販売しており, これらの調製については国際的整合性確保のため ISO Guide 34:2009 (JIS Q 0034:2012)³⁾の「5 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである. 2013年度は新たに肥料認証標準物質 A (FAMIC-A-13)を調製し, その主要な成分について 10 試験室で共同試験を実施し, 認証値の値付けをしたので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 基材の選定

肥料認証標準物質 A の基材として, 昭光通商アグリ株式会社 高崎工場で, 尿素, 硫酸アンモニア, リン酸アンモニア, 熔成りん肥, 塩化加里, 水酸化苦土肥料, ほう酸塩肥料及び硫酸を原料として製造された市販の高度化成肥料を用いた. 基材の選定にあたっては, 普通肥料の公定規格に規定されている化成肥料であって, 成分含有量として, 窒素, リン酸及び加里をそれぞれ 10%以上含有すること, 苦土, マンガン及びほう素を保証

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

² 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)農林水産省消費・安全局

³ 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

成分として含有することを確認した。

2) 認証標準物質候補の調製

選定した肥料は、FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調製室において超遠心粉碎機で、目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉碎した。基材選定時と成分量が大きく変動していないことを確認後、よく混合して均質化し、約 160 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。

3) 試験成分

肥料取締法に基づき、当該肥料の保証票に記載されている保証成分のうち、窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、水溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガン及びく溶性ほう素の計 7 成分を試験成分とした。また、参考として水分も試験成分とした。

表1 肥料認証標準物質候補Aの試験項目及び試験法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要	
		試料液調製方法	測定方法
水分(H ₂ O)	3.1.a	—	乾燥機による乾燥減量法
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解／蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b	—	燃焼法
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.b	塩酸(1+20)抽出	ホルムアルデヒド添加／中和滴定法
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／吸光光度法
水溶性加里(W-K ₂ O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法 又はフレイム光度法
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法
く溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	アゾメチンH発色／吸光光度法

1) 肥料等試験法の試験項目番号

4) 試験方法

各試験成分の試験法として肥料等試験法⁶⁾(表 1)を用いた。

5) 均質性確認試験

IUPAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、肥料認証標準物質候補 A (320 本)からランダムに 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、それぞれの試験成分を 2 点併行でランダムな順序で試験して均質性確認試験の成績とした。

6) 共同試験

本標準物質の認証値の設定のため、10 試験室による共同試験を実施した。各試験室に共同試験用試料を 2 本配付し、それぞれの試料について日を変えて 3 点併行で試験を実施した。報告値は、く溶性マンガン及びく溶性ほう素は小数第 4 位を四捨五入して小数第 3 位まで、それ以外の成分は小数第 3 位を四捨五入して小数

第2位までに丸めることとした。

・共同試験参加試験室(五十音順)

朝日工業株式会社 関東工場

小野田化学工業株式会社 新潟工場

コープケミカル株式会社 つくば工場

公益財団法人 日本肥糧検定協会 本部

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

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

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

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

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

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター 本部

3. 結果及び考察

1) 均質性確認試験

均質性確認試験の成績及びその成績の一元配置による分散分析等から得られた統計量を表2に示した。併行精度についてコクラン(Cochran)検定による外れ値はすべての成分において認められなかった。次に、一元配置による分散分析のF検定(片側有意水準5%)を実施した結果、すべての試験成分について試料間に有意な差は認められなかった⁷⁾。また、併行相対標準偏差は、参考として実施した水分の4.5%を除くと、0.6%~2.5%であった。

2) 共同試験成績

各試験室から報告された共同試験成績を表3に示した。各試験成分の試験成績についてISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)⁸⁾を参考に統計処理することとし、試験成績の外れ値を検出するために、コクラン(Cochran)検定及びグラブズ(Grubbs)検定を実施し、有意水準1%の外れ値を除外した。

