

9 2015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, 長谷川正憲¹, 藤田敏史², 千田正樹², 平原稔夫³, 筒井久司⁴,
神川孝文⁵, 八木啓二⁶, 白井裕治¹, 今川俊明⁷

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 17043, 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, 2015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, 蓋付きのポリエチレン製容器で密封して配付時まで常温保管した.

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

⁷ 公益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 μm の網ふるいを全通させた。ふるいを通した試料は、よく混合した後、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 180 g 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
	8	1	3	4	5	3	1
区分番号	6	7	4	7	6	1	6
	9	5	2	6	2	2	3
	2	2	8	9	1	5	8

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{4, 5)}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窒素全量 (T-N) 及び水溶性苦土 (W-MgO)、鉍さいけい酸質肥料については可溶性苦土 (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。2015 年度、液状複合肥料は 129 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

液状複合肥料については、窒素全量 (T-N)、アンモニア性窒素 (A-N)、硝酸性窒素 (N-N)、水溶性りん酸 (W-P₂O₅)、水溶性加里 (W-K₂O)、水溶性苦土 (W-MgO)、水溶性マンガン (W-Mn)、水溶性ほう素 (W-B) 及び水溶性カルシウム (W-Ca) の 9 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) 及び可溶性苦土 (C-MgO) の 3 項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料等試験法 (2014)⁶⁾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) 窒素全量は、肥料等試験法 4.1.1c (デバルダ合金-ケルダール法) の (4.1) により試料溶液を調製し、同項 (4.2) (4.3) により定量。又は、4.1.1.b (燃焼法) により定量。
- (2) アンモニア性窒素 (A-N) は、肥料等試験法 4.1.2.b (ホルムアルデヒド法) により定量。
- (3) 硝酸性窒素 (N-N) は、肥料等試験法 4.1.3.C (フェノール硫酸法) の (4.1) により試料溶液を調製し、同項 (4.2) (4.3) により定量。

(4) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料等試験法 4.2.4.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(5) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料等試験法 4.3.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1.2)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(6) 水溶性苦土(W-MgO)は、肥料等試験法 4.6.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(7) 水溶性マンガン(W-MnO)は、肥料等試験法 4.7.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(8) 水溶性ほう素(W-B₂O₃)は、肥料等試験法 4.8.2.a(アゾメチンH法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)により定量。

(9) 水溶性カルシウム(W-Ca)は、肥料等試験法 4.5.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(10) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料等試験法 4.4.1.a(ふっ化カリウム法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)により定量。

(11) アルカリ分(AL)は、肥料等試験法 4.5.4.a(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA法」という)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)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)(肥料等試験法 4.5.2.a)及び可溶性苦土(S-MgO)(肥料等試験法 4.6.1.a)を測定し、肥料等試験法 4.5.4.a(フレイム原子吸光法)の(2)により算出。

(12) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料等試験法 4.6.2.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)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。

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

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) ロバスト法から求めた相対標準偏差(RSD_{rob})を、(e)式により算出した。

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

(9) 肥料等試験法⁶⁾で共同試験の精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差($CRSD_R$)。肥料等試験法において、共同試験の精度は、 $CRSD_R$ の目安以内であることが推奨されており、目安の1.5倍まで許容している。

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

2.2)において10試料を2点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績について一元配置分散分析から得られた統計量から算出した併行標準偏差(s_r)、試料間標準偏差(s_{bb})、併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を表2に示した。更に、肥料等試験法(2014)⁶⁾に示されている併行精度及び室間再現精度の目安($CRSD_r$ 及び $CRSD_R$)並びにそれらから算出(式1及び式2)した推定標準偏差($\hat{\sigma}_r$ 及び $\hat{\sigma}_R$)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(2006)⁵⁾の手順を参考に実施した。まず、試験成績の等分散性を確認するため、試験成績についてCochran検定を実施した。その結果、すべての成分において外れ値は認められなかったため、これらの成績について一元配置分散分析を実施した。技能試験プロトコル(2006)では併行精度が式3を満たすか確認する手順が示されている。ここで、 $0.5\sigma_p$ は $0.5\hat{\sigma}_R$ を代入し、

$0.5\hat{\sigma}_R = \hat{\sigma}_r$ の関係から s_r を $\hat{\sigma}_r$ と比較した。その結果、すべての成分において式 1 を満たす成績であった。次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(1993)⁵⁾ の判別式(式 4)を用いて均質性の判定した。その結果、すべての成分において判定式(式 4)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。なお、参考のため、式 5 によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})は算出したところ、いずれの成分も $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分小さい値であった。

$$\hat{\sigma}_r = CRSD_r \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 1)$$

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 2)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R = \hat{\sigma}_r \quad \dots (式 3)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_r$: 推定併行標準偏差

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_r$: 肥料等試験法(2014)に示されている併行精度(併行相対標準偏差)の目安

$CRSD_R$: 肥料等試験法(2014)に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差)の目安

\bar{x} : 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

表 2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	s_r ^{c)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{d)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ^{e)} (%) ^{b)}	$CRSD_r$ ^{f)} (%)	$\hat{\sigma}_r$ ^{g)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{h)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾ (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{j)} (%) ^{b)}
液状複合肥料	T-N	10	6.51	0.05	0.02	0.06	2	0.13	4	0.26	0.08
	W-MgO	10	1.14	0.01	0	0.01	2	0.02	4	0.05	0.01
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	5.44	0.01	0.04	0.04	2	0.11	4	0.22	0.07

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) 試料間標準偏差

e) 併行精度を含む試料間標準偏差

$$s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

f) 肥料等試験法で示されている併行精度(併行相対標準偏差)の目安

g) 併行精度の目安から算出した併行標準偏差の推定値

$$\hat{\sigma}_r = CRSD_r \times \bar{x} / 100$$

h) 肥料等試験法で示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差)の目安

i) 室間再現精度の目安から算出した併行標準偏差の推定値

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100$$

j) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

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

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く溶性苦土が 91 %と最も高く、液状複合肥料中の窒素全量及びアンモニア性窒素が 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、液状複合肥料では窒素全量の 13 %、鉍さいけい酸質肥料中ではアルカリ分の 5 %がそれぞれ最も高い結果であった。直近の昨年度及び今年度と同じ液状複合肥料を用いた平成 24 年度と比較すると、「満足 ($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は昨年度が 72 %～97 %、平成 24 年度が 78 %～91 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は昨年度が 4 %～14 %、平成 24 年度が 5 %～13 %であった。

4.2) (3)～(9)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。 RSD_{rob} と各試験成分の濃度レベルにおける $CRSD_R$ 及び $CRSD_R$ の 1.5 倍の値との関係を図 1 に示した。全ての試験成分において、 RSD_{rob} は肥料等試験法で精度として許容されている $CRSD_R$ の 1.5 倍の範囲内であったが、液状複合肥料の硝酸性窒素、水溶性カルシウム及び鉍さいけい酸質肥料のく溶性苦土については RSD_{rob} が許容値である $CRSD_R$ の 1.5 倍値の 90%を超える値であり、試験室間の成績のばらつきが比較的大きいことが推察された。

2006～2015 年度に実施した試験項目の Median, $NIQR$, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 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 6 試験室以上報告のあった試験方法別の Median, $NIQR$, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 等を表 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 (%)
(液状複合肥料)							
T-N	111	86	77	6	5	19	17
A-N	106	82	77	7	7	17	16
N-N	92	79	86	6	7	7	8
W-P ₂ O ₅	126	106	84	8	6	12	10
W-K ₂ O	124	100	81	8	6	16	13
W-MgO	118	99	84	8	7	11	9
W-MnO	107	89	83	7	7	11	10
W-B ₂ O ₃	97	85	88	1	1	11	11
W-Ca	95	84	88	6	6	5	5
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	62	52	84	8	13	2	3
AL	77	67	87	6	8	4	5
S-CaO	60	58	97	1	2	1	2
S-MgO	61	50	82	5	8	6	10
C-MgO	80	73	91	4	5	3	4

