

10 2014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

伊藤浩平¹, 千田正樹², 船水悦子², 平原稔夫³, 筒井久司⁴,
恵智正宏⁵, 豊留夏紀⁶, 白井裕治¹, 今川俊明⁷

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, 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は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考に解析し, 2014 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 ヶ月間常温で保管した. その後, 試料をよく混合し, のし餅状に広げて短冊状に 9 等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した.

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

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 (現) 農薬検査部

⁷ 公益財団法人日本肥糧検定協会

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、のし餅状に広げて短冊状に9等分し、1～9の区分番号を付して容器に移した。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160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
	1	8	2	4	9	1	5
区分番号	3	7	9	7	4	2	8
	4	3	1	5	6	7	6
	6	5	8	2	3	9	1

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)及びく溶性苦土(C-MgO)、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認用試料につき2点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験室に送付した。2014年度、化成肥料は140試験室、鉍さいけい酸質肥料は81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)、窒素全量(T-N)、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)、ひ素全量(T-As)及びカドミウム全量(T-Cd)の10項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-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) 窒素全量(T-N)は、肥料分析法4.1.1.1(硫酸法).Cにより試料溶液を調製、同項.Dにより定量。

(3) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法4.1.2.1(蒸留法).Dにより定量。リン酸アンモニウムマグネシウムの生成が懸念されたため試料溶液は調製しない。

(4) 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。

(5) 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。

(6) 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。

(7) 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。

(8) 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。

(9) 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。

(10) 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。

(11) 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。

(12) 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。

(13) 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。

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。

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

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。

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

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.

$$z = (x_i - \text{Median}) / NIQR \quad \dots (c)$$

(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.

$$U_{95\%} = 2 \times NIQR / \sqrt{N} \quad \dots (d)$$

- (6) 全データの標準偏差 (s).
- (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 s 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' s : 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.

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

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

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

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

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

(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⁹⁾では, $0.5 < \text{HorRat} \text{ 値} \leq 2$ 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。均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルで示されている以下の判定式を用いて行った。いずれの試料においても判定式を満たしていたことから、分析用試料は均質であることを確認した。

$$s_{\text{bb}}^2 \leq F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_r^2 \quad \dots (\text{判定式})$$

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 ^{a)} (%) ^{b)}	s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	s_{bb} ^{e)} (%) ^{b)}	σ_{all} ^{f)} (%) ^{b)}	s_{bb}^2 ^{g)}	$F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_r^2$ ^{h)}
化成肥料	C-P ₂ O ₅	10	10.33	0.03	0.3	0	0.09	0	0.015
	C-MgO	10	3.34	0.05	1.4	0.03	0.03	0.001	0.004
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	5.88	0.01	0.3	0.01	0.05	0.003	0.006

a) 総平均定量値(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 併行標準偏差

d) 併行相対標準偏差

e) 試料間標準偏差

f) 許容可能なサンプリング誤差の上限 $\sigma_{\text{all}} = 0.3\text{HSD} = 0.3 \times 0.02 \times (\text{平均値} \times 0.01)^{0.8495} \div 0.01$

g) 判定式左辺

h) 判定式右辺: 試料数 $m=10$, 併行点数 $n=2$ の時, $F_1=1.88$, $F_2=1.01$

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、化成肥料中の水分が 89 % と最も高く、化成肥料中の T-Cd が 72 % 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 13 %、鉍さいけい酸質肥料中では S-SiO₂ の 17 % 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 の差が大きい試験項目もみられ、外れ値の影響を若干受けていることが考えられた。また、全体の標準偏差 s 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す傾向が見られ、外れ値の影響を受けていることが推察された。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, $\text{HSD} \times 0.5$ 及び $\text{HSD} \times 2$ を同図に表示した。

2006～2014 年度に実施した試験項目の Median, NIQR, RSD_{rob} 及び $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ 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} , $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ 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$ ^{a)}		$2 < z < 3$ ^{b)}		$3 \leq z $ ^{c)}	
		試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)
(化成肥料)							
Mois	133	118	89	8	6	7	5
T-N	126	111	88	7	6	8	6
A-N	122	107	88	8	7	7	6
C-P ₂ O ₅	126	104	83	8	6	14	11
W-P ₂ O ₅	132	116	88	3	2	13	10
W-K ₂ O	130	110	85	9	7	11	8
C-MgO	122	106	87	9	7	7	6
W-MgO	120	104	87	7	6	9	8
T-As	47	41	87	2	4	4	9
T-Cd	61 ^{d)}	44	72	4	7	8	13
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	63	50	79	2	3	11	17
AL	77	71	92	4	5	2	3
S-CaO	60	58	97	2	3	0	0
S-MgO	60	54	90	4	7	2	3
C-MgO	79	67	85	6	8	6	8

a) 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(%)

b) 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(%)

c) 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(%)

d) 5試験室は定量下限未満であったためzスコアの算出は行っていない

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ^{a)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	Median ^{b)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	$U_{95\%}$ ^{c)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	s ^{d)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	$NIQR$ ^{e)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	HSD ^{f)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	RSD_{rob} ^{g)} (%)	$HorRat_{rob}$ ^{h)}
(化成肥料)								
Mois	1.79	1.78	0.03	0.28	0.16	0.07	8.7	2.38
T-N	9.13	9.13	0.02	0.27	0.11	0.26	1.2	0.42
A-N	7.98	7.99	0.02	0.26	0.12	0.23	1.5	0.52
C-P ₂ O ₅	10.43	10.41	0.02	0.51	0.12	0.29	1.2	0.42
W-P ₂ O ₅	5.40	5.34	0.02	0.51	0.12	0.17	2.2	0.71
W-K ₂ O	8.78	8.80	0.03	0.41	0.16	0.25	1.8	0.61
C-MgO	3.36	3.37	0.01	0.19	0.08	0.11	2.4	0.73
W-MgO	1.92	1.89	0.03	0.29	0.18	0.07	9.5	2.62
T-As	2.73	2.64	0.09	0.77	0.32	0.36	12.2	0.88
T-Cd	0.55	0.55	0.02	0.20	0.08	0.10	13.8	0.79
(鉍さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	33.71	34.10	0.09	2.38	0.36	0.58	1.1	0.62
AL	50.81	50.83	0.23	1.36	1.03	0.71	2.0	1.45
S-CaO	42.87	42.79	0.29	1.10	1.12	0.65	2.6	1.71
S-MgO	5.79	5.78	0.03	0.19	0.14	0.18	2.3	0.76
C-MgO	5.65	5.71	0.04	0.35	0.17	0.18	3.1	0.99

a) 全体の平均値

b) 全体の中央値

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) ロバスト標準偏差

f) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

g) ロバスト相対標準偏差

h) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

i) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は% (質量分率)

