

11 2021年度 肥料認証標準物質の開発

—高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14,
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2 の長期安定性評価—

神川孝文¹, 青山恵介¹, 川口伸司¹,
岩本直樹¹, 秋元里乃²

キーワード 認証標準物質, 肥料, 主成分, 有害成分, ISO Guide 35, 長期安定性

1. はじめに

安全な肥料の流通を確保するために, FAMIC が行っている立入検査において収去した肥料の主成分及び有害成分の分析は不可欠であり, その分析結果について, 妥当性を確認した分析法による実施及び品質管理による信頼性の保証(品質保証)が求められている. 従前から, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所では, 分析結果の品質保証のために管理用試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われている. 近年国際的に, 試験所の試験実施能力評価の見直しが進む中, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした分析結果の妥当性の確保及び品質保証が重要視されている. その具体的手順の一つとして「認証標準物質又は品質管理用物質の使用」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2) (以下, それぞれ「FAMIC-A-17」「FAMIC-B-14」「FAMIC-C-18-2」という.) を調製^{3~8)}, 配付しており(表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)⁹⁾の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35 (JIS Q 0035)¹⁰⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹¹⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである. 2021年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 の在庫試料を用い, 認証成分について, 認証値設定時からの長期の安定性のモニタリングを実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 安定性のモニタリング

(1) 計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035) では, 認証標準物質の保管期間中, モニタリングを実施して安定性を確認することが望まれている. 安定性の検討については, 有効期限の終了時点でのデータを提供する同時期測定型安定性試験及び保存期間中にデータが得られる従来型安定性試験の二つの基本的実験方法がある. 同時に調製した認証標準物質の保存期間の経時的なデータが必要なことから, 後者の方法を長期安定性のモニタリングの方法として選択した. この従来型安定性試験を実施するため, 次の a) ~ f) を FAMIC 神戸センターで計画した.

¹ 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

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された, 常温(20 °C±10 °C), 直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から, それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに1本を抜き取った試料.
- b) 試験成分・・・認証されたすべての成分(表1参照).
- c) 試験方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法(表3A, 表3B及び表3Cを参照).
- d) 試験時期・・・認証値設定時の共同試験での神戸センターの分析結果を1回目としたモニタリング分析の実施回数として, FAMIC-A-17 は8回目及び9回目, FAMIC-B-14 は14回目及び15回目, FAMIC-C-18-2 は6回目及び7回目. 具体的な時期並びに認証値設定後の経過月数については表2参照のこと.
- e) 試験室・・・FAMIC 神戸センター.
- f) 安定性の評価・・・認証値設定直後(0ヶ月経過)から, 定期的な経過月数ごとに2点併行でモニタリング分析を行い, その平均値の推移について ISO Guide 35(JIS Q 0035) 付属書 B.5 を参考に解析した.

表1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMIC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア, 硫酸アンモニア, 尿素, 塩化加里, 軽焼マグネシア, ほう酸塩肥料, 熔成微量元素複合肥料	窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, く溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン, く溶性ほう素, 水溶性ほう素, 尿素性窒素(全9成分)	2023年 6月末
FAMIC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア, 過りん酸石灰, 塩化加里	アンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, ニッケル(全7成分)	2023年 6月末
FAMIC-C-18-2	汚泥発酵肥料	し尿汚泥	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, ニッケル, クロム, 鉛(全12成分)	2023年 6月末

(2) モニタリングの実施

表2 モニタリング実施時期

標準物質名	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目
FAMIC-A-17	2017年 7~9月	2018年 4~5月	10~11月	2019年 4~5月	10~11月	2020年 6~7月	10~11月	2021年 5~6月	10~12月
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	35ヶ月	39ヶ月	46ヶ月	51ヶ月
FAMIC-B-14	2014年 12~1月	2015年 4~5月	10~11月	2016年 4~5月	10~11月	2017年 4~5月	10~11月	2018年 4~5月	10~11月
経過月	0ヶ月	4ヶ月	10ヶ月	16ヶ月	22ヶ月	28ヶ月	34ヶ月	40ヶ月	46ヶ月
FAMIC-C-18-2	2018年 11~12月	2019年 4~5月	10~11月	2020年 6~7月	10~11月	2021年 5~6月	10~12月	-	-
経過月	0ヶ月	5ヶ月	11ヶ月	19ヶ月	23ヶ月	30ヶ月	35ヶ月	-	-

表2(続き)

標準物質名	10回目	11回目	12回目	13回目	14回目	15回目	16回目
FAMIC-A-17	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14	2019年 4~5月	10~11月	2020年 6~7月	10~11月	2021年 5~6月	10~12月	-
経過月	52ヶ月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	-
FAMIC-C-18-2	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-

表2の各分析時とも未開封のFAMIC-A-17, FAMIC-B-14及びFAMIC-C-18-2各1瓶を用いて、成分毎に2点併行分析を行った。

分析値の桁数は、FAMIC-A-17及びFAMIC-B-14については、有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), く溶性マンガ(C-MnO), く溶性ほう素(C-B₂O₃)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)の分析値は有効数字3桁, それ以外の成分は、小数第2位までに丸めた。FAMIC-C-18-2については、銅全量(T-Cu)及び亜鉛全量(T-Zn)の分析値は整数, それ以外の成分について有効数字3桁とした。また、認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

表3A FAMIC-A-17の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解-蒸留	中和滴定法	
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.b	塩酸(1+20)抽出	ホルムアルデヒド添加/ 中和滴定法	
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光度法	
く溶性加里(C-K ₂ O)	4.3.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法 又はフレイム光度法	
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	アゾメチンH発色/ 吸光度法	補正なし
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水抽出	アゾメチンH発色/ 吸光度法	補正なし
尿素性窒素(U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法	

1) 肥料等試験法の項目番号

表3B FAMIC-B-14の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法	
可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	水抽出/ペーテルマンくえん 酸塩溶液抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光度法	
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光度法	
水溶性加里(W-K ₂ O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法 又はフレイム光度法	
ひ素(As)	5.2.a	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法	
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照

表3C FAMIC-C-18-2の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解-蒸留	中和滴定法	
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光度法	
加里全量(T-K ₂ O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法又はフレイム 光度法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法	
銅全量(T-Cu)	4.10.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
ひ素(As)	5.2.a	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法	
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
水銀(Hg)	5.1.a	硝酸-過塩素酸分解	還元気化原子吸光法	
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
クロム(Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
鉛(Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 の成分のモニタリングの結果を表 4A～表 4C に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、5.9 試験・校正結果の品質の保証に認証標準物質を用いての試験所の日常の内部品質管理が推奨されているため、FAMIC では、肥料認証標準物質を用いて併行分析を行い、認証値設定時の分析結果により算出した単一試験室内で取得される分析値のばらつきに推定される範囲に基づき設定された警戒限界及び処置限界を用いて品質管理を行っている。FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 51 ヶ月後、FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 82 ヶ月後、及び FAMIC-C-18-2 のモニタリング開始から 35 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各成分の 2 点併行分析の結果の平均値を図 1A～図 1C に示し、更に警戒限界及び処置限界を描いた。なお警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に認証値設定の際の共同試験に参加した試験室数 (n) 並びに認証値 (μ)、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、(b) 式及び (c) 式により求めた。その結果、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 のモニタリングにおいて今回得られた各成分の分析値の平均値は、いずれも警戒限界の範囲内であった。

$$\text{警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

$$\text{平均値に対する警戒限界} = \mu \pm 2\sigma \quad \dots (b)$$

$$\text{平均値に対する処置限界} = \mu \pm 3\sigma \quad \dots (c)$$

n : 共同試験における参加試験室数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表4A FAMIC-A-17の安定性モニタリング分析結果