- 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 (%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ^{a)} (%) ⁱ⁾	Median ^{b)} (%) ⁱ⁾	$U_{95\%}$ ^{c)} (%) ⁱ⁾	s ^{d)} (%) ⁱ⁾	$NIQR$ ^{e)} (%) ⁱ⁾	RSD_{rob} ^{f)} (%)	$CRSD_R$ ^{g)} (%)	$1.5 \times CRSD_R$ ^{h)} (%)
(液状複合肥料)								
T-N	6.37	6.57	0.04	0.70	0.19	2.9	4	6
A-N	2.43	2.33	0.02	0.35	0.08	3.4	4	6
N-N	1.32	1.29	0.01	0.18	0.07	5.5	4	6
W-P ₂ O ₅	6.20	6.15	0.01	0.31	0.07	1.1	4	6
W-K ₂ O	6.34	6.27	0.02	0.39	0.10	1.7	4	6
W-MgO	1.15	1.15	0.01	0.09	0.04	3.1	4	6
W-MnO	0.090	0.092	0.000	0.007	0.003	2.8	8	12
W-B ₂ O ₃	0.127	0.126	0.001	0.015	0.004	3.5	6	9
W-Ca	0.223	0.224	0.004	0.030	0.020	8.8	6	9
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	32.42	32.34	0.18	0.95	0.71	2.2	2.5	3.8
AL	50.37	50.43	0.17	1.12	0.76	1.5	2.5	3.8
S-CaO	41.11	40.99	0.27	1.06	1.05	2.6	2.5	3.8
S-MgO	6.55	6.59	0.04	0.28	0.17	2.6	4	6
C-MgO	4.89	4.87	0.06	0.31	0.25	5.2	4	6

- 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) ロバスト相対標準偏差
- g) 肥肥料等試験法で精度の目安として推奨されている
室間再現相対標準偏差
- h) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差
- i) 質量分率

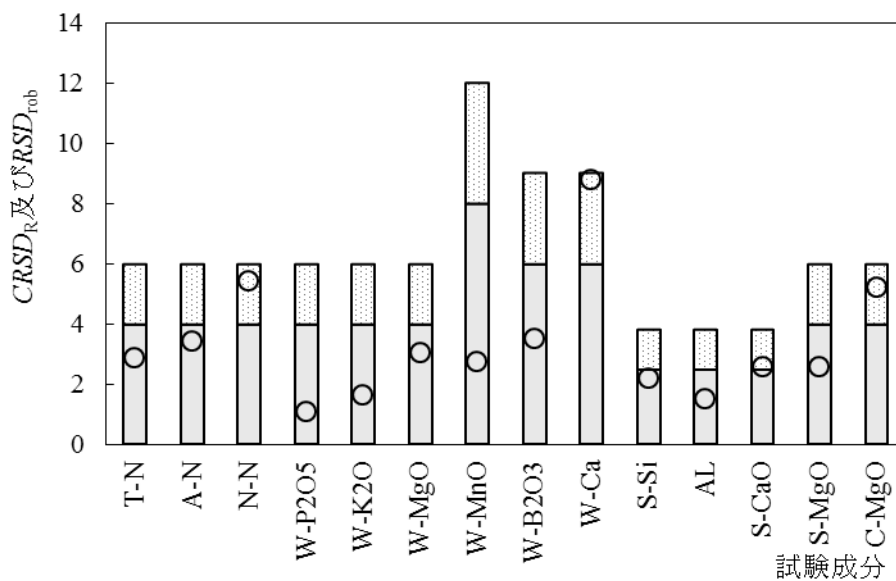


図1 各試験成績の $CRSD_R$ と RSD_{rob} の関係
 □ $1.5 \times CRSD-R$ □ $CRSD-R$ ○ $RSD-rob$

表5-1 複合肥料における2006～2015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)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	4	6
	2007		146	4.99	0.35	7.0	4	6
	2008		145	2.87	0.24	8.5	4	6
	2009		145	3.53	0.15	4.2	4	6
	2010		143	1.58	0.41	26.0	4	6
	2011		137	1.00	0.12	12.0	4	6
	2013		136	2.93	0.84	28.7	4	6
	2014		133	1.78	0.16	8.7	4	6
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	3	4.5
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	4	6
	2010	尿素	140	14.11	0.11	0.8	3	4.5
	2014	有機質肥料	126	9.13	0.11	1.2	4	6
	2015	尿素	111	6.57	0.19	2.9	4	6
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	3	4.5
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	4	6
	2008	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	147	12.56	0.16	1.2	3	4.5
	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	4	6
	2010	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	128	11.53	0.18	1.6	3	4.5
	2011	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	138	13.49	0.18	1.3	3	4.5
	2012		130	2.39	0.04	1.9	4	6
	2013	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	136	9.92	0.74	7.5	4	6
	2014	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	122	7.99	0.12	1.5	4	6
	2015	りん酸アンモニア,硝酸アンモニア	106	2.33	0.08	3.4	4	6
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	4	6
	2012		115	2.17	0.10	4.8	4	6
	2015	硝酸アンモニア	92	1.29	0.07	5.5	4	6

a) 全体の中央値

d) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

b) ロバスト標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

f) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

表5-1 (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)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
T-P ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	3	4.5
C-P ₂ O ₅	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	4	6
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	3	4.5
	2010	りん酸アンモニア	141	14.59	0.18	1.2	3	4.5
	2013	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	129	20.60	0.20	1.0	3	4.5
	2014	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	126	10.41	0.12	1.2	3	4.5
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	3	4.5
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	4	6
	2011	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	114	17.44	0.22	1.3	3	4.5
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	4	6
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	4	6
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	4	6
	2009	過りん酸石灰	144	4.57	0.08	1.8	4	6
	2010	りん酸アンモニア	144	11.56	0.52	4.5	3	4.5
	2011	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	133	14.51	0.19	1.3	3	4.5
	2012		131	2.86	0.06	2.1	4	6
	2013	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	134	12.09	0.38	3.1	3	4.5
	2014	りん酸アンモニア, 過りん 酸石灰	132	5.34	0.12	2.2	4	6
2015	りん酸アンモニア	126	6.15	0.07	1.1	4	6	
C-K ₂ O	2011	硫酸加里	122	10.41	0.23	2.2	3	4.5
W-K ₂ O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	3	4.5
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	4	6
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	3	4.5
	2009	硫酸加里	145	8.35	0.13	1.5	4	6
	2010	塩化加里	142	14.72	0.17	1.2	3	5
	2011	塩化加里	132	10.17	0.17	1.7	3	4.5
W-K ₂ O	2012		131	2.43	0.06	2.4	4	6
	2013	塩化加里, 硫酸加里 苦土	132	11.74	0.35	3.0	3	4.5
	2014	硫酸加里	130	8.80	0.16	1.8	4	6
	2015	塩化加里	124	6.27	0.10	1.7	4	6