なお、参考までにコクラン(Cochran)検定の繰返し数と平均値及び標準偏差等の関係を表4に示した。

表2 均質性確認試験の結果

試験成分	試料数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD _r ⁵⁾ (%)	s_{bb} ⁶⁾ (%) ³⁾	s_{b+r} ⁷⁾ (%) ³⁾	RSD _{b+r} ⁸⁾ (%)	F 値 ^{9) 10)}
水分(H ₂ O)	10 (0)	1.62	0.07	4.5	0.04	0.08	5.1	1.56
窒素全量(T-N)	10 (0)	14.90	0.23	1.5	0	0.23	1.5	0.32
アンモニア性窒素(A-N)	10 (0)	10.25	0.10	1.0	0.05	0.11	1.1	1.44
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	10 (0)	10.82	0.16	1.4	0	0.16	1.4	0.47
水溶性加里(W-K ₂ O)	10 (0)	12.92	0.08	0.6	0	0.08	0.6	0.78
く溶性苦土(C-MgO)	10 (0)	3.15	0.03	0.8	0.01	0.03	0.8	1.09
く溶性マンガン(C-MnO)	10 (0)	0.354	0.009	2.5	0.004	0.010	2.7	1.32
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	10 (0)	0.196	0.003	1.5	0.002	0.004	1.9	2.27

1) 外れ値除外後の試料数, ()の値はCochran検定により外れ値となった試料数

2) 総平均値(外れ値除外後の試料数×2点併行分析)

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 試料間標準偏差

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

8) 併行精度を含む試料間相対標準偏差

9) 一元配置分散分析により算出された分散比

10) F 限界値:F (9,10:0.05)=3.02

表3 共同試験成績

(質量分率%)

試験室 ¹⁾	水分						窒素全量							
	A	1.08	1.06	1.06	1.06	1.06	1.12	15.02	14.90	14.91	14.89	14.99	14.82	⁵⁾
B	1.41	1.42	1.43	1.46	1.44	1.43	14.85	14.89	14.81	14.89	14.79	14.98	⁵⁾	
C	1.13	1.13	1.12	1.28	1.45	1.33	15.11	14.99	15.00	14.99	14.97	14.92	⁵⁾	
D	1.59	1.49	1.59	1.09	1.07	1.15	³⁾	14.95	15.10	14.80	14.53	14.94	14.78	^{2),5)}
E	1.60	1.55	1.48	1.59	1.61	1.48	14.81	14.76	14.77	14.83	14.84	14.80	⁴⁾	
F	1.49	1.71	1.57	1.69	1.55	1.53	14.84	15.19	14.77	14.36	14.80	15.18	^{2),5)}	
G	1.54	1.62	1.58	1.63	1.78	1.79	14.86	14.91	14.88	14.80	14.85	14.77	⁴⁾	
H	1.30	1.30	1.31	1.34	1.35	1.29	14.73	14.82	14.76	14.76	14.75	14.71	⁴⁾	
I	1.77	1.67	1.68	1.65	1.62	1.67	14.66	14.58	14.61	14.56	14.46	14.58	⁴⁾	
J	1.31	1.37	1.26	1.36	1.35	1.31	14.86	14.86	15.01	14.79	14.94	14.98	⁴⁾	

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) コクラン(Cochran)検定による外れ値

3) 表1以外の方法(水分計による乾燥減量法)で報告されたため、解析には用いなかった。

4) ケルダール法による試験

5) 燃焼法による試験

表3 (続き)

(質量分率%)

試験室 ¹⁾	アンモニア性窒素						＜溶性りん酸					
	A	10.66	10.57	10.58	10.61	10.55	10.57	10.72	10.73	10.77	10.71	10.69
B	10.65	10.73	10.56	10.49	10.65	10.51	10.83	10.78	10.69	10.82	10.71	10.63
C	10.28	10.33	10.32	10.06	10.14	10.14	10.78	10.75	10.80	10.85	10.87	10.75
D	10.56	10.46	10.57	10.37	10.36	10.38	10.97	10.87	10.94	10.75	10.68	10.71
E	10.07	10.07	9.99	10.05	10.04	10.06	10.77	10.83	10.92	10.82	10.88	10.73
F	10.18	10.28	10.19	10.38	10.26	10.10	10.70	10.79	10.89	10.95	10.95	10.91
G	10.54	10.53	10.53	10.54	10.55	10.59	10.70	10.80	10.75	10.86	10.82	10.93
H	10.63	10.63	10.62	10.45	10.45	10.56 ³⁾	10.81	10.79	10.77	10.69	10.73	10.78
I	10.21	10.20	10.22	10.25	10.23	10.25	10.66	10.68	10.78	10.73	10.57	10.71
J	10.31	10.28	10.40	10.30	10.37	10.39	10.83	10.82	10.83	10.78	10.80	10.80

(質量分率%)