(質量分率 %)

経過月数	窒素全量 (T-N)		平均値	アンモニア性窒素 (A-N)		平均値	＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)		平均値	＜溶性加里 (C-K ₂ O)		平均値
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32	13.26	13.76	13.91	13.84
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44	13.42	13.38	14.32	13.85
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36	13.30	13.95	13.99	13.97
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22	13.20	13.63	13.70	13.67
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47	13.40	13.55	13.57	13.56
35	14.00	13.94	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30	13.23	13.70	13.75	13.73
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28	13.32	14.17	14.34	14.26
46	13.96	13.97	13.97	11.70	12.02	11.86	13.19	13.21	13.20	13.81	13.66	13.74
51	13.99	13.98	13.98	11.72	11.72	11.72	13.20	13.19	13.20	13.95	13.94	13.95

表4A (続き)

(質量分率%)

経過月数	＜溶性苦土 (C-MgO)＞		＜溶性マンガン (C-MnO)＞		＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)＞		水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)		尿素性窒素 (U-N)						
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値					
0	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318	0.308	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24	2.19
9	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303	0.296	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31	2.30
15	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318	0.313	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33	2.31
21	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311	0.302	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35	2.23
27	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319	0.315	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36	2.35
35	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309	0.306	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48	2.48
39	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319	0.319	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36	2.35
46	3.54	3.47	3.51	0.317	0.320	0.319	0.554	0.556	0.555	0.460	0.450	0.455	2.22	2.21	2.21
51	3.49	3.48	3.49	0.314	0.322	0.318	0.545	0.550	0.548	0.460	0.450	0.455	2.24	2.26	2.25

表4B FAMIC-B-14の安定性モニタリング分析結果

(質量分率%)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)		可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)		水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)		水溶性加里 (W-K ₂ O)					
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値				
0	7.94	8.09	8.02	9.13	9.14	9.13	6.66	6.74	6.70	8.18	8.23	8.20
4	7.98	7.98	7.98	9.18	9.23	9.20	6.77	6.79	6.78	8.15	8.16	8.16
10	7.96	8.01	7.98	9.12	9.13	9.12	6.65	6.67	6.66	8.28	8.29	8.29
16	8.01	8.05	8.03	9.19	9.26	9.23	6.65	6.66	6.66	8.23	8.27	8.25
22	8.02	8.06	8.04	9.25	9.33	9.29	6.72	6.77	6.75	8.17	8.47	8.32
28	7.98	8.00	7.99	9.10	9.13	9.12	6.69	6.71	6.70	8.17	8.28	8.23
34	7.93	8.03	7.98	9.10	9.11	9.11	6.69	6.73	6.71	8.27	8.54	8.41
40	7.89	8.02	7.96	9.21	9.23	9.22	6.66	6.67	6.67	8.07	8.30	8.18
46	7.93	7.95	7.94	9.27	9.28	9.27	6.74	6.76	6.75	8.17	8.18	8.17
52	7.93	8.01	7.97	9.17	9.26	9.22	6.77	6.78	6.77	8.35	8.44	8.39
58	7.96	8.01	7.99	9.25	9.26	9.25	6.82	6.82	6.82	8.07	8.19	8.13
66	8.08	8.03	8.06	9.19	9.17	9.18	6.71	6.76	6.74	8.15	8.20	8.18
70	8.13	8.12	8.13	9.15	9.15	9.15	6.66	6.66	6.66	8.21	8.19	8.20
77	7.96	7.95	7.96	9.19	9.18	9.19	6.72	6.78	6.75	8.25	8.23	8.24
82	8.09	8.06	8.08	9.11	9.10	9.10	6.78	6.80	6.79	8.13	8.19	8.16

表4B (続き)

(mg/kg)

経過月数	砒素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)				
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値			
0	3.01	3.23	3.12	3.92	4.11	4.01	36.7	38.3	37.49
4	2.96	3.07	3.02	4.26	4.27	4.26	37.7	37.7	37.70
10	2.93	2.96	2.94	4.15	4.19	4.17	36.9	37.8	37.37
16	2.88	2.97	2.93	4.17	4.19	4.18	36.9	37.1	37.00
22	2.91	2.98	2.94	3.95	3.99	3.97	38.1	39.0	38.55
28	3.01	3.08	3.05	3.70	3.78	3.74	36.3	36.6	36.44
34	3.06	3.10	3.08	4.43	4.44	4.43	38.3	39.1	38.74
40	2.94	2.99	2.96	4.29	4.38	4.34	37.2	37.2	37.20
46	2.94	2.98	2.96	4.04	4.14	4.09	37.4	38.1	37.75
52	2.85	2.90	2.88	4.34	4.37	4.35	37.2	38.7	37.91
58	2.82	2.96	2.89	4.35	4.48	4.42	36.0	36.5	36.26
66	2.96	2.93	2.94	4.22	4.30	4.26	39.0	39.0	39.01
70	3.19	3.34	3.27	4.44	4.40	4.42	36.6	36.7	36.66
77	2.88	2.88	2.88	4.23	4.22	4.23	38.4	38.3	38.35
82	2.95	3.03	2.99	4.38	4.40	4.39	37.6	37.6	37.62

表4C FAMIC-C-18-2の安定性モニタリング分析結果

(質量分率%)

経過月数	窒素全量 (T-N)			りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)			加里全量 (T-K ₂ O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)		
	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値
0	4.70	4.71	4.70	4.61	4.67	4.64	0.107	0.118	0.113	1.62	1.68	1.65	36.6	36.7	36.7
5	4.78	4.79	4.79	4.60	4.60	4.60	0.117	0.120	0.119	1.61	1.65	1.63	37.6	37.8	37.7
11	4.81	4.85	4.83	4.60	4.65	4.62	0.117	0.118	0.118	1.68	1.68	1.68	37.8	38.0	37.9
19	4.82	4.84	4.83	4.43	4.72	4.57	0.116	0.116	0.116	1.62	1.65	1.63	38.0	37.8	37.9
23	4.84	4.80	4.82	4.49	4.40	4.44	0.111	0.111	0.111	1.64	1.69	1.67	37.8	37.8	37.8
30	4.40	4.80	4.60	4.54	4.61	4.58	0.117	0.114	0.116	1.71	1.73	1.72	37.8	37.7	37.8
35	4.82	4.81	4.82	4.67	4.68	4.67	0.118	0.112	0.115	1.74	1.73	1.74	37.9	37.6	37.8

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値
0	919	922	920	1,547	1,553	1550	12.0	13.7	12.8	1.80	1.93	1.87
5	911	913	912	1,533	1,537	1535	14.0	14.3	14.2	1.86	1.93	1.89
11	951	954	952	1,547	1,547	1547	13.3	13.9	13.6	1.81	1.83	1.82
19	874	882	878	1,512	1,516	1514	13.6	13.9	13.7	1.85	1.85	1.85
23	926	920	923	1,561	1,557	1559	14.7	13.7	14.2	1.88	1.82	1.85
30	869	904	887	1,536	1,534	1535	14.4	14.8	14.6	1.83	1.82	1.83
35	920	925	923	1,579	1,556	1568	14.0	14.0	14.0	1.82	1.81	1.82