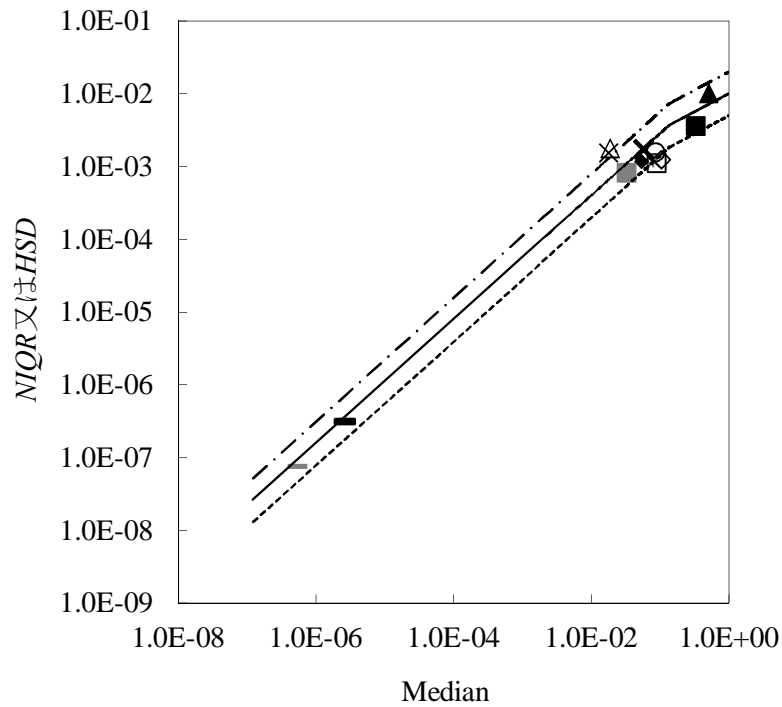


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式によるHSDの関係

- | | | | |
|-------|--|-------|--|
| × | Mois (化成肥料) | □ | T-N (化成肥料) |
| * | A-N (化成肥料) | ◇ | C-P ₂ O ₅ (化成肥料) |
| ◆ | W-P ₂ O ₅ (化成肥料) | ○ | W-K ₂ O (化成肥料) |
| ■ | C-MgO (化成肥料) | △ | W-MgO (化成肥料) |
| - | T-As (化成肥料) | - | T-Cd (化成肥料) |
| ■ | S-SiO ₂ (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) | — | HSD(Horwitz 修正式) |
| ----- | HSD(Horwitz 修正式×0.5) | - · - | HSD(Horwitz 修正式×2) |

表5-1 複合肥料における2006～2014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 ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	HorRat _{rob} ^{d)}	HSD ^{e)} (%,mg/kg) ^{f)}
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
	2014		133	1.78	0.16	8.7	2.38	0.07
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
	2014	有機質肥料	126	9.13	0.11	1.2	0.37	0.30
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
	2013	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	136	9.92	0.74	7.5	2.63	0.28
2014	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	122	7.99	0.12	1.5	0.52	0.23	
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
	2014	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	126	10.41	0.12	1.2	0.38	0.32
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
2014	りん酸アンモニア,過りん酸石灰	132	5.34	0.12	2.2	0.71	0.17	
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

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 ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	HorRat _{rob} ^{d)}	HSD ^{e)} (%,mg/kg) ^{f)}
W-K ₂ O	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
	2014	硫酸加里	130	8.80	0.16	1.8	0.61	0.25
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
	2014	副産苦土肥料	122	3.37	0.08	2.4	0.73	0.11
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
	2014	副産苦土肥料	120	1.89	0.18	9.5	2.62	0.07
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	0.83	0.02
	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
	2014		47	2.64	0.32	12.2	0.88	0.36
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
	2014		61	0.55	0.08	13.8	0.79	0.10

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

e) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

f) 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2006～2014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 ^{a)} (%) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	HorRat _{rob} ^{d)}	HSD ^{e)} (%) ^{f)}
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
	2014		63	34.10	0.36	1.1	0.62	0.58
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
	2014		77	50.83	1.03	2.0	1.45	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
	2013		79	3.77	0.14	3.6	1.11	0.12
	2014		79	5.71	0.17	3.1	0.99	0.18

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

e) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

f) 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 ^{a)} (%,mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%,mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	HorRat _{rob} ^{d)}	HSD ^{e)} (%,mg/kg) ^{f)}
(化成肥料)							
Mois	加熱減量法	133	1.78	0.16	8.7	2.38	0.07
T-N	硫酸法	113	9.13	0.11	1.2	0.42	0.26
	自動分析装置による	8	9.16	0.06	0.6	0.22	0.26
A-N	蒸留法	114	7.99	0.11	1.4	0.48	0.23
	自動分析装置による	8	8.05	0.30	3.7	1.28	0.24
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	123	10.41	0.12	1.1	0.37	0.32
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	129	5.34	0.12	2.2	0.71	0.17
W-K ₂ O	フレイム光度法	53	8.79	0.18	2.0	0.70	0.25
	原子吸光法	71	8.81	0.14	1.6	0.57	0.25
C-MgO	原子吸光法	113	3.37	0.07	2.2	0.66	0.11
W-MgO	原子吸光法	109	1.89	0.18	9.4	2.59	0.07
	ICP発光分光分析法	7	1.78	0.21	11.9	3.24	0.07
T-As	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	25	2.42	0.44	18.1	1.29	0.34
	原子吸光法(水素化物発生装置)	18	2.73	0.20	7.4	0.54	0.38
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	10	0.57	0.05	8.8	0.50	0.10
	原子吸光法(D2補正)	23	0.54	0.05	9.6	0.55	0.09
	原子吸光法(ゼーマン補正)	21	0.54	0.07	13.0	0.74	0.09
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	45	34.06	0.30	0.9	0.51	0.58
	過塩素酸法	15	34.21	0.46	1.3	0.79	0.58
AL	EDTA法	15	50.81	0.62	1.2	0.87	0.71
	原子吸光法	58	50.79	1.18	2.3	1.65	0.71
S-CaO	原子吸光法	58	42.79	1.14	2.7	1.74	0.65
S-MgO	原子吸光法	58	5.78	0.13	2.2	0.73	0.18
C-MgO	EDTA法	7	5.77	0.33	5.7	1.84	0.18
	原子吸光法	68	5.70	0.16	2.9	0.94	0.18

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

e) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

f) 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)である。

更に、 z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは同様の抽出方法又は同一の成分の測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。