試験室 ¹⁾	水溶性加里						＜溶性苦土					
	A	13.29	13.12	12.96	13.03	12.99	12.98 ⁵⁾	3.29	3.25	3.32	3.20	3.20
B	13.02	12.84	12.79	13.13	13.02	12.93 ⁴⁾	3.29	3.20	3.22	3.03	3.14	3.10 ²⁾
C	13.24	13.57	13.39	13.21	13.06	13.17 ⁴⁾	3.23	3.27	3.26	3.22	3.17	3.17
D	13.15	13.10	13.27	13.25	13.27	13.31 ⁴⁾	3.11	3.11	3.15	3.11	3.17	3.09
E	12.87	12.85	12.88	12.86	12.83	12.80 ⁴⁾	3.36	3.40	3.37	3.41	3.36	3.35
F	12.89	13.03	12.91	13.02	12.98	13.04 ⁴⁾	3.16	3.15	3.12	3.21	3.19	3.18
G	13.19	13.14	13.19	13.08	13.04	13.06 ⁵⁾	3.16	3.20	3.18	3.23	3.25	3.22
H	13.24	13.13	13.14	13.16	13.19	13.17 ⁴⁾	3.19	3.20	3.25	3.20	3.22	3.18
I	13.07	13.09	13.05	12.84	12.91	12.98 ⁴⁾	2.96	2.90	3.00	2.94	2.91	2.92
J	13.12	13.11	13.07	13.07	13.06	13.13 ⁴⁾	3.13	3.23	3.16	3.10	3.16	3.19

(質量分率%)

試験室 ¹⁾	＜溶性マンガン						＜溶性ほう素					
	A	0.383	0.365	0.395	0.352	0.367	0.358	0.210	0.215	0.218	0.213	0.212
B	0.342	0.345	0.351	0.310	0.364	0.339	0.201	0.203	0.199	0.200	0.210	0.204
C	0.382	0.391	0.392	0.362	0.349	0.349	0.198	0.201	0.200	0.194	0.193	0.193
D	0.320	0.321	0.336	0.342	0.359	0.333	0.199	0.202	0.206	0.199	0.200	0.204
E	0.344	0.340	0.337	0.341	0.336	0.340	0.210	0.208	0.211	0.207	0.209	0.209
F	0.345	0.345	0.354	0.347	0.351	0.358	0.187	0.191	0.195	0.199	0.199	0.200
G	0.353	0.350	0.357	0.359	0.360	0.356	0.194	0.195	0.186	0.188	0.188	0.183
H	0.375	0.371	0.371	0.361	0.378	0.363	0.215	0.222	0.211	0.216	0.208	0.214
I	0.345	0.364	0.361	0.381	0.369	0.370	0.201	0.199	0.201	0.212	0.209	0.217
J	0.366	0.358	0.371	0.346	0.365	0.359	0.191	0.193	0.202	0.199	0.190	0.201

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) コクラン(Cochran)検定による外れ値

3) 表1以外の方法(蒸留法)で報告されたため、解析には用いなかった。

4) 原子吸光法による試験

5) フレーム光度法による試験

表4 外れ値数が共同試験成績の解析結果に及ぼす影響

試験成分	C ¹⁾	G ²⁾	有効	認証値 (平均値)	拡張不確かさ (包含係数 $k=2$)	室間再現 標準偏差	室内 標準偏差
			データ数 P				
				(%) ⁴⁾	(%) ⁴⁾	(%) ⁴⁾	(%) ⁴⁾
水分(H ₂ O)	0	0	9	1.43	± 0.14	0.216	0.072
窒素全量(T-N)	0	0	10	14.84	± 0.07	0.163	0.128
	1	0	9	14.84	± 0.08	0.144	0.087
アンモニア性窒素(A-N)	2	0	8	14.83	± 0.09	0.140	0.062
	0	0	9	10.36	± 0.13	0.207	0.072
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	0	0	10	10.79	± 0.03	0.086	0.077
水溶性加里(W-K ₂ O)	0	0	10	13.07	± 0.08	0.158	0.096
く溶性苦土(C-MgO)	0	0	10	3.18	± 0.07	0.117	0.048
	1	0	9	3.18	± 0.08	0.121	0.040
く溶性マンガン(C-MnO)	0	0	10	0.356	± 0.009	0.0176	0.0123
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	0	0	10	0.203	± 0.005	0.0094	0.0045