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	水銀 (Hg)			ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値
0	0.905	1.012	0.959	24.2	26.2	25.2	42.4	46.5	44.5	23.0	24.8	23.9
5	0.862	1.049	0.955	24.8	25.6	25.2	49.3	51.3	50.3	24.8	25.3	25.1
11	0.878	1.005	0.941	24.9	25.4	25.1	44.0	44.2	44.1	24.3	24.8	24.5
19	0.933	0.866	0.900	25.2	25.4	25.3	43.9	44.4	44.2	23.3	23.2	23.3
23	1.254	0.940	1.097	24.7	25.2	24.9	43.7	46.0	44.8	26.4	27.1	26.8
30	0.893	0.767	0.830	28.8	23.7	26.3	45.3	40.8	43.1	24.7	23.3	24.0
35	0.957	1.026	0.992	24.4	24.1	24.2	44.9	43.1	44.0	25.7	25.1	25.4

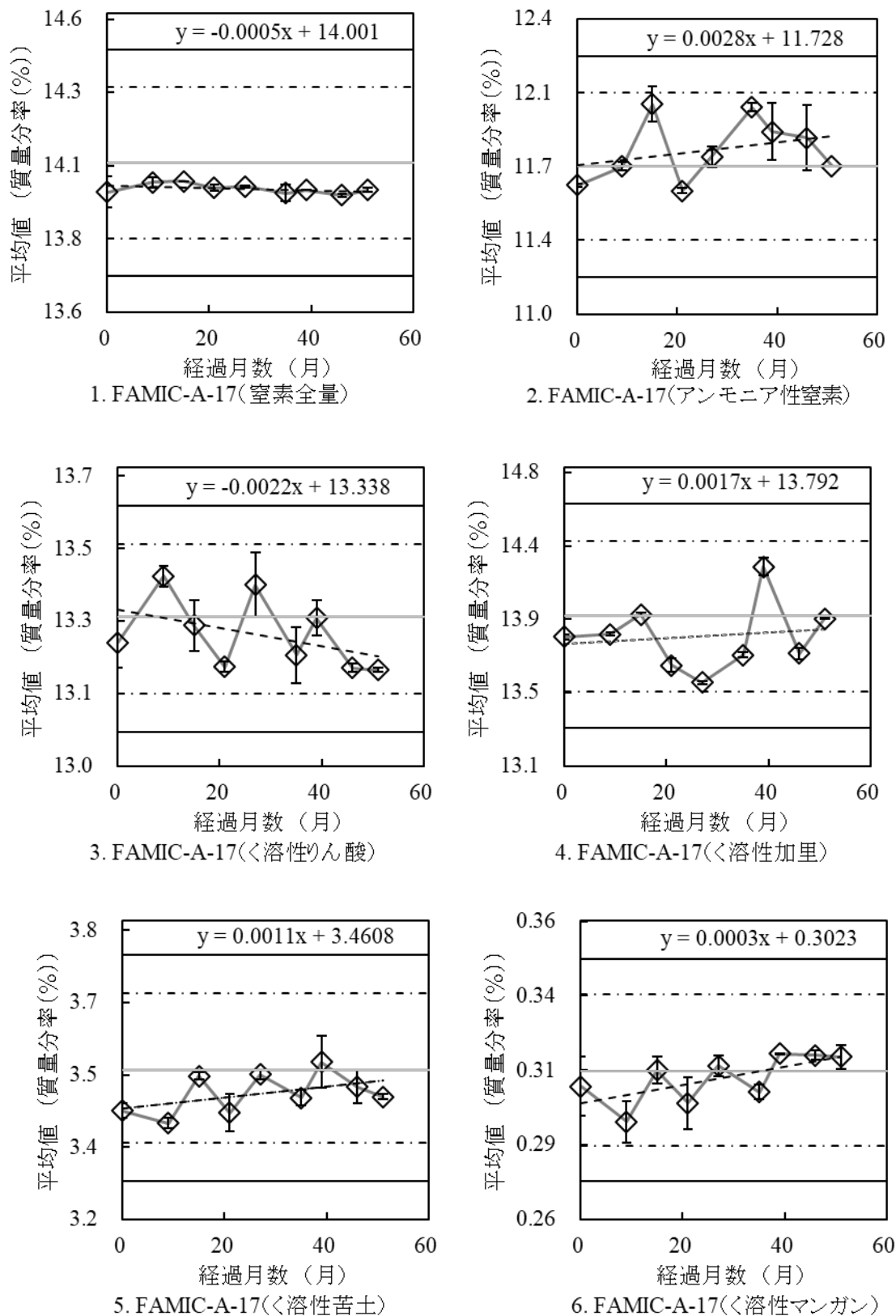


図 1A FAMIC-A-17 のモニタリング分析結果

◇: 平均値 エラーバー: 測定値の幅 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置限界 一点鎖線: 上下警戒限界 灰色実線: 認証値