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

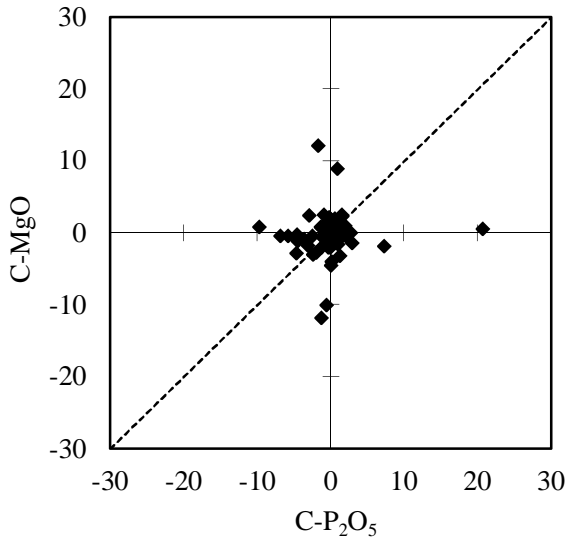


図2-1 化成肥料中のC-MgO-C-P₂O₅のzスコアの関係

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

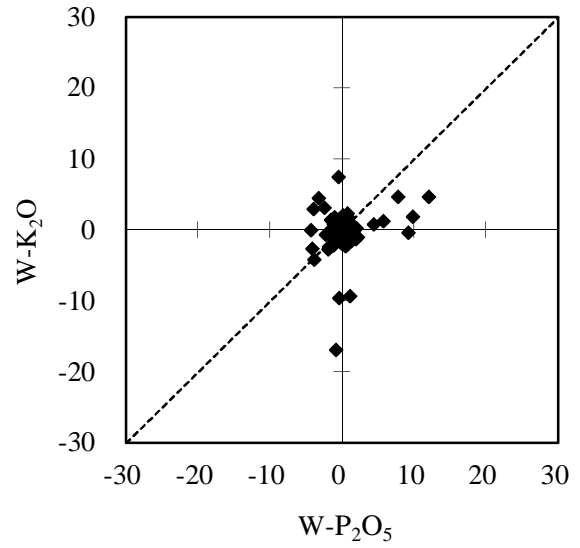


図2-2 化成肥料中のW-K₂O-W-P₂O₅のzスコアの関係

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

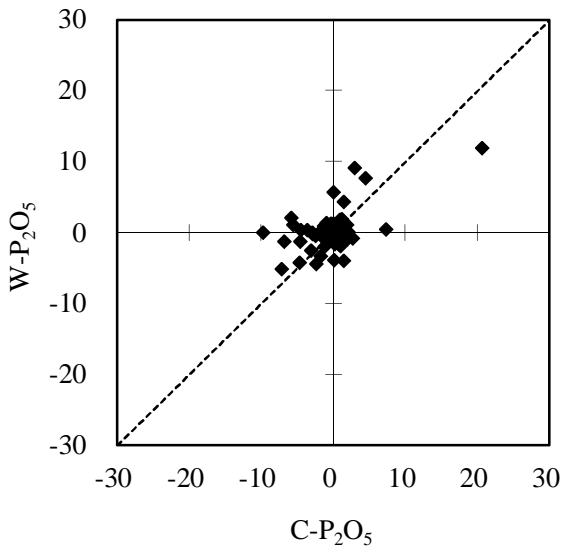


図2-3 化成肥料中のW-P₂O₅-C-P₂O₅のzスコアの関係

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

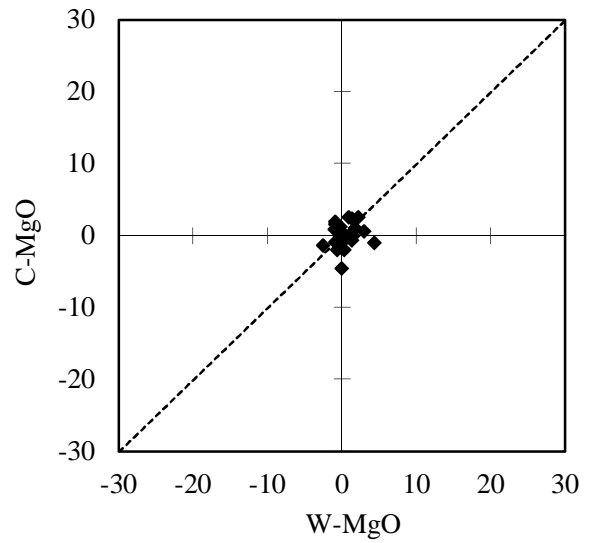


図2-4 化成肥料中のC-MgO-W-MgOのzスコアの関係

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

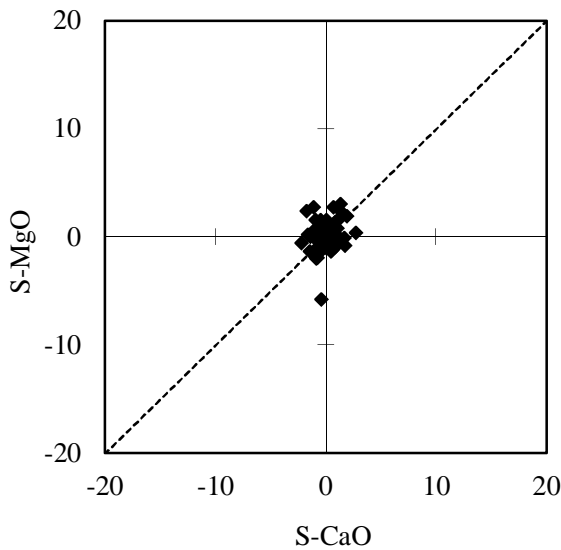


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO-S-CaOのzスコアの関係

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

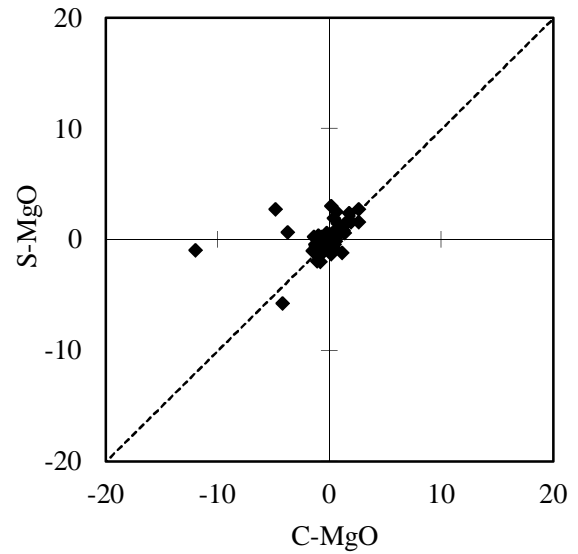


図2-6 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO-C-MgOのzスコアの関係

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

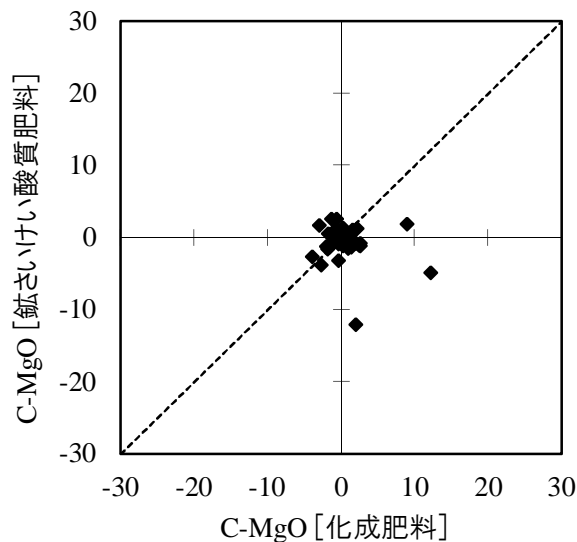


図2-7 鉍さいけい酸質肥料及び化成
肥料中のC-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
----- 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133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1.79% (質量分率)とMedian 1.78% (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* 0.16% (質量分率)は、*HSD* 0.07% (質量分率)より大きい値であり、「不満足」と評価された試験室は全体の5%である7試験室が該当した。*NIQR*が大きくなった要因として、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有しており、加熱時間は3時間が採用されているが乾燥時間の誤差や乾燥機内の温度が不均一になったことなどにより、ばらつきが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注意する必要がある。

