

11 2019 年度 全国共通試料を用いた肥料の

外部精度管理試験成績の解析

秋元里乃¹, 白澤優子², 恵智正宏³, 白井小枝⁴,
井上直⁵, 小堀拓也⁶, 加藤まどか¹, 引地典雄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, 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.

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, 2005 年度まで全国 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いた. また, 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, 2019 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 4 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. 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

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

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250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。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
	3	9	7	5	7	3	8
区分番号	6	1	1	8	6	8	2
	2	5	8	3	9	4	5
	4	7	2	4	1	6	6

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、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水溶性りん酸(W-P₂O₅)及び水溶性加里(W-K₂O)、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。2019年度においては、化成肥料は136試験室、鉍さいけい酸質肥料は76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)、りん酸全量(T-P₂O₅)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素(As)及びカドミウム(Cd)の11項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)の3項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料等試験法(2019)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) 水分は、肥料等試験法3.1.a(乾燥器による乾燥減量法)の(3)により定量し、備考4.の揮発物の補正を行う。

(2) 窒素全量は、肥料等試験法4.1.1a(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.

(3) アンモニア性窒素(A-N)は, 肥料等試験法 4.1.2.a(蒸留法)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)りん酸全量(T-P₂O₅)は, 肥料等試験法 4.2.1.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)可溶性りん酸(S-P₂O₅)は, 肥料等試験法 4.2.2.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.

(6)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.

(7)加里全量(T-K₂O)は, 肥料等試験法 4.3.1.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(8)水溶性加里(W-K₂O)は, 肥料等試験法 4.3.3.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(9)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.

(10)ひ素(As)は, 肥料等試験法 5.2.a(水素化物発生原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量. 又は, 5.2.b(ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法)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.

(11)カドミウム(Cd)は, 肥料等試験法 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.

(12)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.

(13)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.b(可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出)の(2)により算出.

(14)可溶性苦土(C-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.

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.

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

標準化されたロバスト標準偏差(NIQR)を(b)式により算出した. 正規分布の場合, NIQR と標準偏差は一致する.

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

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) 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) 標準化されたロバスト標準偏差 ($NIQR$) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$ は 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。

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

- (9) 肥料等試験法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、 $CRSD_R$ の値以内であることが推奨されており、これらの 2 倍まで許容している。この精度の目安は、水分等の経験的分析法には適用されない。

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を用いて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, 肥料等試験法に示されている室間再現精度の目安($CRSD_R$)及びそれらから算出(式1)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)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 の検定を実施した. 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. 次に, IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの判定式(式2)を用いて均質性の判定を行った. その結果, すべての成分において判定式(式2)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3によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ, いずれの成分も $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式2)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法(2017)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)	s_r c)	s_{bb} d)	s_{b+r} e)	$CRSD_R$ f)	$\hat{\sigma}_R$ g)	$0.3\hat{\sigma}_R$ h)
			(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}
化成肥料	W-P ₂ O ₅	10	5.96	0.05	0.02	0.06	4	0.24	0.07
	W-K ₂ O	10	11.46	0.07	0.07	0.10	3	0.34	0.10
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	6.73	0.01	0.03	0.03	4	0.27	0.08

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

f) 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

g) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

h) 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(揮発物補正を実施していない結果を含む)が98%と最も高く、化成肥料中のりん酸全量が77%と最も低い割合を示した。また、「不満足」と評価を受けた試験室の割合は、化成肥料のりん酸全量が15%と最も高い結果であった。昨年度は、「満足($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は昨年度が78%～98%、「不満足($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は昨年度が2%～10%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、外れ値の影響を受け、一部の試験項目でMeanとMedianの差が認められ、全体の標準偏差 s は、NIQRと比較してほとんどが大きな値を示した。 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2倍の値との関係を図1に示した。カドミウムについてのみ $CRSD_R$ を超えたが、肥料等試験法で精度として許容されている範囲内であった。その他の試験成分はいずれも、 RSD_{rob} は $CRSD_R$ の範囲内であった。

また、本年度8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5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	81	78	96	1	1	2	2
Mois ^{d)}	120	117	98	1	1	2	2
T-N	130	109	84	12	9	9	7
A-N	117	97	83	16	14	4	3
T-P ₂ O ₅	124	96	77	10	8	18	15
S-P ₂ O ₅	95	85	89	7	7	3	3
W-P ₂ O ₅	121	107	88	9	7	5	4
T-K ₂ O	114	98	86	8	7	8	7
W-K ₂ O	123	106	86	7	6	10	8
W-B ₂ O ₃	95	82	86	8	8	5	5
As	40	33	83	4	10	3	8
Cd	49	40	82	4	8	5	10
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	56	48	86	2	4	6	11
AL	73	65	89	0	0	8	11
S-CaO	63	56	89	3	5	4	6
S-MgO	63	59	94	3	5	1	2
C-MgO	72	56	78	6	8	10	14

