

肥料認証標準物質 A
高度化成肥料

FAMIC-A-13

認証書(見本)

本標準物質は、普通肥料の公定規格¹⁾に規定されている化成肥料を粉砕して均質化した物質である。化成肥料又は類似した肥料中の主成分の定量において、分析結果の品質管理、分析方法の妥当性の確認等に用いることができる。

【認証値】

本標準物質の認証値及びその不確かさは以下のとおりである。認証値の不確かさは、標準不確かさと包含係数($k=2$)から決定された拡張不確かさであり、約 95 %の信頼水準をもつと推定される区間の半分の幅を示す。

表1 認証値

成分	含有量 (μ) 質量分率(%)	拡張不確かさ ($U_{95\%}$) 質量分率(%)
窒素全量 (T-N)	14.83	0.09
アンモニア性窒素 (A-N)	10.36	0.13
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10.79	0.03
水溶性加里 (W-K ₂ O)	13.07	0.08
く溶性苦土 (C-MgO)	3.18	0.08
く溶性マンガン (C-MnO)	0.356	0.009
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.203	0.005

【分析方法】

各成分の分析方法を以下に示す。なお、試料溶液の調製及び測定に示す記号は、肥料分析法(1992年版)²⁾及び肥料等試験法における項目記号である。

表2 分析方法

成分	分析法	試料溶液の調製	測定	推奨される1回の分析に用いる試料量
窒素全量 (T-N)	肥料分析法	4.1.1.1.C 硫酸法	4.1.1.1.D	2.5 g
	肥料等試験法	4.1.1.a ケルダール法	同左	
	肥料等試験法	4.1.1.b 燃焼法	同左	0.1~0.5 g
アンモニア性 窒素 (A-N)	肥料分析法	4.1.2.3.C.3) ホルムアルデヒド法	4.1.2.3.D	5 g
	肥料等試験法	4.1.2.b ホルムアルデヒド法 (4.1.2) 備考4	4.1.2.b ホルムアルデヒド法	
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.2.3.E.c バナドモリブデン酸アンモニウム法	1 g
	肥料等試験法	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左	
水溶性加里 (W-K ₂ O)	肥料分析法	4.3.1.C.b.2) (付記)	4.3.3.E 原子吸光測光法	5 g
	肥料等試験法	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法 (4.1.2)	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法	
く溶性苦土 (C-MgO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.6.2.E 原子吸光測光法	1 g
	肥料等試験法	4.6.2.a フレーム原子吸光法	同左	
く溶性マンガ (C-MnO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.7.3.E 原子吸光測光法	1 g
	肥料等試験法	4.7.2.a フレーム原子吸光法	同左	
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.8.3.E アゾメチンH法	1 g
	肥料等試験法	4.8.1.a アゾメチンH法	同左	

上記の成分の分析方法の詳細については、「農林水産消費安全技術センターホームページ」上に公開しているので、参考にされたい。

ホームページ上掲載箇所のURL

肥料分析法(1992) <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub1.html>

肥料等試験法 <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>

「肥料等試験法」の策定にあたっては、分析法の妥当性確認を行うとともに、肥料分析法と整合性が保たれるよう十分留意している。

【認証値の決定方法】

本標準物質の認証値の決定のため、10 試験所による共同試験を実施した³⁾⁴⁾。

各試験室においては、試験成分毎に3点併行試験を実施日を変えて2回行い、合計6点の分析を行い、共同試験の定量値の平均値を認証値とした。なお、平均値の算出に当たり、片側有意水準1%の Cochran (Cochran) の検定及び両側有意水準1%の グラッブズ (Grubbs) の検定を実施し、外れ値を除外した⁴⁾。

【トレーサビリティ】

本標準物質の認証値は、公定法である「肥料分析法」又は計量法第134条に基づく特定標準物質(国家標準)にトレーサブルな標準物質を用い、試験法の妥当性が確認された「肥料等試験法」により実施された共同試験において得られた定量値を平均して算出したものであり、国際単位系(SI)にトレーサブルである。

【不確かさの算出】

標準不確かさ(u)は、共同試験の総平均値の標準偏差を用いることとし、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)及び各試験室での反復回数($n=6$)から、(a)式により求めた。また、認証値の不確かさは、拡張不確かさであり、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桁以内に丸めた。なお、包含係数(k)は正規分布の信頼水準約95%に相当する $k=2$ とした⁵⁾。

$$u = \sqrt{\frac{s_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)s_W^2}{p}} \quad \dots (a)$$

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

【認証日付】 2014年3月3日

【有効期限】

本標準物質の有効期限は、下記の保存条件のもとで2018年6月までとし、有効期限内に予期せぬ変質等により認証値に変更が生じた場合には当センターホームページ上に掲載すること等で使用者に周知する。

【形状等】

本標準物質は、目開き500 μm のふるいを通した粉末であり、褐色ガラス瓶に密封されている。内容量は160 gである。

【均質性】

瓶詰めされた標準物質候補320本からランダムに10本抜き出し、2点併行で認証した成分の含有量を表2に掲げるいずれかの分析方法によりランダムな順序で定量し、繰返し2回×10試料の