(2) 化成肥料中の窒素全量(T-N)

参加126試験室のうち、113試験室が硫酸法、5試験室が燃焼法、8試験室が自動分析装置による方法を用いた。試験成績の度数分布を図3-2に示す。平均値とMedianは9.13% (質量分率)と一致しており、「満足」と評価された試験室は全体の88%であった。*NIQR* 0.11% (質量分率)は *HSD* 0.26% (質量分率)より小さく、「不満足」と評価された試験室は全体の6%である8試験室が該当した。そのうち7試験室が硫酸法、1試験室が燃焼法を用いていた。硫酸法は、蒸留操作の初期に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に留意されたい。また、滴定に用いる標準水酸化ナトリウム液は、標定の正確性が分析値に影響を与えるため、アミド硫酸の計量操作及び滴定操作は正確に行うよう注意を払う必要がある。

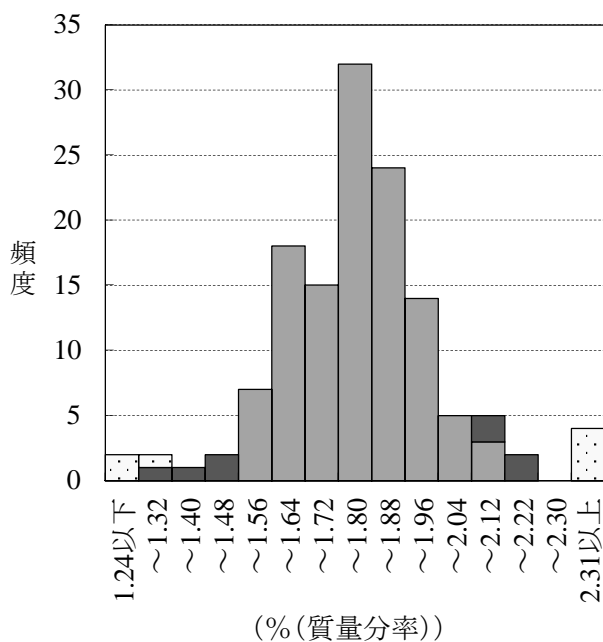


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

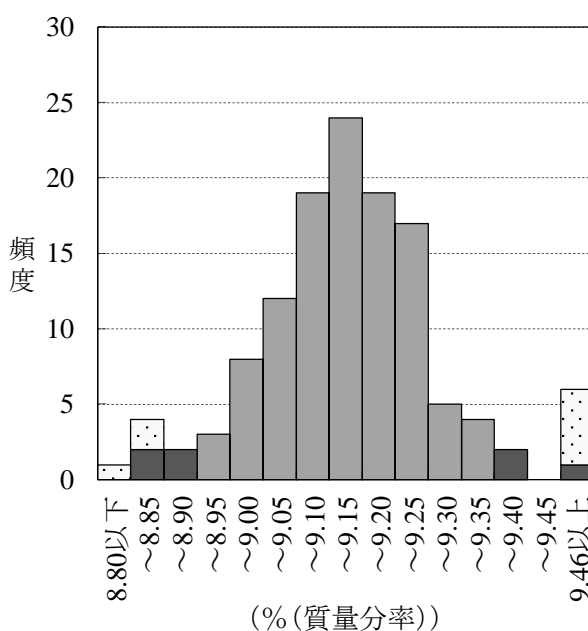


図3-2 化成肥料中の窒素全量の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加122試験室のうち、114試験室が蒸留法、8試験室が自動分析装置による方法を用いた。試験成績の度数分布を図3-3に示す。平均値7.98% (質量分率)とMedian 7.99% (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* 0.12% (質量分率)は、*HSD* 0.23% (質量分率)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6%である7試験室が該当した。そのうち6試験室が蒸留法を用

いていた。蒸留法は、窒素全量と同様に蒸留操作初期のアンモニア流出に注意するほか、有機物を含む試料の場合は、水蒸気蒸留時に添加するアルカリ剤として水酸化ナトリウムを使用すると、有機物由来の窒素により高値となる場合があるため、アルカリ剤の選択に注意する必要がある。

(4) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

参加126試験室のうち、123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試験室が自動分析装置による方法を用いた。試験成績の度数分布を図3-4に示す。平均値10.43%（質量分率）とMedian 10.41%（質量分率）であり、「満足」と評価された試験室は全体の83%であった。NIQR 0.12%（質量分率）は、HSD 0.29%（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分の間に測定を終了させることに留意されたい。

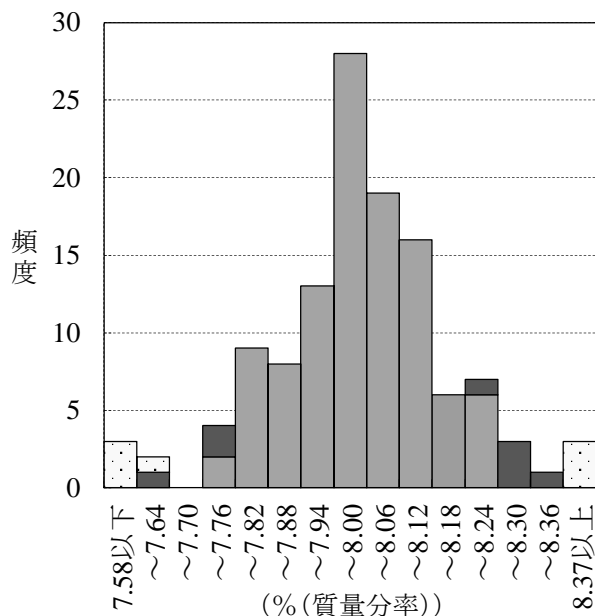


図3-3 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

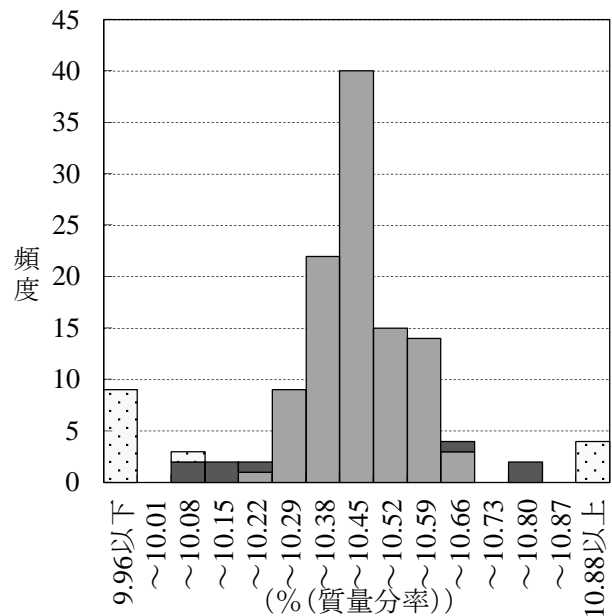


図3-4 化成肥料中のく溶性りん酸の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

(5) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加132試験室のうち、129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試験室が自動分析装置による方法を用いた。試験成績の度数分布を図3-5に示す。平均値5.40%（質量分率）とMedian 5.34%（質量分率）であり、「満足」と評価された試験室は全体の88%であった。NIQR 0.12%（質量分率）は、HSD 0.17%（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10%にあたる13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。