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)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	4	6
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	4	6
	2010	副産苦土肥料	137	3.11	0.07	2.4	4	6
	2011	水酸化苦土肥料	128	2.48	0.07	2.8	4	6
	2013	副産苦土肥料, 硫酸加里 苦土	129	6.18	0.13	2.2	4	6
	2014	副産苦土肥料	122	3.37	0.08	2.4	4	6
W-MgO	2011	水酸化苦土肥料	119	1.94	0.09	4.6	4	6
	2012		116	1.68	0.05	3.1	4	6
	2013	硫酸加里苦土	120	3.79	0.68	18.0	4	6
	2014	副産苦土肥料	120	1.89	0.18	9.5	4	6
	2015	塩化マグネシウム	118	1.15	0.04	3.1	4	6
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.54	0.02	3.6	6	9
	2013	熔成微量元素複合肥料	115	0.51	0.01	2.8	6	9
W-MnO	2012		112	1.25	0.03	2.4	4	6
	2015	硫酸マンガン	107	0.09	0.00	2.8	8	12
C-B ₂ O ₃	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.28	0.02	5.6	6	9
	2013	熔成微量元素複合肥料	104	0.25	0.01	5.5	6	9
W-B ₂ O ₃	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	6	9
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	6	9
	2010	ほう酸塩肥料	116	0.29	0.01	3.4	6	9
	2012		103	0.24	0.01	3.6	6	9
	2015	ほう酸塩肥料	97	0.126	0.004	3.5	6	9
W-Ca	2015	塩化カルシウム	95	0.223	0.020	8.8	6	9
Fe	2012		86	0.240	0.013	5.4	6	9
Cu	2012		88	0.0545	0.0014	2.6	8	12
Zn	2012		87	0.0595	0.0029	4.8	8	12
Mo	2012		52	0.210	0.010	4.7	6	9
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	16	24
	2007		68	3.84	0.38	9.8	16	24
	2008		65	4.14	0.41	9.8	16	24
	2009		59	4.31	0.60	13.9	16	24
	2010		61	3.62	0.36	9.8	16	24
	2011		52	4.74	0.61	12.9	16	24
	2013		52	10.31	0.99	9.6	11	16.5
	2014		47	2.64	0.32	12.2	16	24

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)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	16	24
	2007		85	1.24	0.12	9.6	16	24
	2008		86	2.60	0.15	5.9	16	24
	2009		73	0.47	0.08	17.3	22	33
	2010		79	1.22	0.08	6.7	16	24
	2011		74	2.03	0.09	4.4	16	24
	2013		65	3.02	0.24	8.1	16	24
	2014		61	0.55	0.08	13.8	22	33

表5-2 鉍さいけい酸質肥料における2006～2015年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	参加試験室数	Median ^{a)} (%) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
S-SiO ₂	2006	66	33.92	0.60	1.8	2.5	3.8
	2007	67	28.25	0.87	3.1	2.5	3.8
	2008	68	33.35	0.49	1.5	2.5	3.8
	2009	69	32.67	0.62	1.9	2.5	3.8
	2010	67	33.52	0.57	1.7	2.5	3.8
	2011	59	30.69	0.75	2.4	2.5	3.8
	2012	67	36.15	0.48	1.3	2.5	3.8
	2013	60	35.18	0.55	1.6	2.5	3.8
	2014	63	34.10	0.36	1.1	2.5	3.8
	2015	62	32.34	0.71	2.2	2.5	3.8
AL	2006	75	50.56	0.64	1.3	2.5	3.8
	2007	83	48.70	0.76	1.6	2.5	3.8
	2008	86	50.90	0.71	1.4	2.5	3.8
	2009	85	39.03	0.92	2.4	2.5	3.8
	2010	85	49.26	0.80	1.6	2.5	3.8
	2011	76	49.48	0.68	1.4	2.5	3.8
	2012	77	49.95	0.71	1.4	2.5	3.8
	2013	78	36.79	0.95	2.6	2.5	3.8
	2014	77	50.83	1.03	2.0	2.5	3.8
2015	77	50.43	0.76	1.5	2.5	3.8	

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) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

f) 質量分率

表5-2 (続き)

試験項目	実施年	参加 試験室数	Median ^{a)} (%) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
S-CaO	2009	58	32.68	0.90	2.8	2.5	3.8
	2010	56	41.64	0.78	1.9	2.5	3.8
	2011	55	40.78	0.23	0.6	2.5	3.8
	2012	57	40.53	0.60	1.5	2.5	3.8
	2013	61	30.09	0.70	2.3	2.5	3.8
	2014	58	42.79	1.14	2.7	2.5	3.8
	2015	57	41.02	1.02	2.5	2.5	3.8
S-MgO	2009	58	4.48	0.10	2.3	4	6
	2010	56	5.38	0.08	1.5	4	6
	2011	55	6.24	0.12	1.9	4	6
	2012	56	6.86	0.14	2.0	4	6
	2013	61	4.62	0.16	3.4	4	6
	2014	58	5.78	0.13	2.2	4	6
	2015	58	6.60	0.16	2.4	4	6
C-MgO	2006	78	6.18	0.13	2.0	4	6
	2007	86	3.17	0.21	6.6	4	6
	2008	89	5.80	0.14	2.4	4	6
	2009	87	2.34	0.20	8.7	4	6
	2010	88	5.42	0.11	2.1	4	6
	2011	78	3.36	0.23	6.8	4	6
	2012	81	6.77	0.19	2.8	4	6
	2013	79	3.77	0.14	3.6	4	6
	2014	79	5.71	0.17	3.1	4	6
	2015	80	4.87	0.25	5.2	4	6

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)} (%) ^{d)}	NIQR ^{b)} (%) ^{d)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	1.5×CRSD _R ^{e)} (%)
(液状複合肥料)							
T-N	燃焼法	12	6.63	0.05	0.8	4	6
	デバルダ合金-ケルダール法	65	6.45	0.18	2.8	4	6
	還元鉄-ケルダール法	24	6.62	0.13	2.0	4	6
	ケルダール法	6	4.92	0.98	19.9	4	6
A-N	蒸留法	25	2.32	0.09	3.8	4	6
	ホルムアルデヒド法	74	2.33	0.07	3.2	4	6
N-N	フェノール硫酸法	72	1.28	0.06	4.6	4	6
	デバルダ合金-蒸留法	13	1.35	0.07	5.5	4	6
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	124	6.15	0.07	1.1	4	6
W-K ₂ O	フレイム光度法	36	6.28	0.08	1.2	4	6
	フレイム原子吸光法	86	6.27	0.10	1.6	4	6
W-MgO	フレイム原子吸光法	109	1.15	0.04	3.2	4	6
	ICP発光分光分析法	6	1.17	0.05	4.5	4	6
W-MnO	フレイム原子吸光法	98	0.092	0.002	2.5	8	12
	ICP発光分光分析法	7	0.090	0.008	9.2	8	12
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	90	0.126	0.004	3.5	6	9
	ICP発光分光分析法	7	0.127	0.008	6.4	6	9
W-Ca	フレイム原子吸光法	95	0.223	0.020	8.8	6	9
	ICP発光分光分析法	6	0.231	0.016	7.1	6	9
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	44	32.30	0.69	2.2	2.5	3.8
	過塩素酸法	14	32.37	0.68	2.1	2.5	3.8
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	16	50.56	0.39	0.8	2.5	3.8
	フレイム原子吸光法	57	50.22	0.80	1.6	2.5	3.8
S-CaO	フレイム原子吸光法	57	41.02	1.02	2.5	2.5	3.8
S-MgO	フレイム原子吸光法	58	6.60	0.16	2.4	4	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	72	4.87	0.22	4.6	4	6

a) 全体の中央値

d) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

b) ロバスト標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

f) 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 2-5 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(液状複合肥料中の W-P₂O₅ と W-K₂O 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 S-MgO と 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。