1) コ克蘭(Cochran)検定による外れ値の数

2) グラッブス(Grubbs)検定による外れ値の数

3) 採用行

4) 質量分率

3) 共同試験成績の評価

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 室内標準偏差(s_W :同一試験室で日を変えて試験を実施していることから、日間変動を含む), 室間再現標準偏差(s_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び参考として室間再現 HorRat 値($HorRat_R$)を表5に示した. 肥料の分野では RSD_R の評価基準が無いため, 食品分野において分析方法の精度の評価をするために用いられている $HorRat_R$ を $RSD_R/PRSD_R$ より求めた⁹⁾. なお, $PRSD_R$ (室間再現相対標準偏差の予測値)は平均値を Horwitz 式¹⁰⁾に代入して求めた. 求めた $HorRat_R$ は, 水分を除くすべての試験成分においてコーデックス委員会の分析精度の受け入れ基準¹¹⁾である2以下であった.

表5 共同試験成績の解析結果

試験成分	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ⁸⁾	s_W ³⁾ (%) ⁸⁾	s_R ⁴⁾ (%) ⁸⁾	RSD_R ⁵⁾ (%)	$PRSD_R$ ⁶⁾ (%)	$HorRat_R$ ⁷⁾
水分(H ₂ O)	9	1.43	0.07	0.22	15.1	3.8	3.99
窒素全量(T-N)	8	14.83	0.06	0.14	0.9	2.7	0.35
アンモニア性窒素(A-N)	9	10.36	0.07	0.21	2.0	2.8	0.71
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	10	10.79	0.08	0.09	0.8	2.8	0.29
水溶性加里(W-K ₂ O)	10	13.07	0.10	0.16	1.2	2.7	0.45
く溶性苦土(C-MgO)	9	3.18	0.04	0.12	3.8	3.4	1.13
く溶性マンガン(C-MnO)	10	0.356	0.012	0.018	4.9	4.7	1.06
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	10	0.203	0.004	0.009	4.7	5.1	0.92

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(データ数=試験室数×併行試験数(3)
×試験日数(2))

3) 室内標準偏差(日間変動を含む)

4) 室間再現標準偏差

5) 室間再現相対標準偏差

6) 室間再現相対標準偏差の予測値

7) 室間再現HorRat値

8) 質量分率

4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾において認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表 6 に示した。また、ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹²⁾において肥料認証標準物質の使用にあたり必要となる参考データ(共同試験における室内標準偏差, 室間再現標準偏差及び解析に用いた試験室数)を同表に示した。

(1) 拡張不確かさの算出方法

共同試験の総平均値の標準不確かさ u は ISO/TS 21748:2004 (JIS Z 8404-1:2006)¹³⁾に従い, 共同試験の室内標準偏差 (s_W), 室間再現標準偏差 (s_R), 試験室数 ($p = 8 \sim 10$) 及び各試験室での繰返し試験数 ($n = 6$) から, (a) 式により求めた。平均値の不確かさは, 拡張不確かさとし, 標準不確かさ (u) に包含係数 (k) を乗じて求め (b) 式, 有効数字 2 けた以内に丸めた。なお, 包含係数 (k) については正規分布の信頼水準約 95 % に相当する $k=2$ とした。

$$\text{標準不確かさ}(u) = \sqrt{\frac{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}}{p}} \quad \dots (a)$$

$$\text{拡張不確かさ}(U_{95\%}) = k \times u \quad \dots (b)$$

s_R : 室間再現標準偏差

s_W : 室内標準偏差

n : 共同試験の室内繰返し試験数 ($n = 6$)

p : 共同試験の試験室数

k : 包含係数 ($k = 2$)

(2) 認証値の決定方法

水分についてはこれまで安定性の確認ができていないことから認証せずに参考情報として提供し, その他の試験成分(窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, 水溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン及びく溶性ほう素)を認証することとした。なお, 認証値は共同試験の平均値を拡張不確かさのけた数に丸めて¹⁴⁾表示した。

表6 認証書に記載する項目

試験成分	認証する項目		参考データ		
	認証値 (%) ⁵⁾	拡張不確かさ ¹⁾ (%) ⁵⁾	s_w ²⁾ (%) ⁵⁾	s_R ³⁾ (%) ⁵⁾	試験室数 ⁴⁾
水分(H ₂ O) ⁶⁾	1.43	0.14	0.07	0.22	9
窒素全量(T-N)	14.83	0.09	0.06	0.14	8
アンモニア性窒素(A-N)	10.36	0.13	0.07	0.21	9
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	10.79	0.03	0.08	0.09	10
水溶性加里(W-K ₂ O)	13.07	0.08	0.10	0.16	10
く溶性苦土(C-MgO)	3.18	0.08	0.04	0.12	9
く溶性マンガン(C-MnO)	0.356	0.009	0.012	0.018	10
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	0.203	0.005	0.004	0.009	10