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) 揮発物補正を実施していない結果を含む

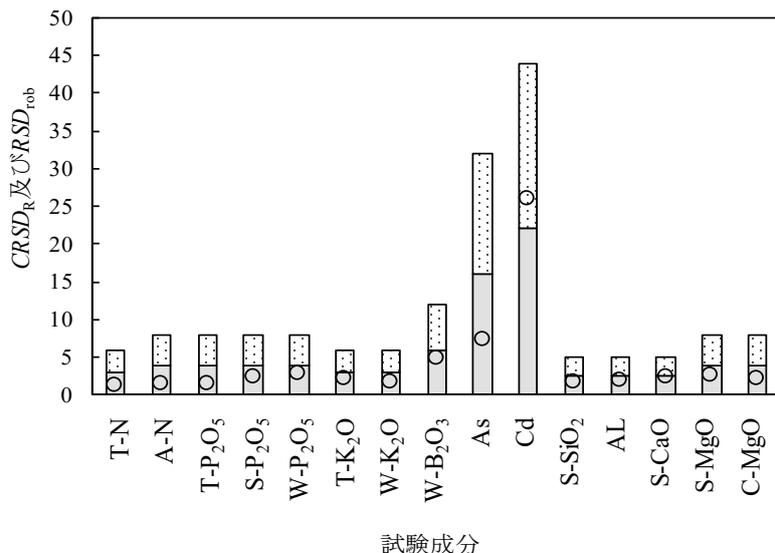


図1 各試験成績のCRSD_RとRSD_{rob}の関係

□2×CRSD-R □CRSD-R ○RSD-rob

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	試験室数	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⁾	RSD _{rob} ^{f)} (%)	CRSD _R ^{g)} (%)	2×CRSD _R ^{h)} (%)
(化成肥料)									
Mois	81	2.74	2.66	0.08	0.38	0.35	13.1	- ^{k)}	- ^{k)}
Mois ⁱ⁾	120	2.92	2.88	0.09	0.47	0.49	17.1	- ^{k)}	- ^{k)}
T-N	130	10.86	10.87	0.02	0.24	0.12	1.1	3	6
A-N	117	8.69	8.71	0.02	0.18	0.13	1.4	4	8
T-P ₂ O ₅	124	7.70	7.73	0.02	0.29	0.11	1.5	4	8
S-P ₂ O ₅	95	7.23	7.24	0.04	0.21	0.17	2.4	4	8
W-P ₂ O ₅	121	5.98	5.99	0.03	0.43	0.17	2.8	4	8
T-K ₂ O	114	11.95	11.89	0.05	0.47	0.24	2.0	3	6
W-K ₂ O	123	11.68	11.73	0.04	0.71	0.20	1.7	3	6
W-B ₂ O ₃	95	0.530	0.524	0.005	0.050	0.026	4.9	6	12
As	40	3.81	3.93	0.09	0.46	0.28	7.2	16	32
Cd	49	0.32	0.29	0.02	0.12	0.07	25.9	22	44
(鉍さいけい酸質肥料)									
S-SiO ₂	56	35.15	35.20	0.16	1.11	0.58	1.6	2.5	5
AL	73	51.92	51.66	0.23	2.40	0.96	1.9	2.5	5
S-CaO	63	41.17	41.13	0.25	1.31	0.98	2.4	2.5	5
S-MgO	63	7.55	7.43	0.05	1.02	0.20	2.6	4	8
C-MgO	72	7.32	7.37	0.03	0.31	0.15	2.0	4	8

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) As, Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

j) 揮発物補正を実施していないものを含む

k) CRSD_Rは水分測定のような物理的分析法には適用できない

表5 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)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	2×CRSD _R ^{e)} (%)
(化成肥料)							
Mois	乾燥器による乾燥減量法	81	2.66	0.35	13.1	- ^{h)}	- ^{h)}
Mois ^{g)}	乾燥器による乾燥減量法	119	2.86	0.49	17.2	- ^{h)}	- ^{h)}
T-N	ケルダール法	115	10.87	0.12	1.1	3	6
	燃焼法	13	10.83	0.10	0.9	3	6
A-N	蒸留法	114	8.71	0.12	1.4	4	8
T-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	123	7.73	0.11	1.5	4	8
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	95	7.24	0.17	2.4	4	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	120	5.99	0.17	2.8	4	8
T-K ₂ O	フレイム原子吸光法	85	11.89	0.24	2.0	3	6
	フレイム光度法	25	11.90	0.23	1.9	3	6
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	91	11.73	0.21	1.8	3	6
	フレイム光度法	27	11.77	0.15	1.3	3	6
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	87	0.53	0.03	5.3	6	12
	ICP-OES法	8	0.51	0.01	1.7	6	12
As	水素化物発生原子吸光法	18	3.93	0.22	5.6	16	32
	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	16	3.88	0.29	7.6	16	32
Cd	フレイム原子吸光法	44	0.288	0.091	31.5	22	44
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	37	35.21	0.52	1.5	2.5	5
	過塩素酸法	18	35.14	0.79	2.2	2.5	5
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	11	51.70	0.51	1.0	2.5	5
	フレイム原子吸光法	58	51.58	1.01	2.0	2.5	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	58	41.12	0.95	2.3	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	58	7.44	0.18	2.4	4	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	65	7.37	0.14	1.9	4	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) As, Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

g) 揮発物補正を実施していないものを含む

h) CRSD_Rは水分測定のような経験的分析法には適用できない

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うち、同一試料・同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の 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 T-P₂O₅ と W-P₂O₅ 等)の z スコアの関係を図 2-1~図 2-4 に示した。

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抽出方法又は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。図 2-3 において, T-K₂O と W-K₂O において系統的な偏りが若干認められ, 測定において偏りが生じている試験室があった。