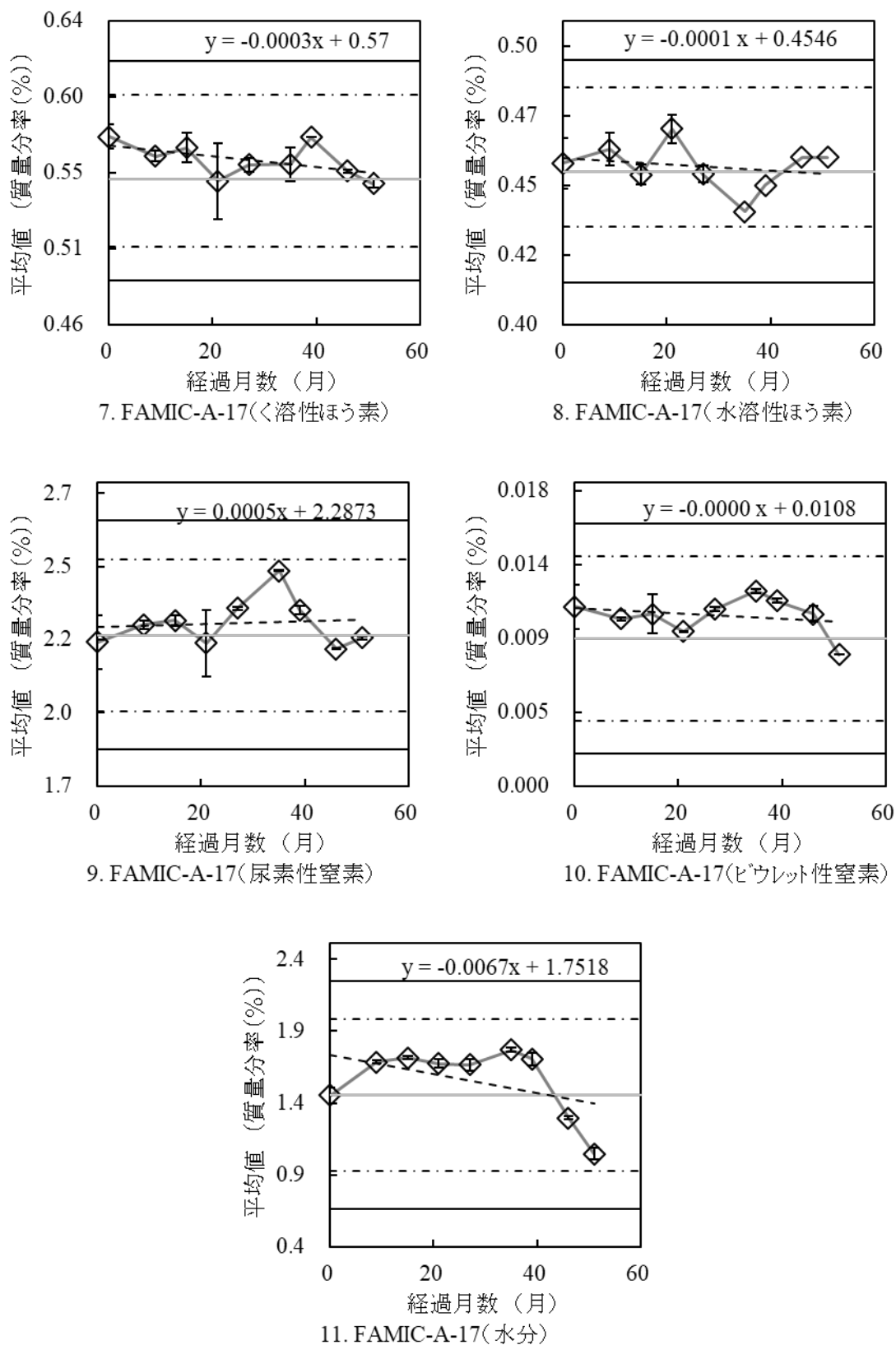


図 1A (続き)

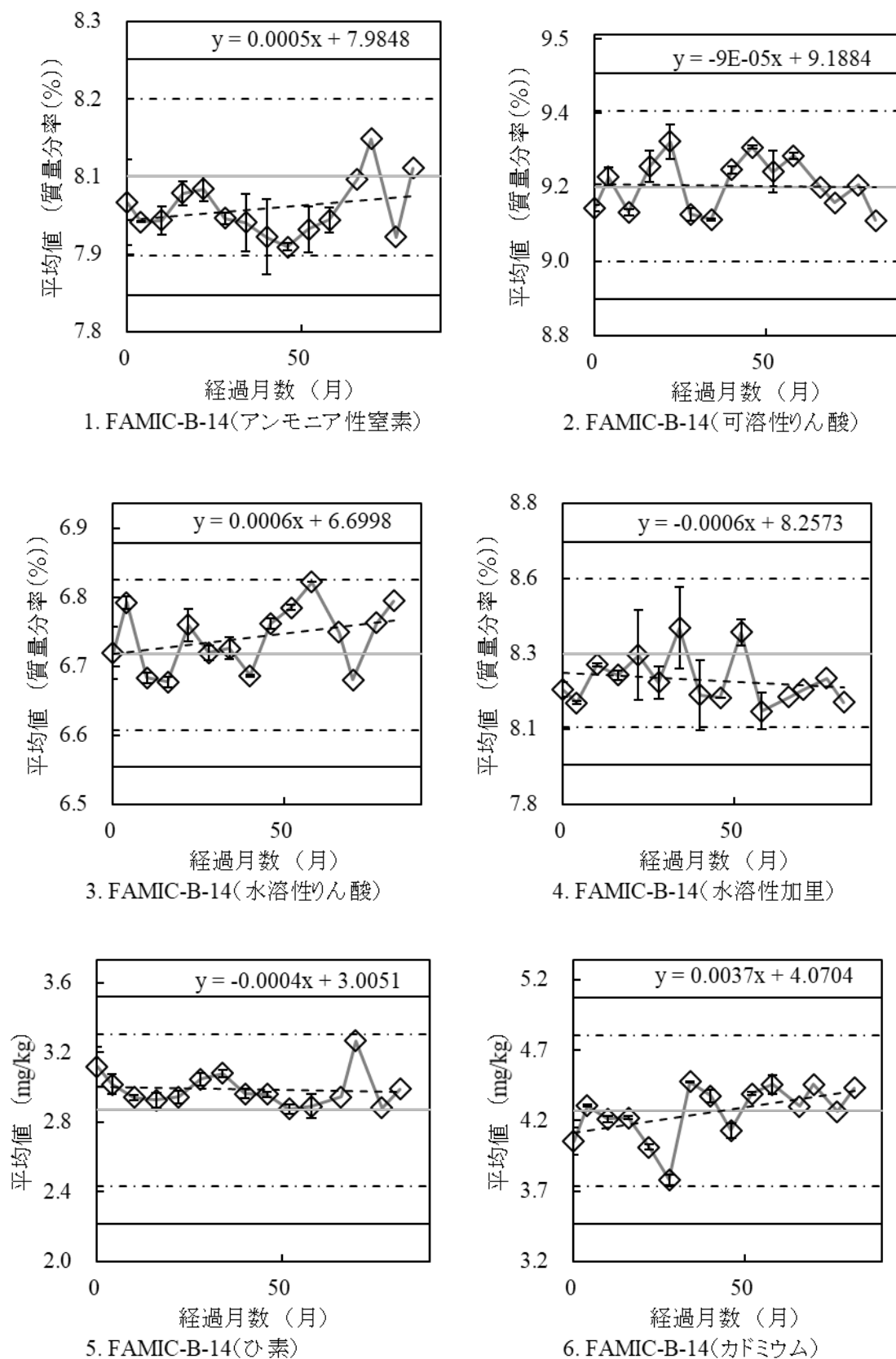
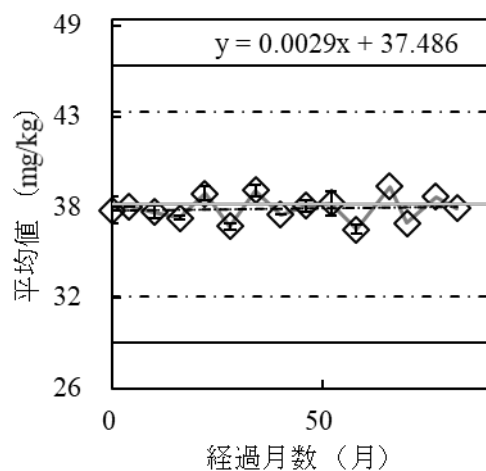
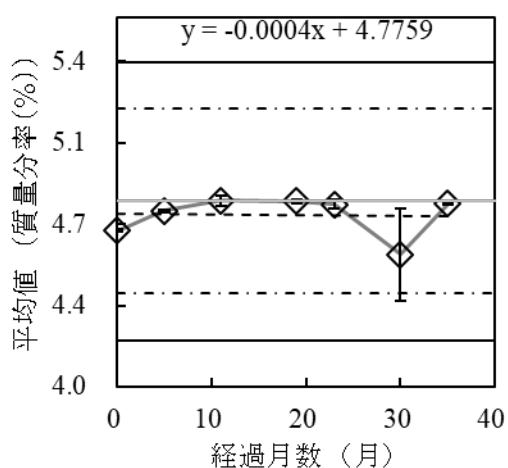


図 1B FAMIC-B-14 のモニタリング分析結果
(脚注は図 1A 参照)