1) 包含係数($k=2$)

2) 室内標準偏差

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

5) 質量分率

6) 参考情報として提供

5) 肥料認証標準物質の有効期限

前ロットの肥料認証標準物質 FAMIC-A-10(高度化成肥料)の有効期限は、長期安定性の評価のための試験結果から2年6ヶ月から4年6ヶ月に延長された¹⁵⁾。本肥料認証標準物質候補AとFAMIC-A-10とを比較した場合に、原料、製造方法が同等であることから、安定性も同等と判断された。これにより、本肥料認証標準物質候補Aの有効期限を4年半後の2018年6月末に設定することとした。

また、販売開始後も継続的に安定性モニタリングを実施し、安定性に問題があった成分については、認証値から参考値にするなどの処置を行うこととした。

4. まとめ

2013年度は肥料認証標準物質として高度化成肥料 FAMIC-A-13を調製し、その認証値(窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、水溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガン及びく溶性ほう素)の決定のための共同試験を行い、ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析し、ISO Guide 31:2000(JIS Q 0031:2002)⁵⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。これらのことについて、肥料等技術検討会肥料認証標準物質調製部会(2014年1月23日)の審議を受け、2014年4月より肥料認証標準物質Aの販売を開始した。

肥料の認証標準物質は、国内には他に作成している例はない。更に、国外で利用されている肥料認証標準物質は我が国の特有の肥料成分及びその試験方法が網羅されておらず、また、我が国向けの肥料認証標準物質も作成されていない。このような観点から、この肥料認証標準物質が肥料分析の信頼性確保に貢献するところは大きいものと期待される。

謝 辞

肥料認証標準物質の開発において、独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所安井明美博士及び内藤成弘博士、独立行政法人産業技術総合研究所黒岩貴芳室長、公益財団法人日本肥糧検定協会上沢正志博士及び全国農業協同組合連合会日高秀俊調査役には、ご指導いただき感謝いたします。

また、共同試験にご協力いただいた朝日工業株式会社関東工場、小野田化学工業株式会社新潟工場、コープケミカル株式会社つくば工場及び公益財団法人日本肥糧検定協会本部の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) 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」)
- 3) ISO Guide 34 (2009): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 0034: 2012, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 4) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035: 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)
- 5) ISO Guide 31 (2000): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031: 2002, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 7) Thompson, M., R. Ellison, S. Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 8) ISO 5725-2 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method” (JIS Z 8402-2: 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本方法」)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 10) 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)
- 11) Codex Alimentarius: CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION PROCEDURAL MANUAL Twentieth edition, p66 (2011)
- 12) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033: 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 13) ISO/TS 21748 (2004): “Measurement uncertainty-Part 1: Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2006, 「測定の不確かさ-第1部: 測定の不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針」)
- 14) ISO 31-0 (1992): “Quantities and units—Part 0: General principles, Annex B (Informative) (Guide to the rounding of numbers)” (JIS Z 8401 : 1999, 「数値の丸め方」)
- 15) 廣井利明, 秋元里乃, 八木寿治, 坂東悦子, 恵智正宏, 山西正将, 白井裕治, 柴田政人: 2011 年度 肥料認証標準物質の開発 —高度化成肥料 FAMIC-A-10, 普通化成肥料 FAMIC-B-10 及び汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 の長期安定性試験—, 肥料研究報告, **5**, 90~100 (2012)

Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components: High-analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-13)

Shinichi KASHIMA¹, Toshiharu YAGI¹, Hisanori ARAYA², Satono AKIMOTO¹, Aiko YANO³, Mariko FUJITA³,
Yoshimi HASHIMOTO¹, Toshiaki HIROI¹, Yuji SHIRAI¹ and Akira KUBO¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

(Now) Fukuoka Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-13), for analysis of major components. FAMIC-A-13 was certified for the contents of total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphoric acid (C-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B₂O₃). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of the candidate for CRM. Ten laboratories participated in this study. In a statistical analysis of data which were reported from participants, outliers were removed by Cochran test and Grubbs test, followed by the usual statistical procedure. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components in high-analysis compound fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), high-analysis compound fertilizer, major component, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 7, 95~104, 2014)