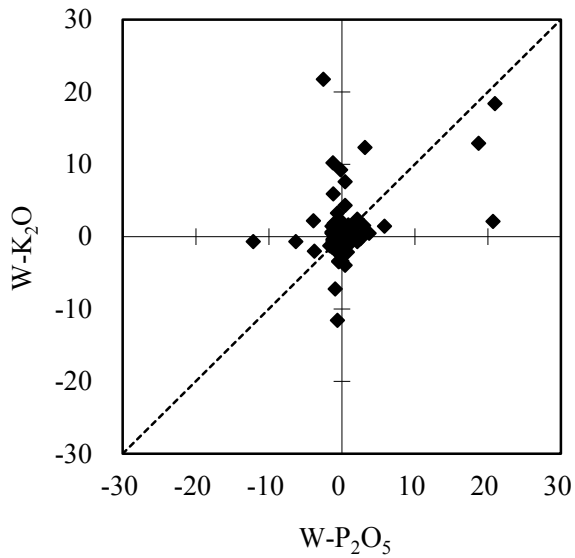


図2-1 液状複合肥料中のW-P₂O₅－W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

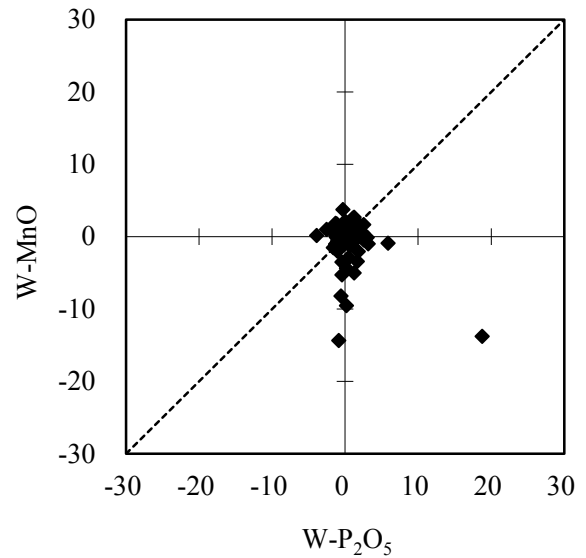


図2-2 液状複合肥料中のW-P₂O₅－W-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

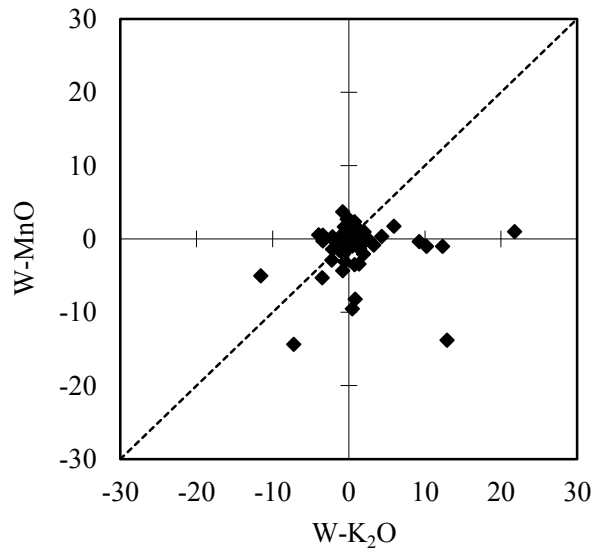


図2-3 液状複合肥料中のW-K₂O－W-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

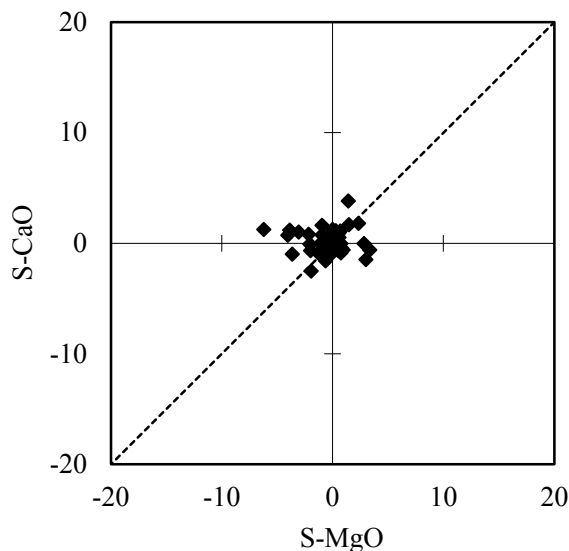


図2-4 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO-S-CaOのzスコアの関係

◆ 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)

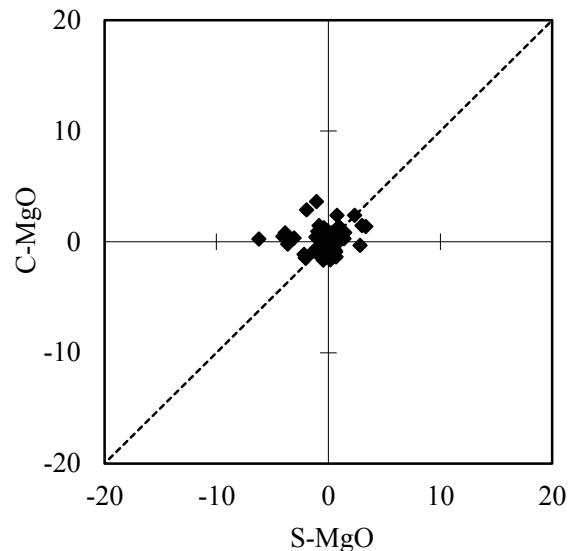


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO-C-MgOのzスコアの関係

◆ 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) 液状複合肥料中の窒素全量(T-N)

参加 111 試験室のうち、65 試験室がデバルダ合金-ケルダール法、12 試験室が燃焼法、24 試験室が還元鉄-ケルダール法、6 試験室がケルダール法、2 試験室が自動分析装置、1 試験室がサリチル硫酸法、1 試験室がケルダール法に硝酸性及び亜硝酸性の窒素量を合算した方法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。平均値 6.37% (質量分率) と Median 6.57% (質量分率) には 0.2% の差が見られた。z スコアにより、「満足」と評価された試験室は全体の 77% の 86 試験室であり、「不満足」と評価された試験室は全体の 17% である 19 試験室が該当した。そのうち 7 試験室がデバルダ合金-ケルダール法、6 試験室がケルダール法、2 試験室が燃焼法、1 試験室が還元鉄-ケルダール法を用いていた。この 4 試験法の Median を比較すると、ケルダール法は、その他の試験法と比較して 1.5% 以上低い値を示した (表 6)。4 試験法の試験成績について一元配置分散分析を行い、多重比較検定として Tukey 検定を行ったところ、ケルダール法の試験成績は、ほかの 3 試験法に比べて有意に小さい値であった (有意水準 5%)。ケルダール法は、硝酸性窒素の定量ができないほか、蒸留中に硝酸性窒素がアンモニア性窒素の一部と反応して脱窒する可能性がある。今回の液状複合肥料は硝酸性窒素を含有しており、ケルダール法を用いたことが低値の原因と考えられる。肥料等試験法には、ケルダール法は硝酸性窒素を含まない肥料に適用するとされており、方法の選択には注意が必要である。

(2) 液状複合肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加 106 試験室のうち、25 試験室が蒸留法、74 試験室がホルムアルデヒド法、4 試験室がインドフェノール法、1 試験室がイオンクロマトグラフ法、2 試験室が自動分析装置を用いた。試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 2.43% (質量分率) と Median 2.33% (質量分率) であり、z スコアにより、「満足」と評価された試験室は全体の 77% であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 16% である 17 試験室が該当した。そのうち 9 試験