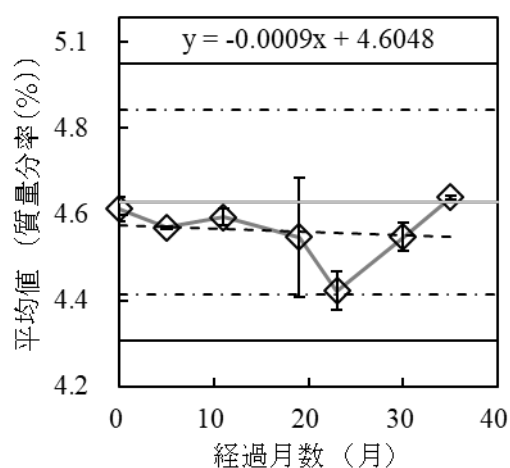


7. FAMIC-B-14(ニッケル)

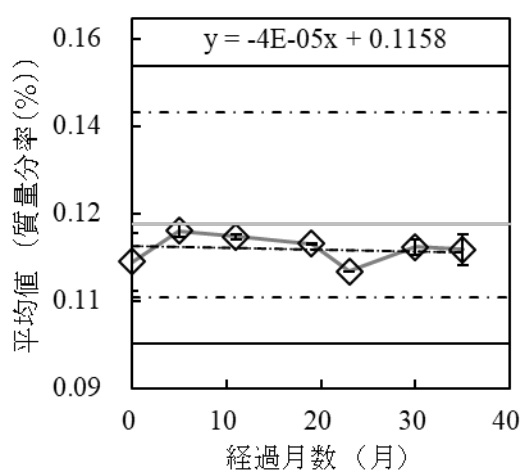
図 1B (続き)



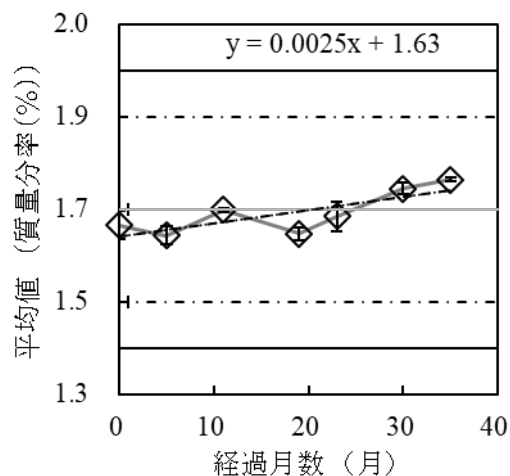
1. FAMIC-C-18-2(窒素全量)



2. FAMIC-C-18-2(りん酸全量)

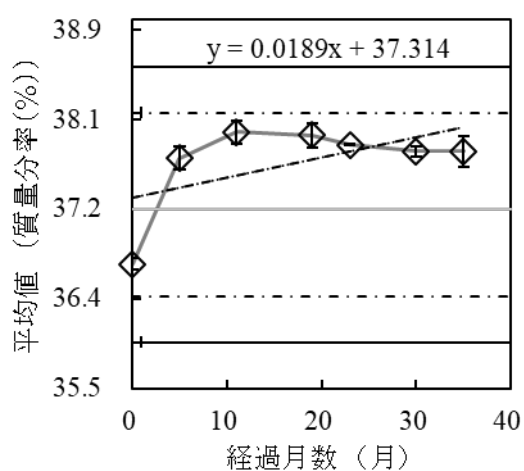


3. FAMIC-C-18-2(加里全量)

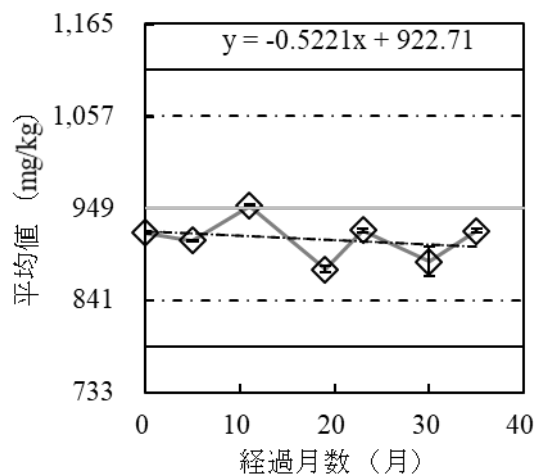


4. FAMIC-C-18-2(石灰全量)

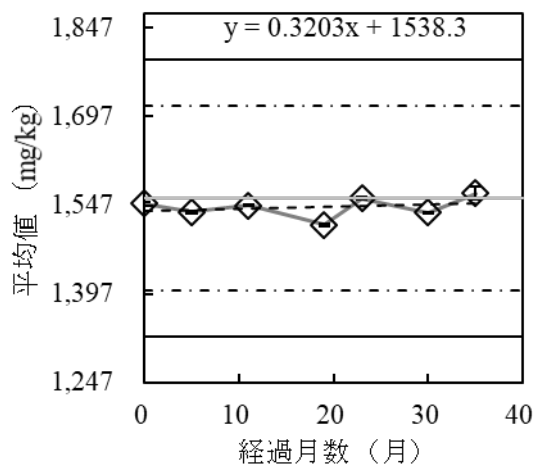
図 1C FAMIC-C-18-2 のモニタリング分析結果
(脚注は図 1A 参照)



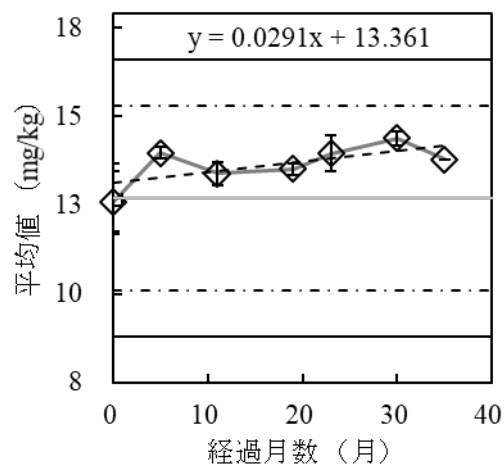
5. FOMIC-C-18-2(有機炭素)



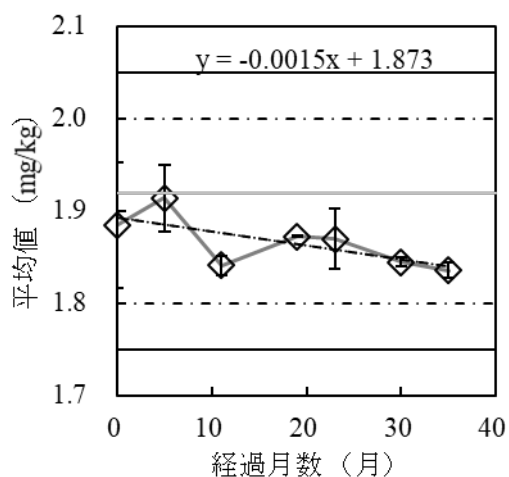
6. FOMIC-C-18-2(銅)