(6) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加130試験室のうち、71試験室が原子吸光法、53試験室がフレイム光度法、3試験室がICP発光分光分

析法, 2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法, 1 試験室が自動分析装置による方法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-6 に示す。平均値 8.78 % (質量分率) と Median 8.80 % (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 85 % であった。NIQR 0.16 % (質量分率) は HSD 0.25 % (質量分率) 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 8 % にあたる 11 試験室が該当し, 内訳はフレーム光度法が 7 試験室, 原子吸光法が 3 試験室及び ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。原子吸光法及びフレー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 % で有意な差は認められなかった。フレーム光度法及び原子吸光測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。

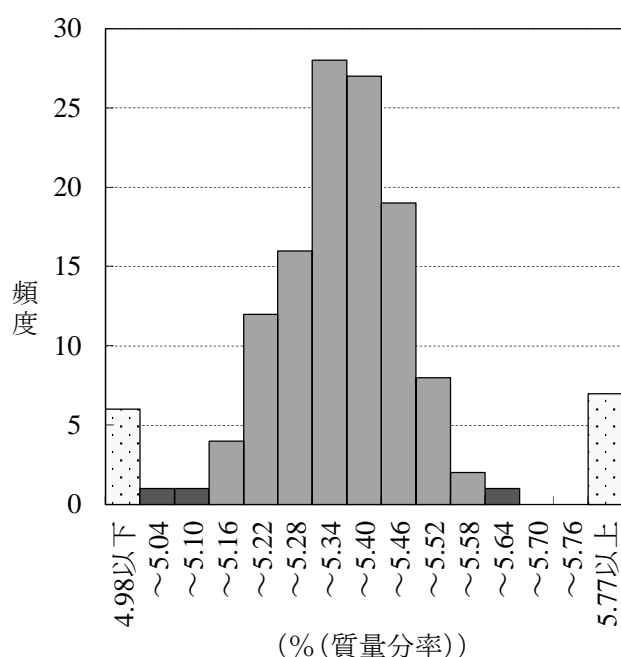


図3-5 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

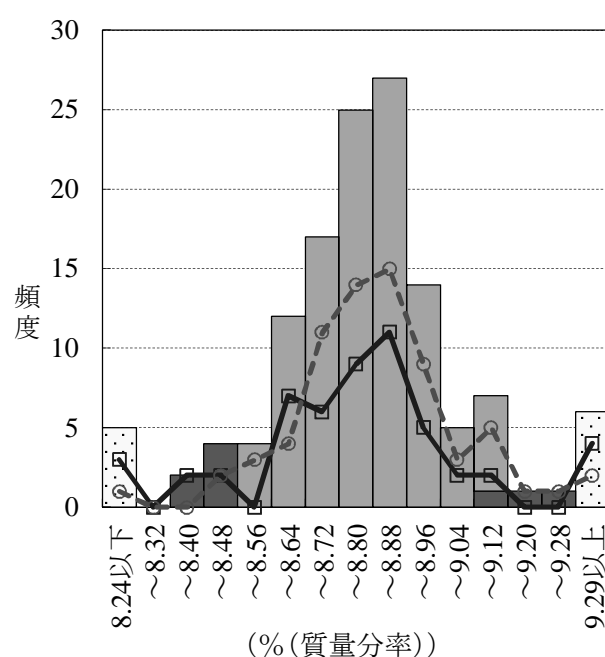


図3-6 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい
□ 不満足 □ フレーム
-○- 原子吸光

(7) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 122 試験室のうち, 113 試験室が原子吸光法, 5 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 3.36 % (質量分率) と Median 3.37 % (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 87 % であった。NIQR 0.08 % (質量分率) は HSD 0.11 % (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 6 % にあたる 7 試験室が該当し, 内訳は原子吸光法が 6 試験室, EDTA 法が 1 試験室であった。

(8) 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3-8に示す。平均値 1.92 % (質量分率)とMedian 1.89 % (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87%であった。NIQR 0.18 % (質量分率)はHSD 0.07 % (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全体の8%にあたる9試験室であった。

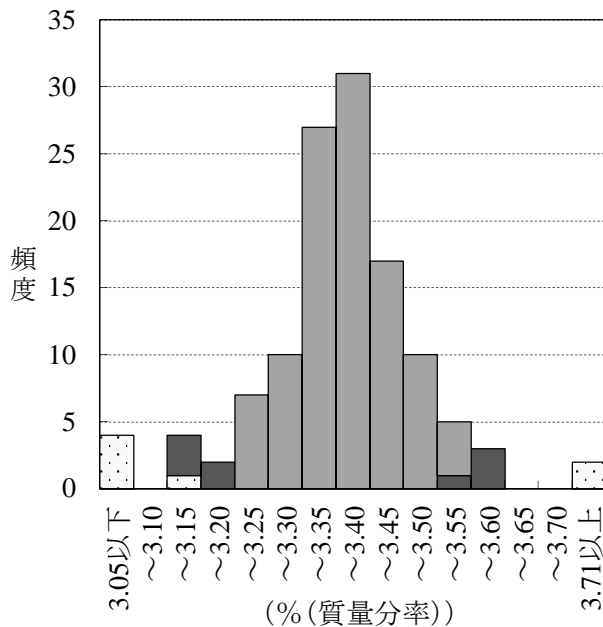


図3-7 化成肥料中の水溶性苦土の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

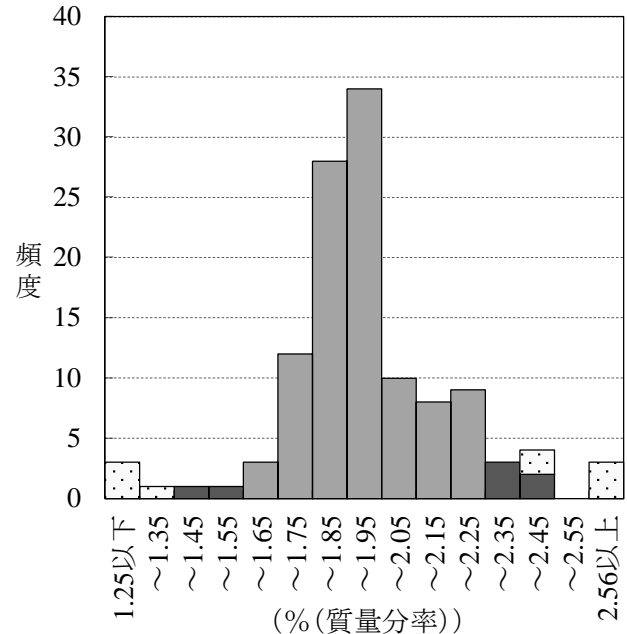


図3-8 化成肥料中の水溶性苦土の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

(9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 47 試験室のうち、19 試験室が原子吸光法を用いており、そのうち 18 試験室が水素化物発生装置を用いた方法、1 試験室がフレームレス原子化法であった。また、25 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法、3 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3-9に示す。平均値 2.73 mg/kgとMedian 2.64 mg/kgであり、「満足」と評価された試験室は全体の87%であった。NIQR 0.32 mg/kgはHSD 0.36 mg/kgとほぼ一致する値となった。「不満足」と評価された試験室は全体の9%にあたる4試験室が該当し、全てジエチルジチオカルバミン酸銀法を用いた試験室であった。ジエチルジチオカルバミン酸銀法及び水素化物発生装置を用いた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%で有意な差は認められなかった。