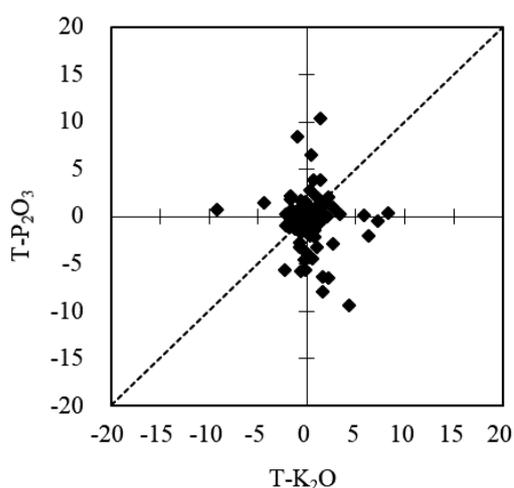


図2-1 化成肥料中のT-P₂O₃–
T-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

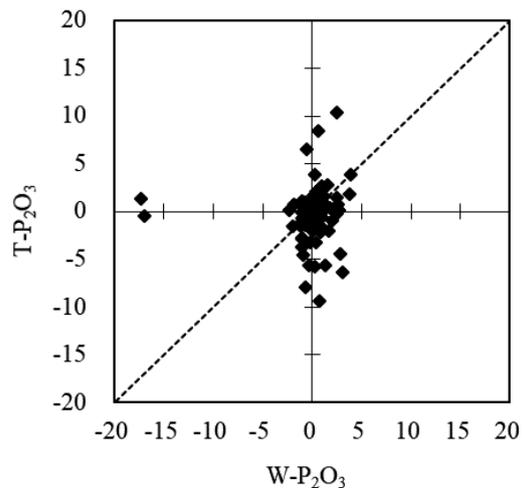


図2-2 化成肥料中のT-P₂O₃–
W-P₂O₃のzスコアの関係

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

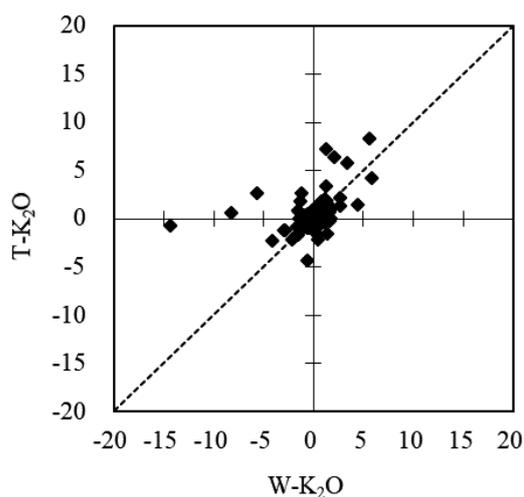


図2-3 化成肥料中のT-K₂O–
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

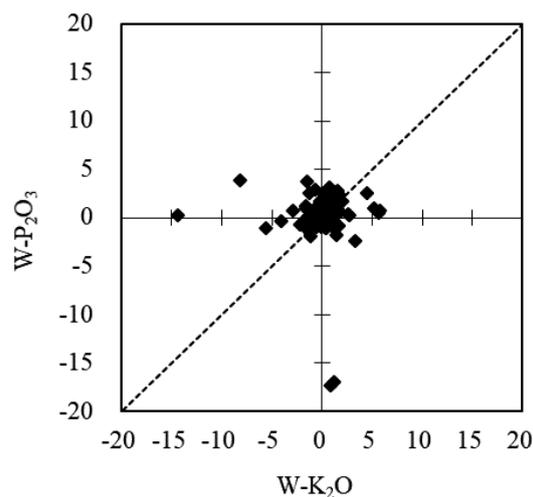


図2-4 化成肥料中のW-P₂O₃–
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

4) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分(Mois)

今回使用した試料はりん酸アンモニウムが含まれているため、揮発物補正を必要とした。120 試験室が参加したが、揮発物補正を実施した試験室は 81 試験室だった。1 試験室がカールフィッシャー水分計により実施し、他は全て乾燥器による乾燥減量法により実施した。揮発物補正の有無で有意差が認められたので、補正実施による報告値のみでの解析を行った結果の試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。分析成績の Median は 2.66 % (質量分率)、NIQR は 0.35 % (質量分率)、平均値は 2.74 % (質量分率)であった。zスコアにより 78 試験室が「満足」であり、2 試験室が「不満足」な結果であった。なお、揮発物補正をしていない試験成績を含めた場合の Median は 2.86 % (質量分率)、NIQR は 0.49 % (質量分率)、平

均値は 2.92 % (質量分率) であった。参考までに度数分布を図 3-2 に示す。

肥料等試験法等において、「揮発物補正」についての詳細な説明がされていない。乾燥後秤量瓶中の試料を全て使用し(移し込み)、ケルダール法で乾燥後の試料の T-N を定量する場合には、分析用試料の T-N と乾燥後試料 T-N の差にアンモニアへの換算係数を乗じ、元の補正前水分から差し引くことにより「水分」が算出できる。しかし、燃焼法等により分析を行う場合には、乾燥後の試料から一部の試料を分取することから、単純に差し引き求めることが出来ない。乾燥後試料から一部の試料をとって測定した場合の計算式を示す(式 4)。

Moist (揮発物換算した後の水分量(質量分率%))

$$= \text{Moist}' - (N1 - N2 \times (100 - \text{Moist}') / 100) \times 1.216 \dots (式 4)$$

Moist': 揮発物換算する前の水分量(質量分率%)

N1: 試料の窒素全量(質量分率%)

N2: 乾燥後試料の窒素全量(質量分率%)

アンモニア換算係数: 1.216

水分測定の際は、乾燥器内の温度分布は一定ではなく、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器を使用することが望ましい。また、器内の気流により試料が飛散することがある。さらに、一回の測定試料数が多いと、デシケーター内で放冷する際に十分に室温まで下がっていないことがあるので、放冷時間に注意が必要である。

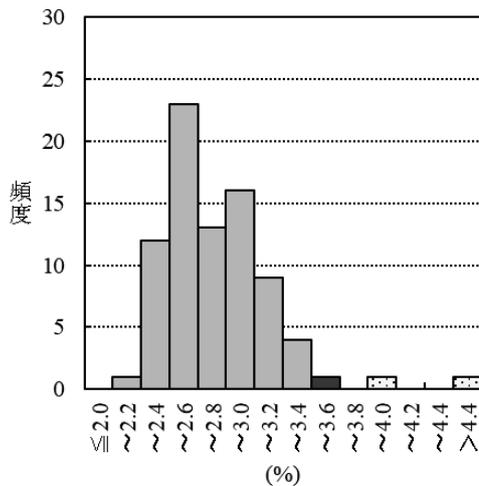


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績
(揮発物換算実施のみ)