一元配置による分散分析を実施した⁶⁾。その結果、片側有意水準5%において試料間に有意な差は認められなかった。また、併行相対標準偏差は0.6%~2.5%であった。

【保存に関する注意事項】

本標準物質は、常温で保管し、直射日光及び高温、多湿を避けること。開封後は確実に中蓋をし、できるだけ密栓した状態で保存すること。

【使用に関する注意事項】

本標準物質の使用後は、容器の口を開けたまま放置せず、直ちに中蓋をすること。
なお、1回の分析に使用する量は、表2に記載された量を推奨する。

【取り扱いに関する注意事項】

試験目的以外に使用しないこと。開封の際はけがをしないように注意すること。
なお、開封後、本標準物質が汚染を受けた場合又は変質した場合は、認証標準物質としての使用は認められない。

【製造方法等】

本標準物質は、尿素、硫酸アンモニア、りん酸アンモニア、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て次の工程で調製した。高度化成肥料80kgを粉碎し、目開き500 μ mのふるいを通させ、均質化した後、160gずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。

【参考情報】

本標準物質の認証値の決定のために実施した共同試験の室間再現標準偏差、室内標準偏差及び有効データ数を参考情報として以下に示す。また、未開封品を75℃で4時間加熱することにより求めた減量は質量分率1.43%(9試験室、 $n=6$ の平均値)であった。これを加熱減量として求めた認証値の換算値について示す。

表3 室間再現標準偏差、室内標準偏差及び認証値の乾物換算値

成分	データ数 (p)	認証値 (μ) 質量分率(%)	室間再現標準偏差 (s_R) 質量分率(%)	室内標準偏差 (s_W) 質量分率(%)	認証値の 乾物換算値 質量分率(%)
窒素全量 (T-N)	8	14.83	0.14	0.06	15.05
アンモニア性窒素 (A-N)	9	10.36	0.21	0.07	10.75
<溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10	10.79	0.09	0.08	11.20
水溶性加里 (W-K ₂ O)	10	13.07	0.16	0.10	13.57
<溶性苦土 (C-MgO)	9	3.18	0.12	0.04	3.30
<溶性マンガン (C-MnO)	10	0.356	0.018	0.012	0.370
<溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	10	0.203	0.009	0.004	0.211

【共同試験参加試験所(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
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

【参考規格及び文献】

- 1) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件:昭和61年2月22日、農林水産省告示第284号(1986)
- 2) 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)
- 3) JIS Q 0035,標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則(2008)
- 4) JIS Z 8402-2,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的方法(1999)
- 5) 飯塚幸三監修,計測における不確かさの表現ガイド,日本規格協会(1996)
- 6) 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)

【本認証標準物質の問い合わせ】

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター本部 肥飼料安全検査部肥料鑑定課
〒330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1 さいたま新都心合同庁舎検査棟
TEL:050-3797-1856、FAX:048-601-1179
ホームページ:<http://www.famic.go.jp>

【認証責任者の氏名】

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター
理事長 木村 真人

2014年3月12日

肥料等技術検討会 肥料認証標準物質調製部会
独立行政法人 農林水産消費安全技術センター

付録：本認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)¹⁾では、認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されている。ここで、認証標準物質を用いた試験成績の真度評価の一例として、当センターにおいて採用している内部品質管理方法及びERMアプリケーションノート⁴⁾で示されている方法を紹介する。

I 警戒線及び処置線による妥当性確認

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n) 並びに表 1 の認証値 (μ)、表 3 の室内標準偏差 (s_w) 及び室間再現標準偏差 (s_R) を用いて (a) 式、(b1) 式及び (c1) 式により、技能評価のための標準偏差、警戒線及び処置線を求める²⁾。なお、併行試験のそれぞれの試験値 (又は管理値) を用いる場合は、繰返し数 (n) を $n = 1$ とし、警戒線 ((b2) 式) 及び処置線 ((c2) 式) を算出する。

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。2 回連続してその品質管理成績が警戒線の範囲を超えた場合は、2 回目の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる³⁾。

$$\text{技能評価のための標準偏差 } (\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_w^2) + \frac{s_w^2}{n}} \quad \dots (a)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (b1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times s_R \quad \dots (b2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (c1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times s_R \quad \dots (c2)$$

II 測定値と認証値の比較による妥当性確認

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n) 並びに表 1 の認証値 (μ)、拡張不確かさ ($U_{95\%}$) を用いて (d) 式が成り立てば、測定の平均値と認証値に有意差はないとされる。

$$|\mu - X_{\text{meas}}| \leq 2 \sqrt{\left(\frac{U_{95\%}}{2}\right)^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad \dots (d)$$

X_{meas} : 測定の平均値

u_{meas} : 測定の不確かさ = 測定の標準偏差 / \sqrt{n}

測定の不確かさ (u_{meas}) を推定するために、測定の標準偏差について以下のような近似方法がある。

- ① 試験室内再現性の標準偏差をおおよその推定値とすることができる。
- ② 表 3 の共同試験の結果より得られた室内標準偏差 (s_w) を用いることが出来る。この場合、試験

室が本認証標準物質における共同試験に参加した試験室と同程度の能力を有すると確認された後に使用できる。

- ③ 長期間にわたる測定より求めた標準偏差をおおよその推定値とすることが出来る。ただしこの推定値は測定の不確かさを過小評価することとなり、常に一方向に偏りがある試験成績の場合には厳しい確認方法となってしまうので注意が必要である。

【参考規格及び文献】

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) ISO 13528 (2005): “Statistical method for use in proficiency testing by inter laboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 3) Thompson, M. Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (4), 649~666 (1995)
- 4) Thomas Linsinger : “Comparison of a measurement result with the certified value”, European Reference Materials' application note 1 , European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)