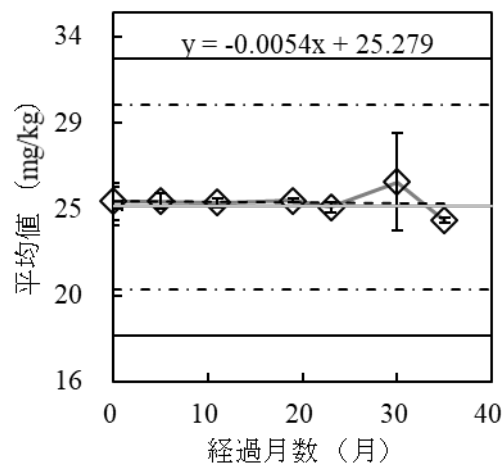
7. FOMIC-C-18-2(亜鉛)



8. FOMIC-C-18-2(ひ素)



9. FOMIC-C-18-2(カドミウム)



10. FOMIC-C-18-2(ニッケル)

図 1C (続き)

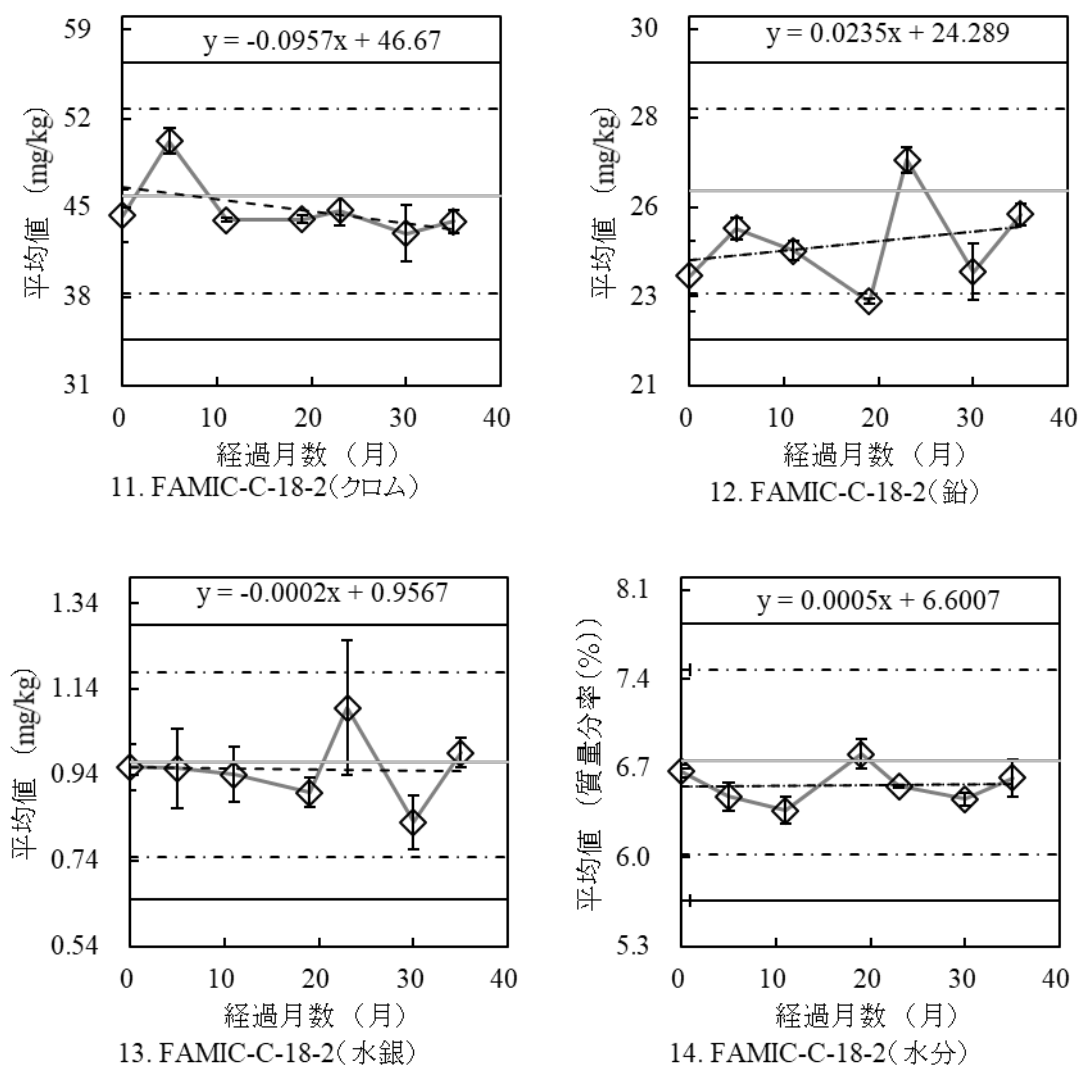


図 1C (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 のモニタリング実施開始時から現在までの経過月数, 各回の分析値の平均値及びモニタリング分析の評価結果について含有量が%(質量分率)のものを表 5-1 に, mg/kg のものを表 5-2 に示した. 安定性の評価は, 経過月数の平均値と各回の測定の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った. まず, (d)式及び(e)式より, 経過月数及び分析値との回帰直線の傾き(b_1)及び切片(b_0)を求めた. 次に, (f)式及び(g)式より, 予測の標準誤差(s)及び回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})を求めた. 回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})と t 値($t_{0.95, T-2}$)を乗じた値と傾きの絶対値($|b_1|$)を比較した.

その結果, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2(石灰全量を除く)の全ての認証成分において, $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ となり, 傾きは有意とは認められなかった. これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 の認証成分は, モニタリング実施開始時から 4 年 3 ヶ月, 6 年 10 ヶ月, 2 年 11 ヶ月間安定であると判断した.

なお, FAMIC-C-18-2 の石灰全量については, 図 1C 4.において認証値周辺での変動であり, 十分に警戒限界の範囲内であることから, 次年度以降引き続き注視する.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \cdots (d)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \cdots (e)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - \hat{y}_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2} \quad \cdots (f)$$

$$s_{b_1} = s / \sqrt{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \cdots (g)$$

判定基準: $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \cdots 有意でない(安定)
 $|b_1| \geq s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \cdots 有意である(不安定)

T : モニタリング実施回数(A-17(9回), B-14(15回), C-18-2(7回))

x_i : 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間(月)

\bar{x} : x_i の平均値(月)

y_i : モニタリング実施日の測定値の平均値

\bar{y} : y_i の分析結果の総平均値

b_1 : 回帰直線の傾き

b_0 : 回帰直線の切片

s : 予測の標準誤差(推定残差($y_i - \hat{y}_i$)の標準偏差)

\hat{y}_i : x_i に対する y_i の予測値

s_{b_1} : 回帰直線の傾きの標準誤差

$t_{0.95, T-2}$: t 値(両側有意水準 $\alpha = 0.05$, 自由度 $T - 2$)