□不満足 ■疑わしい □満足

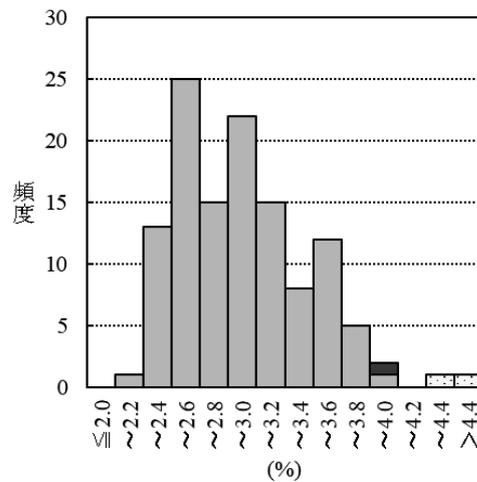


図3-2 化成肥料中の水分の分析成績
(全てのデータ)

□不満足 ■疑わしい □満足

(2) 化成肥料中の窒素全量(T-N)

130 試験室が参加し、115 試験室がケルダール法、13 試験室が燃焼法、1 試験室が自動分析装置及び 1 試験室が硫酸-インドフェノール法であった。試験成績の度数分布を図 3-3 に示す。ケルダール法及び燃焼法の分析成績の平均値の差による検定(t -検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意な差は認められなかった。分析成績の Median は 10.87 % (質量分率)、NIQR は 0.12 % (質量分率)、平均値は 10.86 % (質量分率)であった。 z スコアにより 109 試験室が「満足」であり、9 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」のうちケルダール法が 8 試験室、燃焼法が 1 試験室であった。

高濃度の硫酸液に水酸化ナトリウム溶液を添加する際、アンモニア性窒素の流出が早いいため、水酸化ナトリ

ウム溶液添加後は蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着すること、経路の詰まり・抜け等が無いか使用前に装置を確認すること、また、滴定液のファクター算出について、定期的に確認が欠かせない。

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

117 試験室が参加し、114 試験室が蒸留法、1 試験室がホルムアルデヒド法、1 試験室が自動分析装置、1 試験室がインドフェノール法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-4 に示す。分析成績の Median は 8.71 % (質量分率) で、NIQR は 0.13 % (質量分率) で、平均値は 8.69 % (質量分率) であった。z スコアにより 97 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は全て蒸留法での実施だった。

蒸留法においては、蒸留操作で加えるアルカリ剤として水酸化ナトリウムを使用すると、尿素や有機物が分解して高値となる場合があるので、酸化マグネシウムを使うのが望ましい。

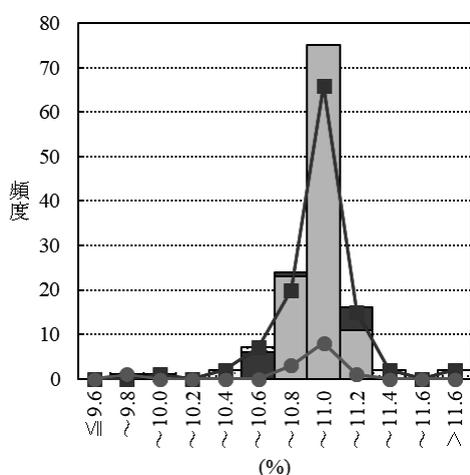


図3-3 化成肥料中の窒素全量の分析成績

不満足
 疑わしい
 満足
 燃焼法
 ケルダール法

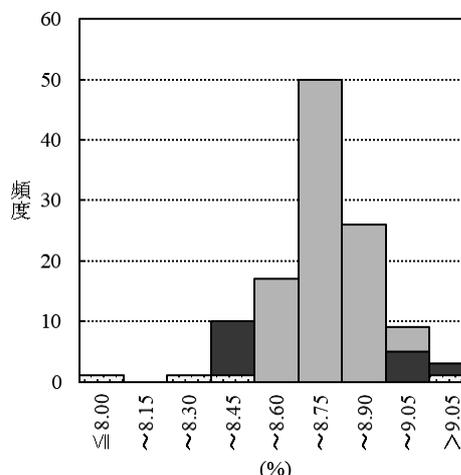


図3-4 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

不満足
 疑わしい
 満足

(4) 化成肥料中のりん酸全量(T-P₂O₅)

124 試験室が参加し、123 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。分析成績の Median は 7.73 % (質量分率)、NIQR は 0.11 % (質量分率)、平均値は 7.70 % (質量分率) であった。z スコアにより 96 試験室が「満足」であり、18 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な試験室は全体の 15 % と多い結果であったが、これは NIQR が十分に小さいためによると考えられた。

(5) 化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)

95 試験室が参加し、全てバナドモリブデン酸アンモニウム法を用いていた。試験成績の度数分布を図 3-6 に示す。分析成績の Median は 7.24 % (質量分率)、NIQR は 0.17 % (質量分率)、平均値は 7.23 % (質量分率) であった。z スコアにより 85 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。

可溶性りん酸ではろ過作業に時間がかかりすぎると不溶化しやすくなるため、速やかにろ過できるように長脚漏斗の準備(水柱の作成)を丁寧に行い、ろ液を受ける全量フラスコにあらかじめ硝酸を少量入れておくとい。