室がホルムアルデヒド法、5 試験室が蒸留法を用いていた。蒸留法及びホルムアルデヒド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。蒸留法は、尿素を用いた肥料を測定する際に水酸化ナトリウムをアルカリ剤として用いると、蒸留時に尿素が分解することがある。分解によりアンモニア性窒素が遊離し、高値の原因となる場合があるため、アルカリ剤の選択には注意が必要である。また、蒸留操作初期にアンモニアの流出が多いため、アルカリ剤の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。ホルムアルデヒド法については、りん酸による誤差を生じる可能性があるため、塩化アルミニウム溶液等の添加によるりん酸除去操作や、ホルムアルデヒド溶液を添加する前の pH 調整操作等の個々の分析操作を正確に行うことに注意する必要がある。

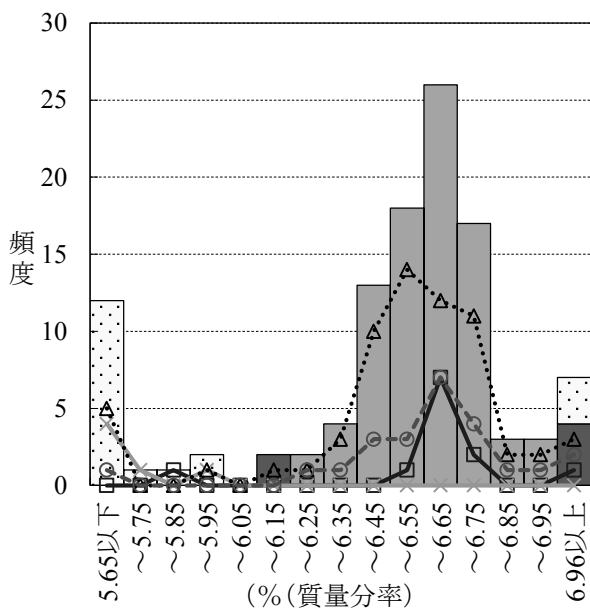


図3-1 液状複合肥料中の窒素全量の分析成績

満足
 疑わしい
 不満足
 燃焼法
 ケルダール法
 デバルダ合金-ケルダール法
 還元鉄-ケルダール法

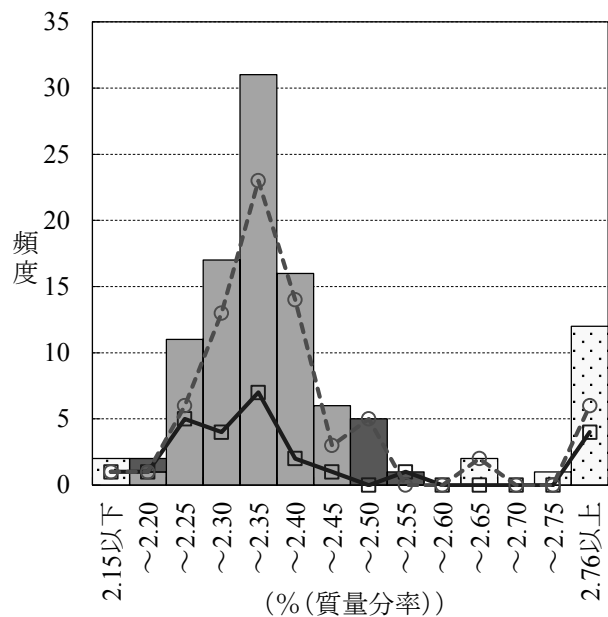


図3-2 液状複合肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

満足
 疑わしい
 不満足
 蒸留法
 ホルムアルデヒド法

(3) 液状複合肥料中の硝酸性窒素(N-N)

参加 92 試験室のうち、72 試験室がフェノール硫酸法、13 試験室がデバルダ合金法、3 試験室が自動分析装置、2 試験室がナフチルアミン法、2 試験室がイオンクロマトグラフ法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-3 に示した。平均値 1.32 % (質量分率) と Median 1.29 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % 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 7 試験室が該当し、そのうちフェノール硫酸法、デバルダ合金法及び自動分析装置による方法が 2 試験室ずつ、ナフチルアミン法が 1 試験室であった。フェノール硫酸法及びデバルダ合金法による試験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、デバルダ合金法による試験成績が高いことが確認された。これは尿素を含む本試料に、水酸化ナトリウムを添加し、加熱による水蒸気蒸留を行ったことで、尿素が分解してアンモニア性窒素が遊離することで高値の原因になったことが推察される。肥料等試験法ではデバルダ合金法は、アンモニア性窒素を遊離する尿素や石灰窒素及び有機物を含む肥料には適用できないとされており、方法の選択に注意する必要がある。

(4) 液状複合肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 126 試験室のうち、124 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、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 6.20 % (質量分率) と Median 6.15 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % 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 12 試験室が該当し、1 試験室が自動分析装置による方法、その他は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。

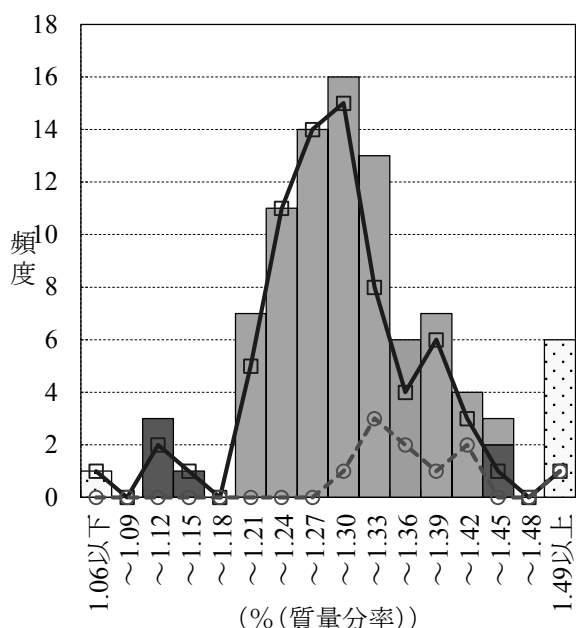


図3-3 液状複合肥料中の硝酸性窒素の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい
 □···· 不満足 ■—■ フェノール硫酸法
 —○— デバルダ合金法

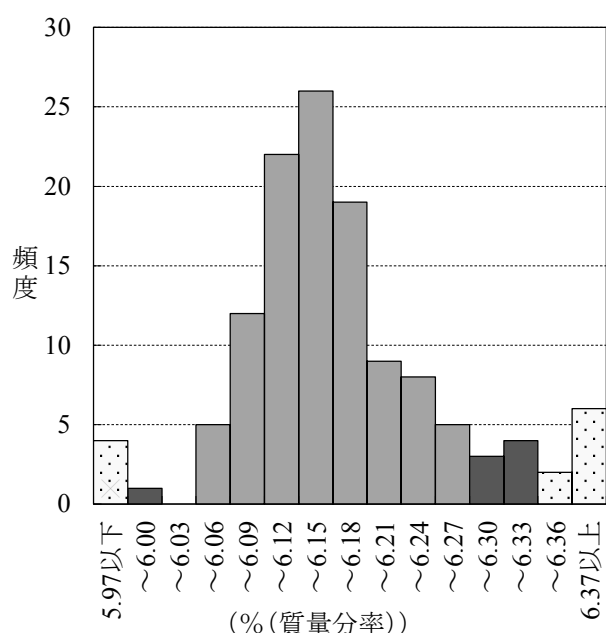


図3-4 液状複合肥料中の水溶性りん酸の分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □···· 不満足