(10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 61 試験室のうち、56 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 10 試験室、D2 補正法が 23 試験室、ゼーeman補正法が 21 試験室、D2 補正法及びゼーeman補正法による測定値の平均値の報告が 1 試験室、フレームレス原子化法が 1 試験室であった。また、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3-10に示す。平均値とMedianは0.55 mg/kgで一致し、「満足」と評価された試験室は全体の72%であった。NIQR 0.08 mg/kgはHSD 0.10 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13%にあたる8試験室が該当し、内訳は溶媒抽出法が 1 試験室、D2 補正法が 4 試験室、ゼーeman補正法が 2 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。

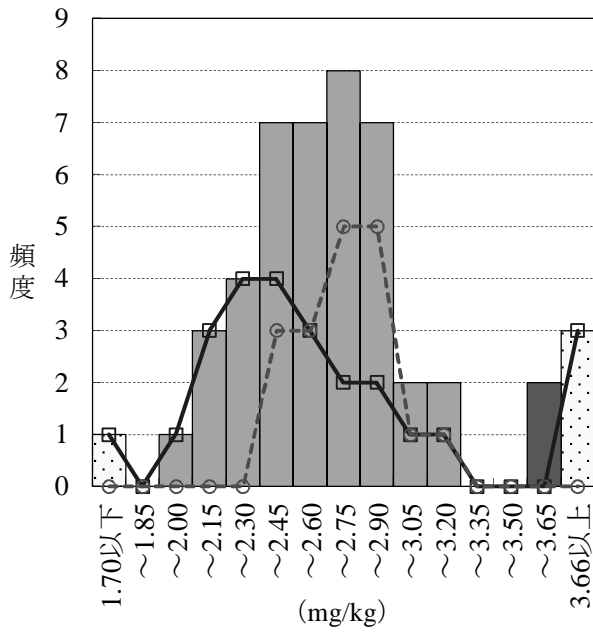


図3-9 化成肥料中のひ素全量の分析成績

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

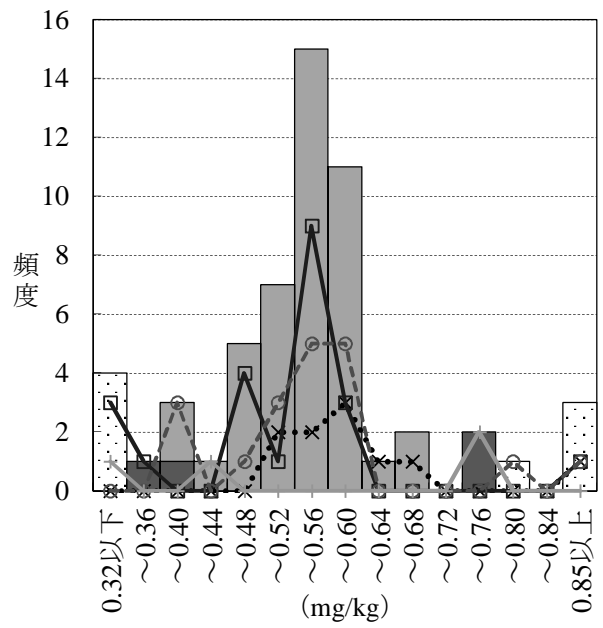


図3-10 化成肥料中のカドミウム全量の分析成績

■ 満足
 ■ 疑わしい
 □ 不満足
 ●●●● 溶媒抽出
 —□— D2補正
 -○- ゼーマン補正
 —+— ICP-OES

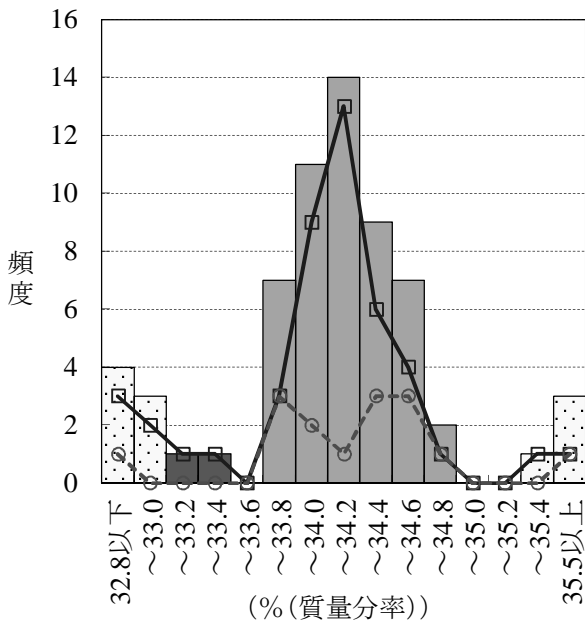


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

■ 満足
 ■ 疑わしい
 □ 不満足
 -○- 過塩素酸法
 —□— ふっ化カリウム法

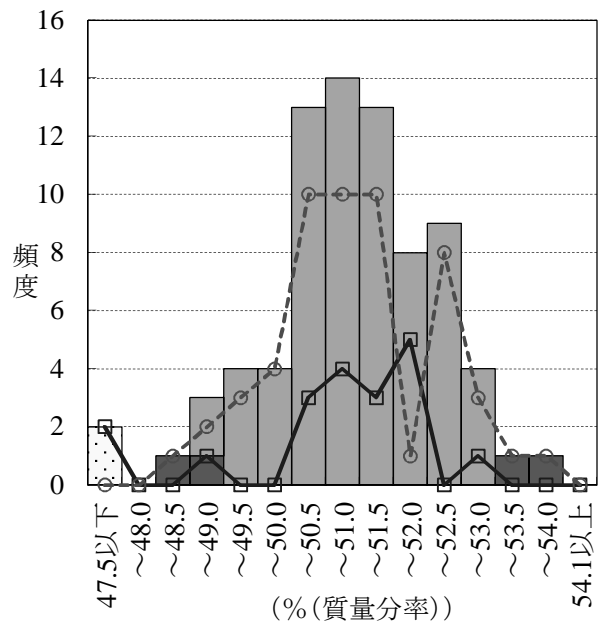


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

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

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 63 試験室のうち、45 試験室がフッ化カリウム法、15 試験室が過塩素酸法、2 試験室が塩酸法、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 4-1 に示す。平均値 33.71 % (質量分率) と Median 34.10 % (質量分率) とやや乖離し、「満足」と評価された試験室は全体の 79 % であった。NIQR 0.36 % (質量分率) は、HSD 0.58 % (質量分率) より小さい値であり、2006～2013 年度の NIQR 0.48 % (質量分率)～0.87 % (質量分率) と比較すると NIQR は小さい値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 17 % にあたる 11 試験室であり、内訳はフッ化カリウム法が 7 試験室、過塩素酸法が 2 試験室、塩酸法と ICP 発光分光分析法がそれぞれ 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 % で有意な差は認められなかった。