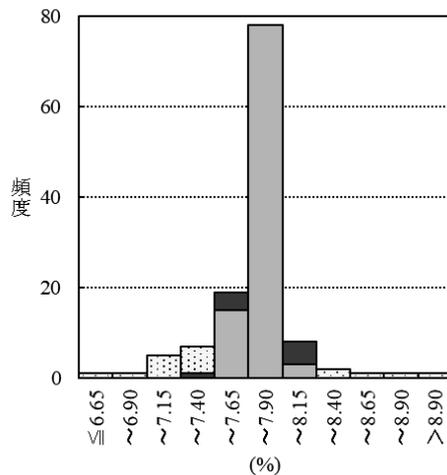


図3-5 化成肥料中のりん酸全量の分析成績

□不満足 ■疑わしい □満足

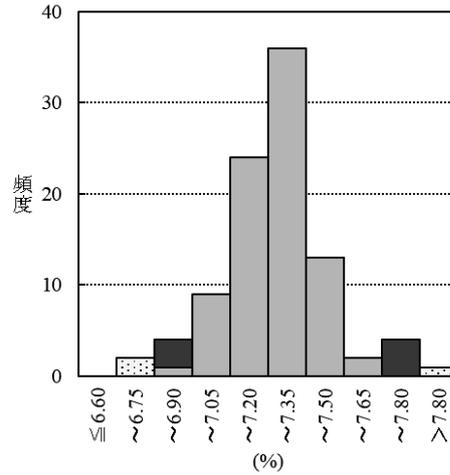


図3-6 化成肥料中の可溶性りん酸の分析成績

□不満足 ■疑わしい □満足

(6) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

121 試験室が参加し、120 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-7 に示す。分析成績の Median は 5.99 % (質量分率)、NIQR は 0.17 % (質量分率)、平均値は 5.98 % (質量分率)であった。zスコアにより 107 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。

(7) 化成肥料中の加里全量 (T-K₂O)

114 試験室が参加し、85 試験室がフレイム原子吸光法、25 試験室がフレイム光度法、1 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。この試験方法の選択割合は昨年度とほぼ同じであった。試験成績の度数分布を図 3-8 に示す。フレイム原子吸光法及びフレイム光度法について、分析成績の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。分析成績の Median は 11.89 % (質量分率)、NIQR は 0.24 % (質量分率)、平均値は 11.95 % (質量分率)であった。zスコアにより 98 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は、7 試験室がフレイム原子吸光法で、1 試験室はフレイム光度法であった。

フレイム光度法及びフレイム原子吸光法で測定する際は検量線の直線性に留意し、調製した標準液についても、時間の経過とともに濃度変化が生じることがあるので定期的に調製し直すことが望ましい。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重要である。

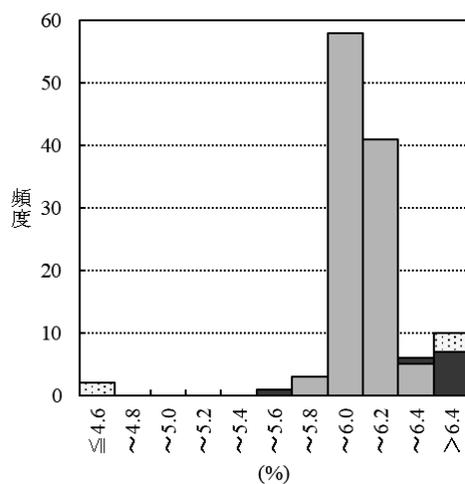


図3-7 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

□不満足 ■疑わしい ▨満足

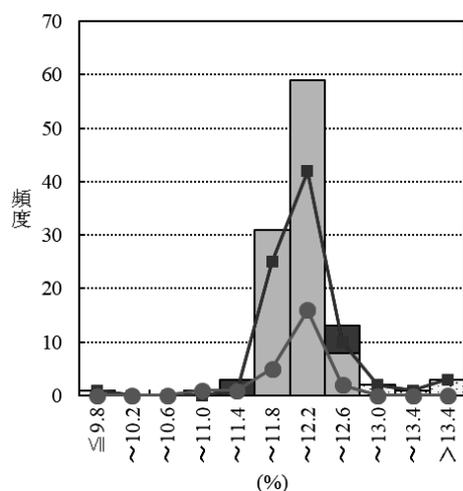


図3-8 化成肥料中の加里全量の分析成績

□不満足 ▨満足 ■疑わしい
—●— フレーム原子吸光法
—●— フレーム光度法

(8) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

123 試験室が参加し、90 試験室がフレーム原子吸光法、27 試験室がフレーム光度法、2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。フレーム原子吸光法及びフレーム光度法について、分析成績の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意な差は認められなかった。報告された分析成績の Median は 11.73% (質量分率)、NIQR は 0.20% (質量分率)、平均値は 11.68% (質量分率)であった。*z*スコアにより 106 試験室が「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の試験室は、9 試験室がフレーム原子吸光法で、1 試験室はフレーム光度法であった。なお、フレーム原子吸光法で加里全量とともに水溶性加里も不満足な結果となった試験室があったが、その試験室において偏りは系統的(同方向)ではなかった。また、フレーム光度法において不満足となった試験室は加里全量では不満足ではなかった。

フレーム原子吸光法で測定する際は、加里全量と同様に留意する必要がある。また、今回、加里全量と水溶性加里の成績において、不満足試験室が重複していないことから、原子吸光による測定時以前の、試料調製、希釈、干渉抑制剤の添加、加えてデータの確認等、全体的な作業の見直しが必要と考えられた。

(9) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃)

95 試験室が参加し、87 試験室がアゾメチン H 法、8 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-10 に示す。2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意な差が見られた。分析成績の Median は 0.524% (質量分率)、NIQR は 0.026% (質量分率)、平均値は 0.530% (質量分率)であった。*z*スコアにより 82 試験室が「満足」であり、「不満足」は 5 試験室で全てアゾメチン H 法であった。この「不満足」な試験結果を棄却した後、2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意差は認められなかった。

また、アゾメチン H 法で試験した試験室のうち約半数の 43 試験室が吸光度補正の作業を実施したが、吸光度補正の有無について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意な差は認められなかった。今回の試料については着色が濃くなかったため、他の要因で補正の有無の差が相殺されてしまったと考えられる。