(5) 液状複合肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加 124 試験室のうち、86 試験室がフレイム原子吸光法、36 試験室がフレイム光度法、2 試験室が ICP 発光分光分析法、1 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。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。平均値 6.34 % (質量分率) と Median 6.27 % (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 81 % 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 16 試験室が該当し、内訳はフレイム光度法が 2 試験室、フレイム原子吸光法が 12 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イム光度法による試験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。フレイ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。

(6) 液状複合肥料中の水溶性苦土(W-MgO)

参加 118 試験室のうち、109 試験室が原子吸光法、6 試験室が ICP 発光分光分析法、3 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。平均値と Median とともに 1.15 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であった。「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % にあたる 11 試験室が該当

し、内訳は原子吸光法が 10 試験室, EDTA 法が 1 試験室であった。

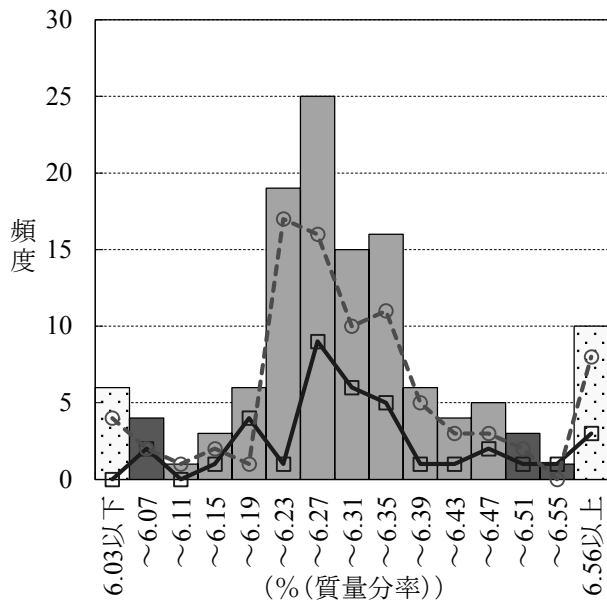


図3-5 液状複合肥料中の水溶性加里の分析成績

満足
 不満足
 疑わしい
 フレーム原子吸光法
 フレーム光度法

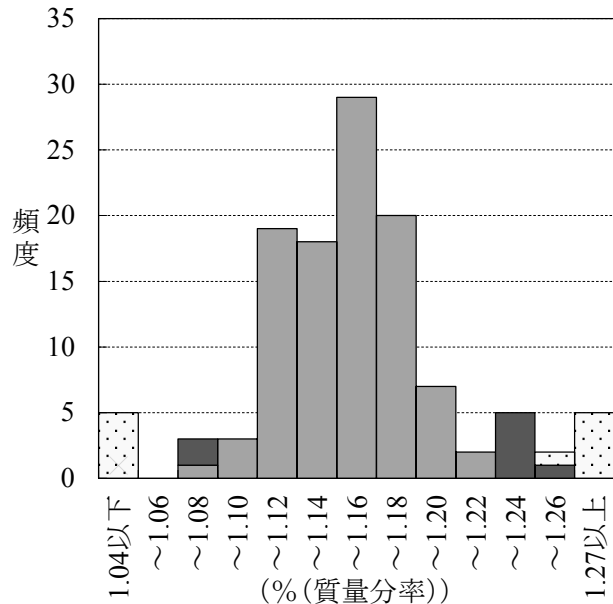


図3-6 液状複合肥料中の水溶性苦土の分析成績

満足
 不満足
 疑わしい

(7) 液状複合肥料中の水溶性マンガン(W-MnO)

参加 107 試験室のうち, 98 試験室がフレーム原子吸光法, 7 試験室が ICP 発光分光分析法, 2 試験室が過よ素酸カリウム法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-7 に示す。平均値 0.090 % (質量分率) と Median 0.092 % (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。「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, フレーム原子吸光法が 7 試験室, ICP 発光分光分析法が 3 試験室, 過よ素酸カリウム法が 1 試験室であった。フレーム原子吸光法及び ICP 発光分光分析法による試験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。

(8) 液状複合肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

参加 97 試験室のうち, 90 試験室がアゾメチン H 法, 7 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 0.127 % (質量分率) と Median 0.126 % (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。「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % にあたる 11 試験室が該当し, アゾメチン H 法が 9 試験室, ICP 発光分光分析法が 2 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試験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。

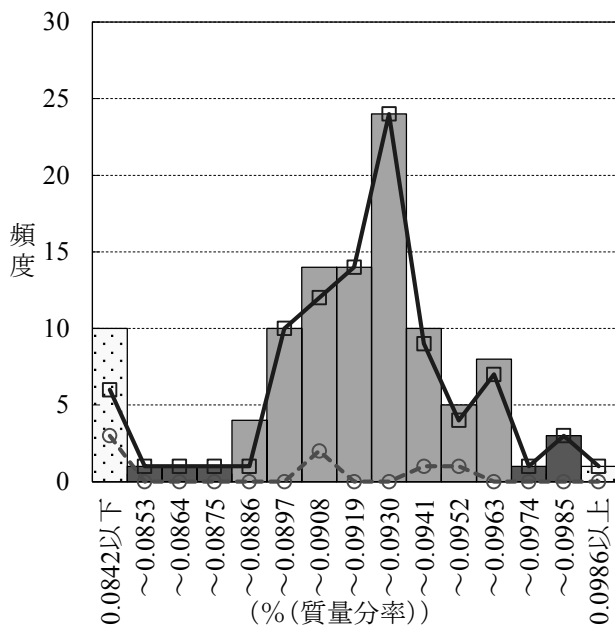


図3-7 液状複合肥料中の水溶性マンガンの分析成績

満足
 不満足
 ICP-OES法
 疑わしい

□

 フレーム原子吸光法

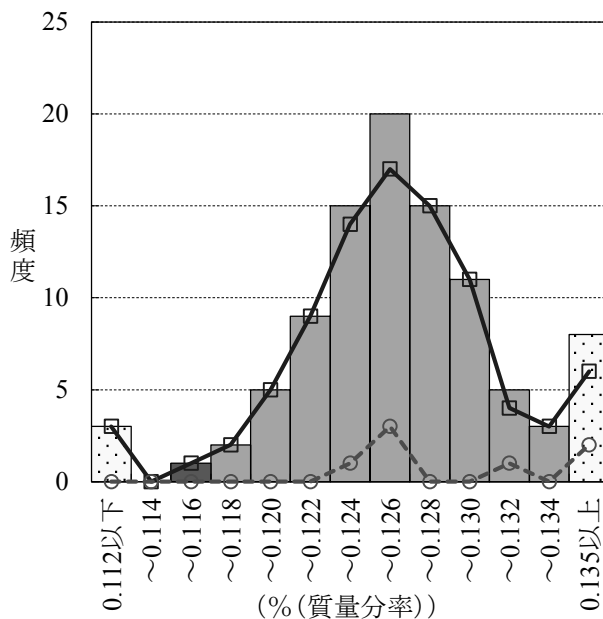


図3-8 液状複合肥料中の水溶性ほう素の分析成績

満足
 不満足
 ICP-OES法
 疑わしい

□

 アゾメチンH法

(9) 液状複合肥料中の水溶性カルシウム(W-Ca)

参加 95 試験室のうち、87 試験室がフレーム原子吸光法、6 試験室が ICP 発光分光分析法を用い、しゅう酸アンモニウム法と EDTA 法を各 1 試験室が用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。平均値は 0.223 % (質量分率)、Median は 0.224 % (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。「不満足」と評価された試験室は全体の 5 % にあたる 5 試験室が該当し、フレーム原子吸光法が 4 試験室、EDTA 法が 1 試験室であった。