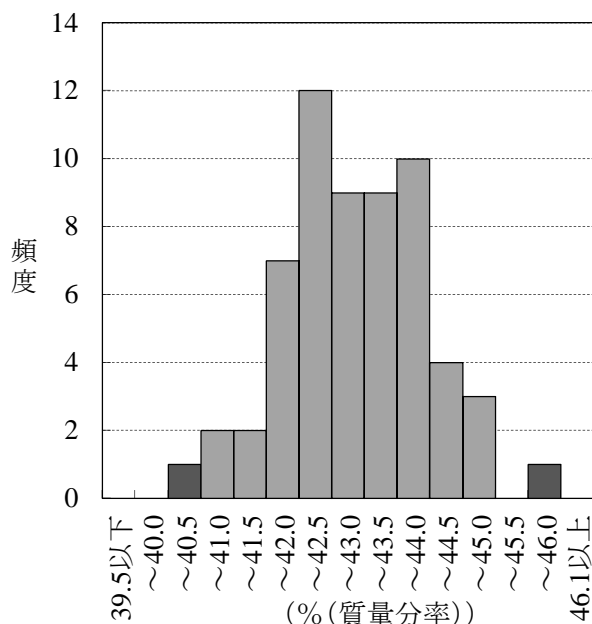


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい

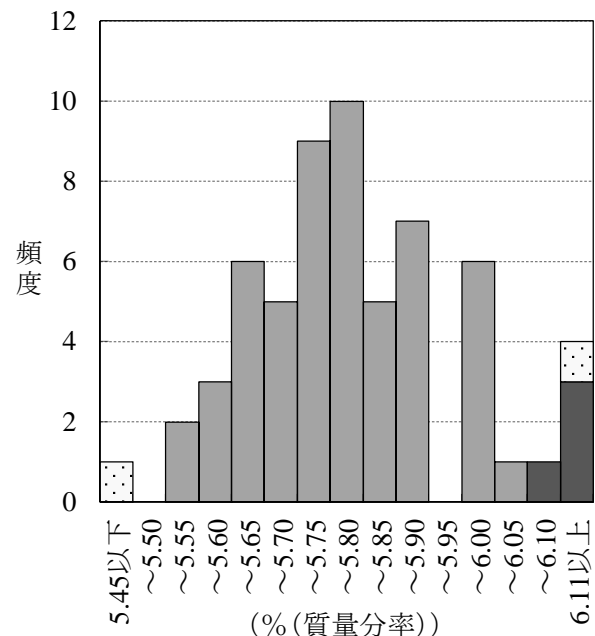


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

(12) 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、58 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 50.81 % (質量分率) と Median 50.83 % (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 92 % であった。NIQR 1.03 % (質量分率) は、HSD 0.71 % (質量分率) より大きく、2006～2013 年度の NIQR 0.64 % (質量分率)～0.95 % (質量分率) と比較しても大きい値であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 3 % にあたる 2 試験室が該当し、全て EDTA 法を用いた試験室であった。

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 % で有意な差は認められなかった。

原子吸光法を用いた 58 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 60 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 は平均値が 42.87 % (質量分率), Median が 42.79 % (質量分率), NIQR が 1.12 % (質量分率) であり, 「不満足」となった試験室はなかった。一方, S-MgO の平均値 5.79 % (質量分率) と Median 5.78 % (質量分率) はほぼ一致し, NIQR は 0.14 % (質量分率) であり, 2 試験室が「不満足」という結果であった。

アルカリ分の分析は, 試料溶液調製時に塩酸による煮沸抽出を行う際, 分析試料がビーカーの底部に固結すると抽出不十分となり低値の要因となるため, 注意する必要がある。

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(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。平均値が 5.65 % (質量分率) と Median が 5.71 % (質量分率) であり, 「満足」と評価された試験室は全体の 85 % であった。NIQR 0.17 % (質量分率) は HSD 0.18 % (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 8 % にあたる 6 試験室が該当し, 内訳は原子吸光法が 3 試験室, EDTA 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 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 % で有意な差は認められなかった。

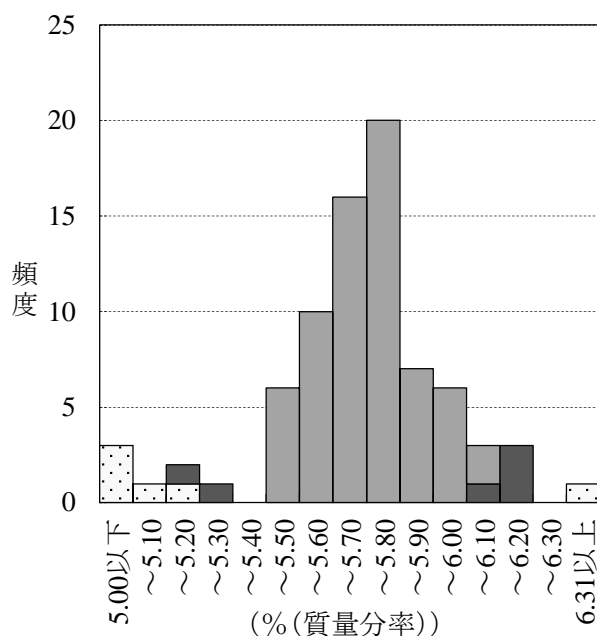


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

5) リン酸の測定波長及び検量線の作成と評価結果の傾向

本共同試験では 2013 年度から, リン酸の分析において参考情報の収集を行っている。今年度は, く溶性りん酸及び水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, 分析成績の他に測定波長や標準液の濃度及び吸光度について報告を求めており, く溶性りん酸については 110 試験室, 水溶性りん酸については 113 試験室から報告があった。

報告結果を用いて、試験室を測定波長で分類した。波長は 420 nm, 415 nm, 410 nm, 400 nm 及びその他の波長に分類し、それぞれの波長で z スコアにより不満足と評価された試験室数 ($n \geq 3$) とその割合、及び最小二乗法で算出した検量線傾きの中央値と $NIQR$ を表 7 に示した。その結果く溶性りん酸は、420 nm を用いた試験室が 82 試験室 (75 %), 400 nm, 410 nm 及び 415 nm など、その他の波長を用いた試験室が合わせて 28 試験室 (25 %) であり、水溶性りん酸は、420 nm が 82 試験室 (73 %), その他の波長は 30 試験室 (27 %) であった。どちらの成分でも特筆する傾向は見られなかった。

各波長での検量線傾きは、420 nm で $0.234 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ で最小、400 nm で $0.374 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ と最大となり、測定波長が小さくなるにつれて傾きは大きくなる傾向が見られた。これは吸光度曲線¹⁰⁾と一致する傾向であり、各波長での傾きのばらつきを示す $NIQR$ は $0.005 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg} \sim 0.017 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ と小さい値であった。これらの結果は 2013 年度の調査の結果と同様の傾向を示していた。