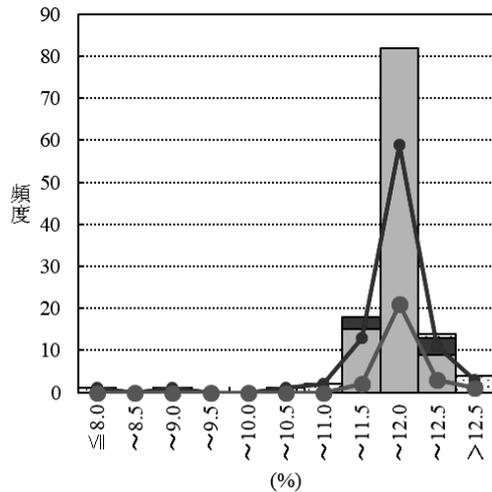


図3-9 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

不満足
 満足
 フレーム光度法
 疑わしい
 フレーム原子吸光法

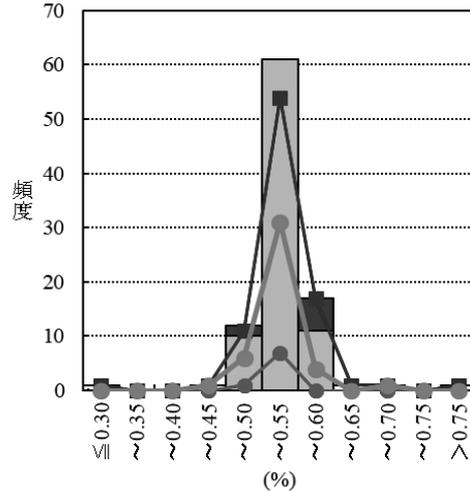


図3-10 化成肥料中の水溶性ほう素の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES
 疑わしい
 アゾメチンH法
 補正有り

(10) 化成肥料中のひ素(As)

40 試験室が参加し、18 試験室が水素化物発生原子吸光法、16 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法、6 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-11 に示す。水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法の 2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 % で有意差は認められなかった。分析成績の Median は 3.93 mg/kg、*NIQR* は 0.28 mg/kg、平均値は 3.81 mg/kg であった。*z*スコアにより 33 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の試験室は 2 試験室が水素化物発生原子吸光法、1 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法であった。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法の試験結果に 2 つのピークが認められるが、これは試験室数が少ないため、また、ヒストグラムの階級幅によるものであり、Median ± *NIQR* の範囲に 2 つのピークは含まれているため、試験法により生じた偏りとは考えられなかった。

(11) 化成肥料中のカドミウム(Cd)

49 試験室が参加し、44 試験室がフレーム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、1 試験室がフレームレス原子吸光法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-12 に示す。分析成績の Median は 0.29 mg/kg、*NIQR* は 0.07 mg/kg、平均値は 0.32 mg/kg であった。*z*スコアにより 40 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。

原子吸光使用における注意点は加里と同様である。含有量が少ないため、特に検量線の濃度範囲や機器の安定性の影響を受けやすかった。

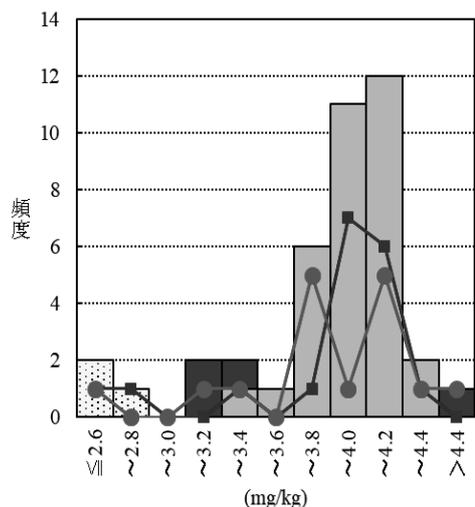


図3-11 化成肥料中のひ素の分析成績

□ 不満足
 ■ 疑わしい
 ■ 満足
 —■— 水素化物発生原子吸光法
 —●— ジエチルジチオカルバミン酸銀法

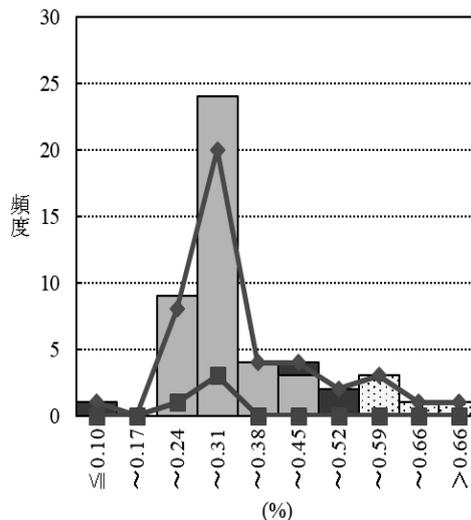


図3-12 成肥料中のカドミウムの分析成績

□ 不満足
 ■ 疑わしい
 ■ 満足
 —◆— フレイム原子吸光法
 —■— ICP-OES法

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

56 試験室が参加し、37 試験室がふっ化カリウム法、18 試験室が過塩素酸法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-1 に示す。ふっ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 (*t*-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。分析成績の Median は 35.20 % (質量分率)、NIQR は 0.58 % (質量分率)、平均値は 35.15 % (質量分率) であった。*z* スコアにより 48 試験室は「満足」であり、6 試験室が「不満足」であった。

今回、ふっ化カリウム法で「不満足」となった成績は高値であり、その原因としてガラス器具からの溶出、または滴定時の変色判断が考えられた。その対策として、過去の手合わせ試料等の管理試料と一緒に分析し、変色の程度を確認してから供試試料の滴定を行うことが望ましい。