(10) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 62 試験室のうち、44 試験室がふっ化カリウム法、14 試験室が過塩素酸法、2 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 32.42 % (質量分率) と Median 32.34 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % 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 試験室であり、ふっ化カリウム法が 1 試験室、過塩素酸法が 1 試験室であった。ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による試験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。

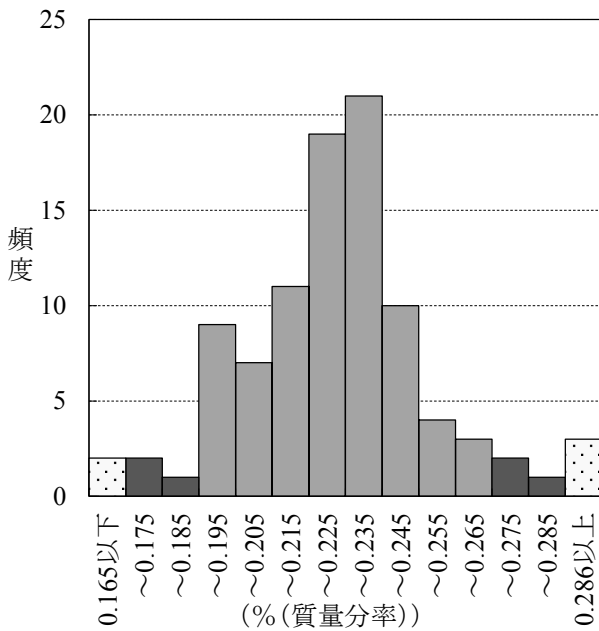


図3-9 液状複合肥料中の水溶性カルシウムの分析成績

■ 満足 ■ 疑わしい □ 不満足

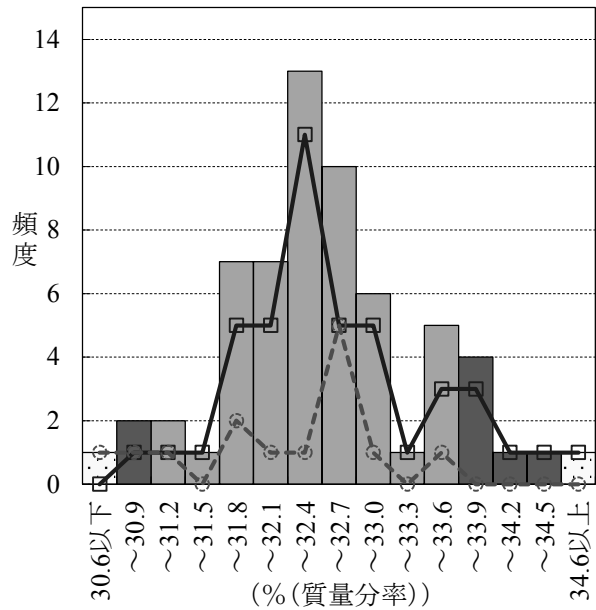


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸の分析成績

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

(11) 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、57 試験室がフレイム原子吸光法、16 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 50.37 % (質量分率) と Median 50.43 % (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。「不満足」と評価された試験室は全体の 5 % にあたる 4 試験室が該当し、2 試験室が EDTA 法を用い、フレイム原子吸光法と ICP 発光分光分析法を用いた試験室が各 1 試験室であった。フレイム原子吸光法及び 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。

フレイム原子吸光法を用いた 57 試験室、EDTA 法を用いた 1 試験室及び ICP 発光分光分析法を用いた 2 試験室の合計 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 41.11 % (質量分率)、Median が 40.99 % (質量分率) であり、「不満足」と評価された試験室は全体の 2 % にあたる 1 試験室であった。一方、S-MgO の平均値が 6.55 % (質量分率) と Median が 6.59 % (質量分率) であり、「不満足」と評価された試験室は、全体の 10 % にあたる 6 試験室であった。

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。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加 80 試験室のうち、72 試験室がフレイム原子吸光法を用い、EDTA 法及び ICP 発光分光分析法を各 4 試験室が用いた。試験成績の度数分布を図 4-5 に示す。平均値が 4.89 % (質量分率) と Median が 4.87 % (質量分率) であり、「満足」と評価された試験室は全体の 91 % 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 3 試験室が該当し、内訳はフレイム原子吸光法が 2 試験室、ICP 発光分光分析法が 1 試験室であった。