また、表 8 に各試験室での濃度算出方法 (検量線法か示差法) 及び標準液の調製方法 (りん酸 (P_2O_5) かりん (P)) を示した。く溶性りん酸では 77 試験室が検量線法、28 試験室が示差法を用い、89 試験室がりん酸 (P_2O_5) として調製した標準液、21 試験室がりん (P) として調製した標準液を用いていた。また、水溶性りん酸では 84 試験室が検量線法、29 試験室が示差法を用い、87 試験室がりん酸 (P_2O_5) として調製した標準液、26 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は検量線法と示差法の間に顕著な差は認められなかった。また、標準液の調製方法の違いによる不満足割合は、く溶性りん酸でりん酸 (P_2O_5) が 8 %, りん (P) が 19 %, 水溶性りん酸でりん酸 (P_2O_5) が 2 %, りん (P) が 19 % であった。2013 年度の調査によると、りん酸 (P_2O_5) で 4 % に対してりん (P) で 38 % と顕著な差が見られていた¹¹⁾。本年度は標準液をりん (P) として調製した試験室に不満足割合が高い傾向が見られたものの、りん酸 (P_2O_5) で調製した試験室との間に 2013 年度のような顕著な差は認められなかった。傾向の確認のために 2015 年度も引き続き調査を続けていく。

表7 りん酸の測定波長と試験成績

測定波長 (nm)	試験室数(CP)			試験室数(WP)			検量線傾き	
	回答数	内不満足数	不満足 の割合(%)	回答数	内不満足数	不満足 の割合(%)	中央値 ^{a)}	$NIQR$ ^{a)}
420	82	4	5	83	5	6	0.234	0.005
415	5	1	20	5	0	0	0.264	0.006
410	16	5	31	18	1	6	0.299	0.017
400	4	1	25	4	1	25	0.374	0.002
その他	3	0	0	3	0	0	-	-

a) 単位: $\text{abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$

表8 りん酸の測定方法と試験成績

成分	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 の割合(%)
く溶性りん酸	検量線法	77	10	13
	示差法	28	1	4
	P_2O_5 ^{a)}	89	7	8
	P ^{b)}	21	4	19
水溶性りん酸	検量線法	84	6	7
	示差法	29	1	3
	P_2O_5 ^{a)}	87	2	2
	P ^{b)}	26	5	19

a) りん酸 (P_2O_5) として標準液を調製

b) 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、143試験室(全体の93%)から回答があった。93試験室(全体の60%)が内部品質管理を実施しており、50試験室(全体の32%)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、49試験室(全体の32%)が認証標準物質、51試験室(全体の33%)が過去の共通試料を用いていた(複数回答可)。

く溶性りん酸及び水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。く溶性りん酸は内部品質管理を実施した場合の不満足数($|z| \geq 3$)及びその割合が9試験室及び11%に対し、実施していない場合は4試験室及び10%と内部品質管理の実施の有無で差は認められなかった。水溶性りん酸では、内部品質管理を実施した場合の不満足数及びその割合が6試験室及び7%に対し、実施していない場合は6試験室及び14%となり、不満足の高い傾向がみられた。

なお、参考として、肥料認証標準物質(高度化成肥料FAMIC-A-10, FAMIC-A-13及び普通化成肥料FAMIC-B-10)のく溶性りん酸の内部品質管理試験成績を表11に示した。く溶性りん酸については39試験室のうち32試験室の試験成績が警戒線以内、1試験室の試験成績が処置線以内であり、6試験室の試験成績が処置線を越えていた。水溶性りん酸については29試験室のうち27試験室の試験成績が警戒線以内であり、2試験室の試験成績が処置線を越えていた。品質管理成績が処置線の範囲を超えた場合は、その一連の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる¹²⁾。今回、く溶性りん酸で処置線を越えた6試験室のうち、3試験室が不満足($|z| \geq 3$)、1試験室が疑わしい($3 > |z| > 2$)の評価をうけており、内部品質管理試験成績を踏まえ分析成績を確認する体制の整備も重要であることがうかがえる。

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	独自の管理資料
内部品質管理試験実施	93	49	51	13
内部品質管理試験不実施	50	-	-	-
無回答	11	-	-	-

表10 内部品質管理試験状況とりん酸の試験成績

管理試料の有無及び 管理試料の種類	試験室数(CP)			試験室数(WP)		
	回答数	内不満足数	不満足割合(%)	回答数	内不満足数	不満足割合(%)
使用	81	9	11	84	6	7
うち認証標準物質 ^{a)}	48	4	8	48	4	8
過去の共通試料 ^{a)}	42	7	17	45	4	9
独自の管理試料 ^{a)}	9	0	0	9	0	0
未使用 ^{b)}	41	4	10	43	6	14

a) 複数回答はそれぞれにカウント

b) 内部品質管理試験実施せず

表11 内部品質管理試験状況とりん酸の試験成績

管理試料	試験室数			
	回答数	警戒線以内	処置線以内	処置線を超える値
認証標準物質A ^{a)} (CP)	39	32	1	6
認証標準物質B ^{b)} (WP)	29	27	0	2

a) 高度化成肥料 FAMIC-A-10及びFAMIC-A-13

b) 普通化成肥料 FAMIC-B-10

6. 総 括

2014年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料10成分に140試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に81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72%~97%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は0%~17%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10試験室以上が採用した方法間について平均値の差を検定したところ、検定を行った全ての方法間で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をはじめとした機器分析により測定されていることが多かった。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う必要がある。また、6割の試験室が何らかの標準物質を用いた内部品質管理を行っていることがわかった。しかし、肥料認証標準物質を用いた内部品質管理を行っているが、標準物質の適正な使用がなされていないために不満足の結果を報告している試験室が確認されており、内部品質管理試験成績を踏まえ分析成績を確認する体制を整えることも重要であることがうかがえた。

肥料分析は熟練を要する実験操作が多く、機器の扱い等を含めて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、内部品質管理試験を取り入れて分析成績の管理を行うことで、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、片倉チッカリン株式会社(現 片倉コープアグリ株式会社)千葉工場及び産業振興株式会社昭和町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)
- 11) 矢野愛子, 千田正樹, 板東悦子, 鈴木知華, 宮下靖司, 稲葉茂幸, 豊留夏紀, 白井裕治, 上沢正志: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, 肥料研究報告, **7**, 68~94(2014)
- 12) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):本認証標準物質の使い方
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/tukaikata_14b.pdf>

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2014

Kohei ITO¹, Masaki CHIDA², Etsuko FUNAMIZU², Toshio HIRABARA³,
Hisashi TSUTSUI⁴, Masahiro ECHI⁵, Natsuki TOYODOME⁶, Yuji SHIRAI¹ and Toshiaki IMAGAWA⁷

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

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

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

(Now) Agricultural Chemicals Inspection Station

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2014, 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.), total nitrogen (T-N), 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), 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 140 participants which received a compound fertilizer sample, 47~133 results were returned for each element. From the 81 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 72 %~97 % 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-*NQR* plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for 2 elements. Where more than 10 results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods.

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

(Research Report of Fertilizer, **8**, 114~139, 2015)