表5-1 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果

成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (%) ^{j)}	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}			
			($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(%) ^{j)}	(%) ^{j)}			
(FAMIC-A-17)								
窒素全量 (T-N)	27.0	13.99	-0.0005	14.00	0.015	0.0003	0.0007	○
アンモニア性窒素 (A-N)	27.0	11.80	0.0028	11.728	0.156	0.0032	0.0075	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	27.0	13.28	-0.0022	13.338	0.080	0.0016	0.0039	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	27.0	13.84	0.0017	13.792	0.216	0.0044	0.0105	○
く溶性苦土 (C-MgO)	27.0	3.492	0.0011	3.461	0.040	0.0008	0.0019	○
く溶性マンガン (C-MnO)	27.0	0.311	0.0003	0.302	0.006	0.0001	0.0003	○
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	27.0	0.561	-0.0003	0.570	0.009	0.0002	0.0004	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	27.0	0.452	-0.0001	0.455	0.009	0.0002	0.0004	○
尿素性窒素 (U-N)	27.0	2.302	0.0005	2.287	0.089	0.0018	0.0043	○
(FAMIC-B-14)								
アンモニア性窒素 (A-N)	40.3	8.01	0.0005	7.98	0.05	0.0005	0.0011	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	40.3	9.18	-0.0001	9.19	0.06	0.0006	0.0014	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	40.3	6.73	0.0006	6.70	0.05	0.0005	0.0011	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	40.3	8.23	-0.0006	8.26	0.09	0.0008	0.0018	○
(FAMIC-C-18-2)								
窒素全量 (T-N)	17.6	4.77	-0.0004	4.78	0.10	0.0030	0.0077	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	17.6	4.59	-0.0009	4.60	0.08	0.0025	0.0065	○
加里全量 (T-K ₂ O)	17.6	0.12	0.0000	0.12	0.003	0.0001	0.0002	○
石灰全量 (T-CaO)	17.6	1.67	0.0025	1.63	0.03	0.0009	0.0023	×
有機炭素 (O-C)	17.6	37.65	0.0189	37.31	0.39	0.0124	0.0319	○

- a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して51ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して82ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-C-18-2は調製後のモニタリング実施日から起算して35ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)
- c) FAMIC-A-17の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(7) × 併行分析数(2))
 FAMIC-B-14の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2))
 FAMIC-C-18-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(5) × 併行分析数(2))
- d) 回帰直線の傾き
- e) 回帰直線の切片
- f) 予測の標準誤差
- g) 回帰直線の傾きの標準誤差
- h) $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず、安定と評価した成分
 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- j) 表中の%は質量分率

表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果

成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	判定	
			b_1 ^{d)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	b_0 ^{e)} (mg/kg)	s ^{f)} (mg/kg)		基準 ^{h)}	判定 ⁱ⁾
							($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)
(FAMIC-B-14)								
ひ素 (As)	40.3	2.99	-0.0004	3.01	0.11	0.0011	0.0023	○
カドミウム(Cd)	40.3	4.22	0.0037	4.07	0.18	0.0018	0.0038	○
ニッケル(Ni)	40.3	37.6	0.0029	37.5	0.85	0.0085	0.0183	○
(FAMIC-C-18-2)								
銅全量 (T-Cu)	17.6	914	-0.5221	923	26.33	0.8328	2.1408	○
亜鉛全量(T-Zn)	17.6	1544	0.3203	1538	18.87	0.5969	1.5344	○
ひ素 (As)	17.6	13.9	0.0291	13.4	0.47	0.0147	0.0378	○
カドミウム(Cd)	17.6	1.85	-0.0015	1.87	0.02	0.0007	0.0018	○
水銀 (Hg)	17.6	0.95	-0.0002	0.96	0.090	0.0028	0.0073	○
ニッケル(Ni)	17.6	25.2	-0.0054	25.3	0.64	0.0204	0.0524	○
クロム(Cr)	17.6	45.0	-0.0957	46.7	2.28	0.0720	0.1852	○
鉛 (Pb)	17.6	24.7	0.0235	24.3	1.23	0.0388	0.0997	○

脚注は表5-1を参照

3) 肥料認証標準物質の有効期限設定の妥当性

FAMIC において調製した肥料認証標準物質は、認証値設定のための共同試験から約4年6ヶ月前後の有効期限を初期設定しているが、在庫数を考慮し、安定性を確認した上で適宜有効期限の延長の手続きを行っており、FAMIC-A-13 においてはモニタリング実施開始時から4年7ヶ月間、FAMIC-C-12-2 では6年8ヶ月間の安定性を確認している。また、上述のモニタリングによる長期安定性評価の結果、2021年12月時点でFAMIC-B-14は6年10ヶ月間安定であると判断されたことから、各肥料認証標準物質について、配付開始時において約4年6ヶ月程度の有効期限を設定することは妥当であると考えられた。

4) 肥料認証標準物質の有効期限についての推定

FAMIC 内の事務処理の都合上、有効期限はこれまで「○年6月末」と設定している。このことから、有効期限の延長について、6ヶ月を基準とし、各標準物質について、不確かさの推測値を算出し、有効期限についての推定を行った。推定方法はISO Guide 35(JIS Q 0035)を参考にし、認証値設定から数年後6月末までの月数が経過した時点での長期安定性による不確かさを(h)式により算出し、警戒限界の不確かさ(値付けのための共同試験の結果より算出した内部品質管理のための標準偏差(σ)の2倍)と比較することで有効期限の推定を行った(表6A~6C)。その結果、FAMIC-A-17については、2026年6月末にく溶性加里の不確かさの推定値が警戒限界の不確かさ(2σ)を超え、FAMIC-B-14については、2035年6月末に水溶性りん酸の不確かさの推定値が警戒限界の不確かさ(2σ)を超え、FAMIC-C-18-2については、2024年6月末に鉛の不確かさの推定値が警戒限界の不確かさ(2σ)を超えることが予測された。よって、FAMIC-B-14 に関しては有効期限を2034年まで延長可能であると推測された。

$$u_{\text{its}} = s_{b_1} m_{\text{expir}} \dots (h)$$

m_{expir} : モニタリング実施開始時からの月数

u_{Its} : 長期安定性による不確かさの推測値

表6A :FAMIC-A-17の不確かさの推測値

成分	$s_{\text{bl}}^{\text{a)}$	$u_{\text{Its}}^{\text{b)}$			$2\sigma^{\text{c)}$
		95ヶ月後 (2025年6月末)	107ヶ月後 (2026年6月末)	119ヶ月後 (2027年6月末)	
窒素全量 (T-N) ^{d)}	0.000	0.030	0.034	0.037	0.266
アンモニア性窒素 (A-N) ^{d)}	0.003	0.303	0.342	0.380	0.362
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.002	0.155	0.175	0.195	0.176
く溶性加里 (C-K ₂ O) ^{d)}	0.004	0.421	0.474	0.527	0.448
く溶性苦土 (C-MgO) ^{d)}	0.001	0.078	0.087	0.097	0.158
く溶性マンガン (C-MnO) ^{d)}	0.000	0.013	0.014	0.016	0.025
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃) ^{d)}	0.000	0.018	0.020	0.023	0.045
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃) ^{d)}	0.000	0.017	0.019	0.021	0.024
尿素性窒素 (U-N) ^{d)}	0.002	0.173	0.194	0.216	0.259

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

b) 経過月後の不確かさの推測値

c) 警戒限界の不確かさ

d) % (質量分率)