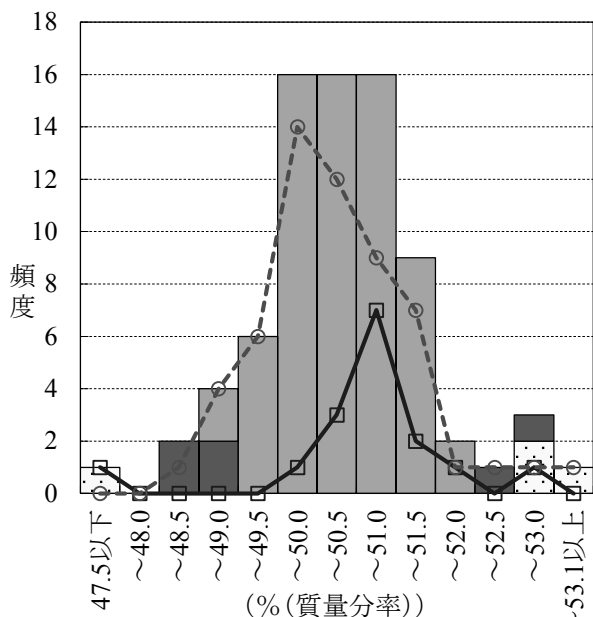


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分の分析成績

満足 疑わしい 不満足

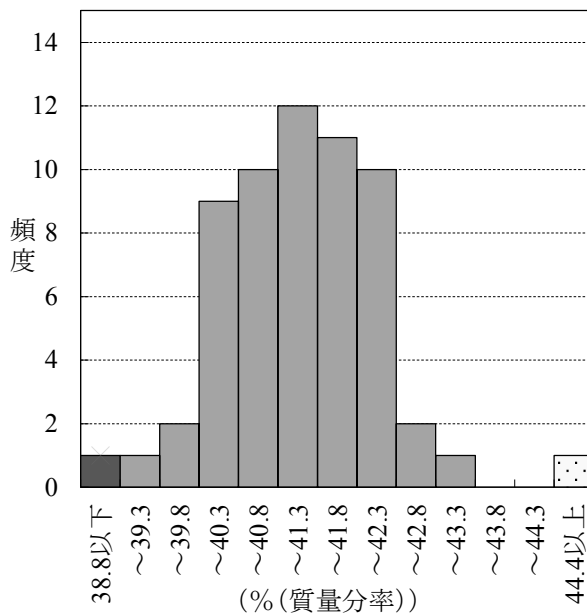


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰の分析成績

満足 疑わしい 不満足

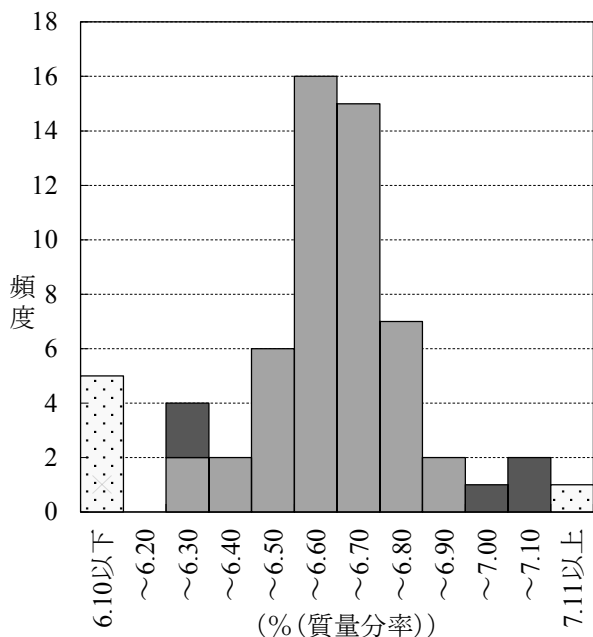


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土の分析成績

満足 疑わしい 不満足

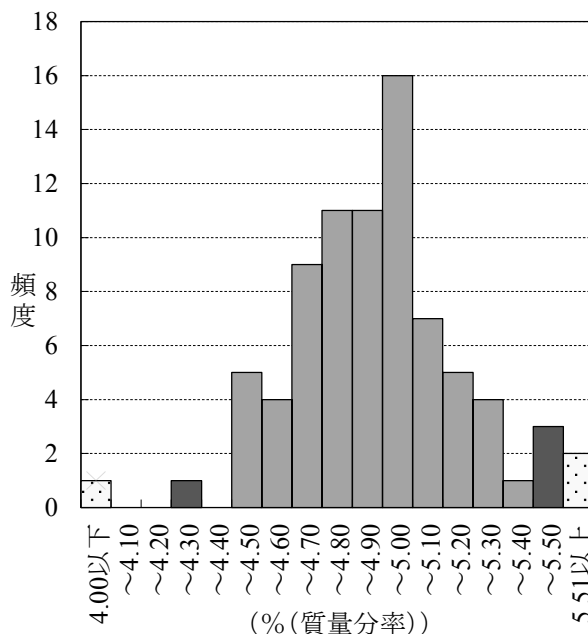


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中の不溶性苦土の分析成績

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、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、試験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、121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 ($|z| \geq 3$) 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。その結果水溶性りん酸は、420 nm を用いた試験室が 95 試験室 (79 %), 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 26 試験室 (21 %) であり、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 $0.236 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ で最小、400 nm で $0.379 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ 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⁷⁾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 $0.002 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg} \sim 0.006 \text{ abs} \cdot 100 \text{ mL} / \text{P}_2\text{O}_5\text{-mg}$ と小さい値であった。これらの結果は 2013 年度及び 2014 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 (P_2O_5 か P か PO_4) について、回答された試験室数、そのうち試験成績が z スコアにより不満足と評価された試験室数及び回答された試験室数に対する不満足と評価された試験室数の割合を示した。水溶性りん酸は 84 試験室が検量線法、29 試験室が示差法を用い、93 試験室が P_2O_5 として濃度調製した標準液、23 試験室が P として濃度調製した標準液、4 試験室が PO_4 として濃度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は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の割合は、 P_2O_5 が 4 %、P が 17 %、及び PO_4 が 75 % であった。これまでの調査によると、2013 年度は水溶性りん酸について、 P_2O_5 が 4 % に対して P が 38 % と顕著な差が確認されている⁸⁾。2014 年度は水溶性りん酸について、 P_2O_5 が 8 % に対して P が 19 %、水溶性りん酸について P_2O_5 が 2 % に対して P が 19 % であり、P で調製した試験室において不満足の割合が高い傾向が確認されており⁹⁾、2015 年度も同様の傾向が見られた。

表7 水溶性りん酸の測定波長と試験成績

測定波長 (nm)	試験室数			検量線傾き	
	回答数	内不満足数	不満足 の割合(%)	中央値 ^{a)}	$NIQR$ ^{a)}
420	95	8	8	0.236	0.005
415	3	0	0	0.267	0.004
410	14	3	21	0.304	0.006
400	3	0	0	0.379	0.002
その他	6	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	不満足割合(%)
水溶性りん酸	検量線法	96	10	10
	示差法	25	1	4
	P ₂ O ₅ ^{a)}	93	4	4
	P ^{b)}	23	4	17
	PO ₄ ^{c)}	4	3	75

a) P₂O₅で換算した濃度で標準液を調製

b) Pで換算した濃度で標準液を調製

c) PO₄で換算した濃度で標準液を調製

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、145試験室(全体の93%)から回答があった。85試験室(全体の57%)が内部品質管理を実施しており、60試験室(全体の40%)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、35試験室(全体の24%)が認証標準物質、49試験室(全体の34%)が過去の共通試料を用いていた(複数回答可)。

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。水溶性りん酸の測定では、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9%に対し、実施していない場合は6試験室及び11%となり、不満足割合がわずかに高かったが大きな差は見られなかった。

なお、参考として、肥料認証標準物質(普通化成肥料 FAMILIC-B-10 及び FAMILIC-B-14)における水溶性りん酸の内部品質管理試験成績を表11に示した。水溶性りん酸については27試験室のうち全ての試験成績が警戒線以内であった。昨年度は、水溶性りん酸については29試験室のうち、2試験室の試験成績が処置線を越えていたが、今年度は処置線を越えた報告は見られなかった。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¹⁰⁾。

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	85	35	49	13
内部品質管理試験不実施	60	-	-	-
無回答	5	-	-	-

表10 内部品質管理試験状況とリン酸の試験成績

管理試料の有無及び 管理試料の種類	試験室数		
	回答数	内不満足数	不満足割合(%)
使用	69	6	9
うち認証標準物質 ^{a)}	33	1	3
過去の共通試料 ^{a)}	39	5	13
独自の管理試料 ^{a)}	7	0	0
未使用 ^{b)}	53	6	11

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水溶性りん酸の試験成績

肥料認証標準物質	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
普通化成肥料 FAMIC-B-10	13	13	0	0
普通化成肥料 FAMIC-B-14	14	14	0	0
合計	27	27	0	0

6. 総 括

2015年度外部精度管理のための共同試験は、液状複合肥料9成分に129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。各成分において、平均値 Mean と中央値 Median は近い値であっ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。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%~91%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は3%~17%であった。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、硝酸性窒素(N-N)においてフェノール硫酸法とデバルダ合金法の方法間で有意な差が認められた(有意水準5%)。肥料等試験法では尿素を含む肥料中の硝酸性窒素(N-N)の測定において、デバルダ合金法は適用範囲外であるため注意が必要である。また、内部品質管理に関わる調査では、約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。昨年度と比較して、今年度は肥料認証標準物質が適正に使用されていることが推察された。

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、サンアグロ株式会社大阪工場及び株式会社テツゲン室蘭支店肥料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, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65** (9), 2123~2144 (1993)
- 5) 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)
- 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(2014)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoo_2014.pdf >
- 7) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 8) 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)
- 9) 伊藤浩平, 千田正樹, 船水悦子, 平原稔夫, 筒井久司, 恵智正宏, 豊留夏紀, 白井裕治, 今川俊明: 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, 肥料研究報告, **8**, 68~94 (2015)
- 10) 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 2015

Kohei ITO¹, Masanori HASEGAWA¹, Toshifumi FUJITA², Masaki CHIDA², Toshio HIRABARA³, Hisashi TSUTSUI⁴, Takafumi KAMIKAWA⁵, Keiji YAGI⁶, 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

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2015, using reference materials of liquid compound fertilizer and ground silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”. Total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble magnesium (W-MgO), water-soluble manganese (W-MnO), water-soluble boron (W-B₂O₃) and water-soluble calcium (W-Ca) were analyzed using a liquid 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 129 participants which received a liquid compound fertilizer sample, 92~126 results were returned for each element. From the 82 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 62~80 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 %~91 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed. The mean and the median of all elements slightly differed from each other. Where more than 7 results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used except for 1 element (N-N).

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

(Research Report of Fertilizer, **9**, 110-135, 2016)