また、ふっ化カリウム法で低値となった試験室は、結晶をろ過する際の結晶の流出に注意し、ろ紙くず液を使用する等の対策をし、十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄するとよい。そして過塩素酸法で低値となった試験室は突沸や移し込み時のロス等に注意が必要である。

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

73 試験室が参加し、11 試験室が EDTA 法、58 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-2 に示す。EDTA 法及びフレイム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 (*t*-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。分析成績の Median は 51.66 % (質量分率)、NIQR は 0.96 % (質量分率)、平均値は 51.92 % (質量分率) であった。*z* スコアにより 65 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。

アルカリ分の分析成績の報告に際して、可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析成績について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 63 試験室から報告があり、58 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。可溶性石灰について報告された試験成績の度数分布を図 4-3 に示す。分析成績の Median は 41.13 % (質量分率)、NIQR は 0.98 % (質量分率)、平均値は 41.17 % (質量分率) であった。*z* スコアにより 56 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。可溶性

苦土について報告された試験成績の度数分布を図 4-4 に示す. 分析成績の Median は 7.43 % (質量分率), *NIQR* は 0.20 % (質量分率), 平均値は 7.55 % (質量分率)であった. *z* スコアにより 59 試験室は「満足」であり, 1 試験室が「不満足」な結果であった. アルカリ分の試験結果として「不満足」だった試験室は 7 試験室がフレーム原子吸光法で, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

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. しかし今回, 極端に高値となる報告が見られた. そのような試験室では試料液の希釈, 干渉抑制剤の添加, データの確認等について, 作業全体の見直しが必要である.

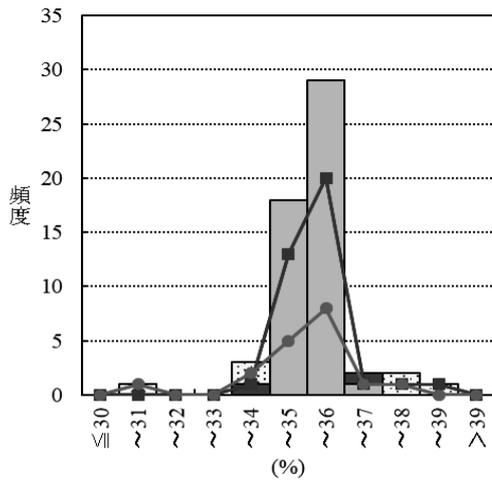


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
けい酸の分析成績

不満足
 満足
 過塩素酸法
 疑わしい
 ふっ化カリウム法

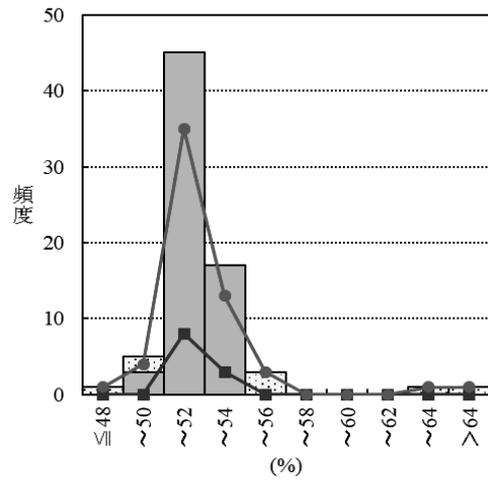


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ
分の分析成績

不満足
 満足
 フレーム原子吸光法
 疑わしい
 EDTA法

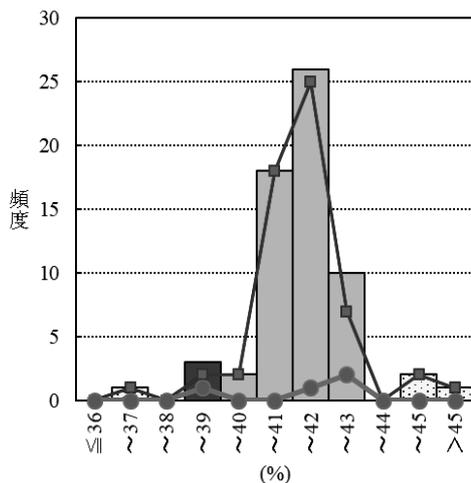


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
石灰の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES法
 疑わしい
 フレーム原子吸光法

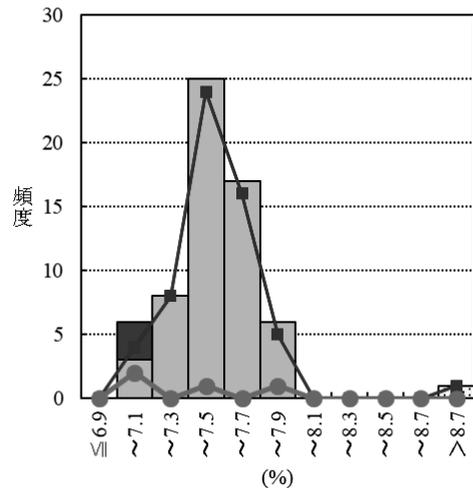


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
苦土の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES法
 疑わしい
 フレーム原子吸光法

(14) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

72 試験室が参加し、65 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、3 試験室が EDTA 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-5 に示す。分析成績の Median は 7.37 % (質量分率)、NIQR は 0.15 % (質量分率)、平均値は 7.32 % (質量分率)であった。z スコアにより 56 試験室は「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、8 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が EDTA 法であった。

全量フラスコの底面に固結しやすいため、試料調製の際にくえん酸溶液を注ぎながら良く振り混ぜ、分散を確認してから以降の作業を行わないと、十分に抽出がされず、低値となるので注意が必要である。フレイム原子吸光法で測定する際の注意点は化成肥料の場合と同じである。