表6B :FAMIC-B-14の不確かさの推測値

成分	$s_{\text{bl}}^{\text{a)}$	$u_{\text{Its}}^{\text{b)}$			$2\sigma^{\text{c)}$
		222ヶ月後 (2033年6月末)	234ヶ月後 (2034年6月末)	246ヶ月後 (2035年6月末)	
アンモニア性窒素 (A-N) ^{d)}	0.001	0.114	0.120	0.127	0.137
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.001	0.140	0.147	0.155	0.173
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.001	0.111	0.117	0.123	0.120
水溶性加里 (W-K ₂ O) ^{d)}	0.001	0.188	0.198	0.209	0.247
ひ素 (As) ^{e)}	0.001	0.238	0.251	0.264	0.433
カドミウム (Cd) ^{e)}	0.002	0.392	0.413	0.435	0.534
ニッケル (Ni) ^{e)}	0.008	1.880	1.981	2.083	5.899

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

b) 経過月後の不確かさの推測値

c) 警戒限界の不確かさ

d) % (質量分率)

e) mg/kg

表6C :FAMIC-C18-2の不確かさの推測値

成分	$s_{bl}^{a)}$	$u_{lts}^{b)}$			$2\sigma^{c)}$
		55ヶ月後 (2023年6月末)	67ヶ月後 (2024年6月末)	79ヶ月後 (2025年6月末)	
窒素全量 (T-N) ^{d)}	0.003	0.165	0.201	0.237	0.40
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.003	0.139	0.169	0.200	0.23
加里全量 (T-K ₂ O) ^{d)}	0.000	0.005	0.006	0.007	0.02
石灰全量 (T-CaO) ^{d)}	0.001	0.049	0.059	0.070	0.17
有機炭素 (O-C) ^{d)}	0.012	0.684	0.833	0.982	0.87
銅全量 (T-Cu) ^{e)}	0.833	45.804	55.798	65.791	108.36
亜鉛全量 (T-Zn) ^{e)}	0.597	32.829	39.992	47.154	156.03
ヒ素 (As) ^{e)}	0.015	0.809	0.986	1.162	2.60
カドミウム (Cd) ^{e)}	0.001	0.038	0.046	0.054	0.10
水銀 (Hg) ^{e)}	0.003	0.156	0.190	0.224	0.21
ニッケル (Ni) ^{e)}	0.020	1.120	1.365	1.609	4.81
クロム (Cr) ^{e)}	0.072	3.962	4.826	5.690	7.26
鉛 (Pb) ^{e)}	0.039	2.133	2.598	3.064	2.28

脚注は表6Bを参照

回帰直線の傾きの標準誤差(1ヶ月あたりの変動誤差: s_{b1})は、安定性が確認されている前提条件下では、時間経過とともに減少する。昨年度 FAMIC-C-18-2 の鉛について同様に推定を行った際には、不確かさ推定値が警戒限界の不確かさを超えると予測されたのは 2021 年 6 月末であったが、安定条件下であることから、今回の推定では 2024 年 6 月末となった。この FAMIC-C-18-2 の鉛については、現在設定している有効期限の 1 年後に不確かさの推定値が警戒限界の不確かさを超えてしまうが、これは現時点の s_{b1} を用いているためであり、今後のモニタリングとともに不確かさの推定値の増加程度は小さくなり、警戒限界の不確かさを超えると予測される期限は延びていくと考えられる。また、**3.2)**において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定された FAMIC-C-18-2 の石灰全量についても、その不確かさの推定値は、2025 年 6 月末時点でも警戒限界の不確かさを超えないと予測され、安定性に問題はないと考えられた。

なお、現在取り扱っている 3 種類の肥料認証標準物質の有効期限については、いずれも 2023 年 6 月末日としているが、調製した肥料認証標準物質を有効に活用する観点から、在庫数を考慮して 2022 年度に有効期限の延長手続きを行うこととしている。

また、FAMIC-C-18-2 については、分析値のばらつきが大きいことから、水銀についての認証値を参考値としており、新規に汚泥肥料を基材とする肥料認証標準物質を調製している¹³⁾。

4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 のモニタリングによる長期安定性を確認した結果、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 の各成分における分析結果の平均値は、いずれの成分も認証値設定時の共同試験において得られた不確かさから算出された警戒限界(単一試験室で取得される分析値のばらつきに対し推定された範囲)内であった。また、分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に統計解析し、回帰直線の傾きの変動から安定性を評価したところ、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-18-2 についてモニタリング実施開始時から、各々 4 年 3 ヶ月間、6 年 10 ヶ月間、2 年 11 ヶ月間の認証成分

(FAMIC-C-18-2 の石灰全量を除く)の安定性が確認された。

また、有効期限の妥当性を確認するため、不確かさの推定値を算出したところ、各成分において現在設定している有効期限内に不確かさの推定値が警戒限界の不確かさを超過しないことを確認した。FAMIC-C-18-2 の石灰全量については、前述の安定性評価において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたが、この不確かさの推定においては2025年6月末時点でも警戒限界の不確かさを超過しないことから、現段階で有効期限の見直しは必要ないと判断した。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)では、分析法の妥当性確認において、標準物質を用いて真度及び精度の評価が推奨される方法の一つに挙げられている。また、日常の分析結果の妥当性の確保において、結果として得られるデータは、実行可能な場合に、統計的手法を用いて集積された分析結果を解析し、評価することが推奨されている。このことから、認証成分の長期安定性を確認している肥料認証標準物質の利用促進が肥料分析の品質保証に貢献するところは大きく、利用者の分析結果の信頼性の向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 秋元里乃, 廣井利明, 八木寿治, 顯谷久典, 舟津正人, 矢野愛子, 坂東悦子, 藤田真理子, 白井裕治, 柴田政人:2012 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12—, 肥料研究報告, **6**, 84~100 (2013)
- 4) 加島信一, 八木寿治, 顯谷久典, 秋元里乃, 矢野愛子, 藤田真理子, 橋本良美, 廣井利明, 白井裕治, 久保明:2013 年度 肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-13—, 肥料研究報告, **7**, 95~104 (2014)
- 5) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井裕治:2014 年度 肥料認証標準物質の開発—普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製—, 肥料研究報告, **8**, 140~152 (2015)
- 6) 秋元里乃, 阿部進, 八木寿治, 長谷川正憲, 佐久間健太, 白井裕治:2015 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12 の再認証—, 肥料研究報告, **9**, 145~169 (2016)
- 7) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治:2017 年度 肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製—, 肥料研究報告, **11**, 159~172 (2018)
- 8) 清水昭, 坂井田里子, 加藤まどか, 大島舞弓, 中村信仁, 秋元里乃, 白井裕治:2018 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18 の調製—, 肥料研究報告, **12**, 160~174 (2019)
- 9) ISO 17034 (2016): “General requirements for the competence of reference material producers” ((JIS Q 17034:2018, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 10) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035 : 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)
- 11) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2018, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 12) 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 (2020)

http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2020.pdf

- 13) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃: 肥料認証標準物質の開発 — 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製 —, 肥料研究報告, **15**, 155~168 (2022)

Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17), Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-18-2)

KAMIKAWA Takafumi¹, AOYAMA Keisuke¹, KAWAGUCHI Shinji¹,
IWAMOTO Naoki¹ and AKIMOTO Satono²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Kobe Regional Center

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-18-2) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb) for FAMIC-C-18-2. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2006. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs (FAMIC-A-17: 3 years 10 months after preparation, FAMIC-B-14: 6 years 5 months after preparation, FAMIC-C-18-2: 2 year 6 months after preparation) were stable. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in compound fertilizers.

Key words certified reference material (CRM), fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 35, long-term stability

(Research Report of Fertilizer, 15, 169-189, 2022)