5) 使用標準液に係る調査

今回の外部精度管理試験に参加した 153 試験室における標準液の使用状況について調査を行った。

使用する試薬の報告があった試験室を該当する試験の実施試験室数とし、内 JCSS 対応品を使用する試験室及び自社調製試薬を使用する試験室数を表 6 に示した。

参加試験室において、約 9 割の試験室が窒素・りん酸・加里についての分析を実施しており、次いでほう素について約 7 割の試験室が、マンガン・石灰について約 6 割の試験室が分析を実施していることがうかがえた。肥料製造・品質管理としてやはり主成分分析は欠かせず、有害成分についての品質管理はあまり実施されていないことが分かった。

試験を実施している試験室において、原子吸光法や ICP-OES 法等により金属元素を測定する試験室においては、約 8 割が JCSS 対応品を使用していた。一方、りん酸やほう素等の吸光光度法で試験される項目については、特級試薬を溶解して自社調製する試験室が多かった。また、滴定液については、費用対効果を考慮して、現在でも JCSS 対応品を使用している試験室は少なかった。また、作業簡便化のため JCSS 対応品を希釈して使用している試験室もあった。

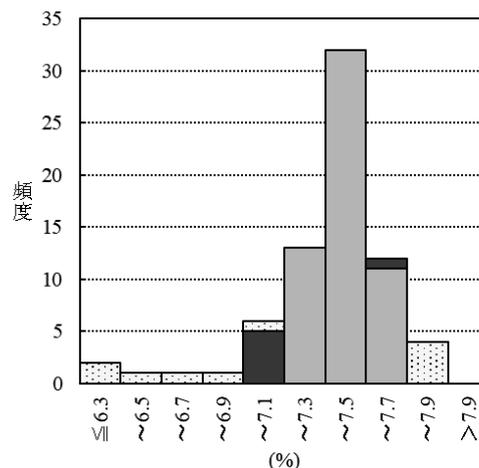


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土の分析成績

□不満足 ■疑わしい ▨満足

表6 使用標準液の種別及び実施状況

肥料成分(試験法)	報告試験室 ^{a)}		試験実施試験室数			
			JCSS対応品使用 ^{b)}		自社調製 ^{c)}	
	室数	割合 ^{d)} (%)	室数	割合 ^{d)} (%)	室数	割合 ^{d)} (%)
窒素(蒸留法:滴定液)	119	77.8	17	11.1	102	66.7
窒素(燃焼法)	29	19.0	3	2.0	26	17.0
硝酸性窒素	55	35.9	7	4.6	48	31.4
けい酸	45	29.4	4	2.6	41	26.8
りん酸	130	85.0	23	15.0	107	69.9
ほう素	106	69.3	41	26.8	65	42.5
加里	131	85.6	71	46.4	60	39.2
石灰	95	62.1	74	48.4	21	13.7
苦土	120	78.4	90	58.8	30	19.6
マンガン	104	68.0	76	49.7	28	18.3
亜鉛	73	47.7	61	39.9	12	7.8
銅	73	47.7	60	39.2	13	8.5
ひ素	47	30.7	40	26.1	7	4.6
カドミウム	57	37.3	47	30.7	10	6.5

- a) 報告試験室数であり、標準液を使用しない分析方法を選択している場合には報告がない
b) MRI対応品やJCSS対応品等、国際的にトレーサブルな標準液を使用している試験室数
c) 特級試薬等を使用し、自室にて調製している試験室 (b)を希釈して使用する場合を含む
d) 参加試験室($n = 153$)に対する割合

6. まとめ

2019年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料 11 成分に 136 試験室、鉍さいけい酸質肥料 3 成分に 76 試験室が参加した。各成分において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 78%~98%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 2%~16%であった。複数の試験法による報告で 8 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、水溶性ほう素におけるアゾメチン H 法と ICP-OES 法の方法間で有意差(有意水準 5%)が認められたが、不満足な結果となった報告値を棄却すると、この 2 方法間に有意差は認められなかった。

全体として機器分析を選択する試験室が多いが、ここ数年での変動は見られず、ICP-OES を使用する試験室も増加はしていない。機器分析を行う際は検量線の直線性に注意し、直線を引ける濃度範囲内で測定することが望ましく、また、日頃から分析機器の管理に注意を払う必要がある。その他、滴定法による試験方法では滴定液の調製・濃度確認が重要となり、重量法では天秤の管理が大切となるので、各試験法において、機器・試薬の日常的管理がやはり重要と考えられた。

また、試験実施の際、内部品質管理分析を取り入れることで、試験者も測定結果に確信を持つことができ、試験室の信頼性を高めることにつながる。特に、算出誤り等の基本的なミスを防ぐこともできることから、分析精度の向上には、試験室の体制見直しが必要となる。

肥料分析は、分析者の習熟度に左右される点が大きく、特に、肥料の組成に合わせて適切な分析法を選択し、その作業手順に従うことが大切である。各試験室において、異動等により作業者の引き継ぎが生じるが、スムーズな引き継ぎ(OJT)ができる様な体制を整えておくことが今後の課題と考えられる。

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、片倉コープアグリ株式会社姫路工場及びテツゲン株式会社スラグ加工工場の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2017, 「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) 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 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2019.pdf>

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2019

AKIMOTO Satono¹, SHIRASAWA Yuko², ECHI Masahiro³, SHIRAI Sae⁴,
INOUE Tadashi⁵, KOBORI Takuya⁶, KATO Madoka¹ and HIKICHI Norio⁷

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2019, 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), total phosphorus (T-P₂O₅), soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble boron (W-B₂O₃), arsenic (As), cadmium (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 136 participants which received a ground compound fertilizer sample, 40-130 results were returned for each element. From the 76 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 56-73 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 78 %-98 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

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

(Research Report of Fertilizer, **13**, 168-187, 2020)