

8 2009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

八木寿治¹, 白澤優子², 相澤真理子³, 清水 昭⁴,
井上智江⁵, 八木啓二⁶, 白井裕治¹, 上沢正志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, 水分, 主成分, 有害成分,
ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, z スコア

1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するために独立行政法人農林水産消費安全技術センター(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, その試験法には信頼性の確保が求められている. 肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関等の試験所では, 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¹⁾による内部精度管理が日常的に行われている. 近年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)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性の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いる. このため, 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力している.

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, 全国に6つある地域肥料品質保全協議会ごとに調製した試料を用いて実施されてきた. しかし, 外部精度管理の解析精度は試験成績数が増加することにより向上することから, 2006年度からは, 各地域肥料品質保全協議会傘下の試験所等の一斉参加のもと全国共通の試料を用いて共同試験を実施することとなった. なお, 同年度より, 均質性試験及び共同試験成績についてISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした. 2009年度は, 普通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.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

³ (独)農林水産消費安全技術センター仙台センター

⁴ (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

⁵ (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)表示監視部

⁶ (独)農林水産消費安全技術センター福岡センター

⁷ 財団法人日本肥糧検定協会

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

普通化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き 500 μm の網ふるいを全通させた。品質の安定を図るため約 3 ヶ月間常温で保管した後、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。次に、試料を表 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 回繰返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 250 g 入りの試料約 300 個を調製し、よく混合した後ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して目開き 212 μm の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に広げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 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 回繰返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 180 g 入りの試料 170 個を調製し、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封し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
	4	1	2	1	1	2	4
区分番号	5	3	3	4	2	5	6
	6	4	5	7	3	7	8
	9	8	7	9	6	8	9

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性試験に従い、1) で調製した共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、化成肥料については水溶性加里(W-K₂O)及びく溶性マンガン(C-MnO)を、また、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認試験用試料につき 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所に送付した。

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)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、可溶性りん酸(C-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、く溶性マンガン(C-MnO)、く溶性ほう素(C-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)及びカドミウム全量(T-Cd)の 10 項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)の 3 項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料分析法(1992年版)⁵⁾を次のとおり例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

(1) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).Cにより定量する。但し、揮発物の補正は行わないものとする。

(2) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法 4.1.2.1(蒸留法).Dにより定量する。但し、試料を蒸留フラスコに直接採り、適量の水と水酸化ナトリウムとを加えて蒸留するものとする。また、分析法 4.1.2.3(ホルムアルデヒド法).Dを用いる場合には、当該肥料はベントナイトを含有しているため、試料溶液の調製は 4.1.2.3.C.4)に従うこととする。

(3) 硝酸性窒素(N-N)は、窒素全量を肥料分析法 4.1.3.1(還元鉄法).Cにより測定し、(2)で求めたアンモニア性窒素分を差し引いて定量する。又は、窒素全量を肥料分析法 4.1.3.2(デバルダ合金法).Cにより測定し、(2)で求めたアンモニア性窒素分を差し引いて定量する。

又は、肥料分析法 4.1.3.4.(フェノール硫酸法).Dにより試料液を調製し同項.E.1)により定量する。

(4) 可溶性りん酸(S-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.c.1)により試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.bにより定量する。

(5) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.b)により試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.aにより定量する。

(6) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.(付記)により試料液を調製し、4.3.3(フレイム光度法または原子吸光測光法).Eにより定量する。

(7) 可溶性マンガン(C-MnO)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料液を調製し、4.7.3(原子吸光測光法).Eにより定量する。

(8) 可溶性ほう素(C-B₂O₃)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料液を調製し、4.8.3(アゾメチンH法).Eにより定量する。

(9) ひ素全量(T-As)は、肥料分析法 5.24.1(ジエチルジチオカルバミン酸銀法).D.a.1)により試料液を調製し、同項Eにより定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.24.2(原子吸光測光法(水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置)).Eにより定量する。

(10) カドミウム全量(T-Cd)は、肥料分析法 5.6.1(原子吸光測光法).D.a.1)(王水分解)により試料液を調製し、同項E.aにより定量する。但し、定量の際の標準液にはカルシウム液を添加しないものとし、直接噴霧する場合はD₂ランプ等でBG補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.19.1.E(溶媒抽出)により定量する。

(11) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料分析法 4.4.1.B.b)により試料液を調製し、4.4.3(フッ化カリウム法).Dにより定量する。

(12) アルカリ分(AL)は、肥料分析法 4.5.1.1.C.b)により試料液を調製し、4.5.2.2(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA法」という)).Dにより定量する。

又は、同様の方法で試料液を調製し、可溶性石灰(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(肥料分析法 4.6.2.E)を測定し、肥料分析法 4.5.2.3(原子吸光測光法).Eにより算出する。

(13) 可溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料液を調製し、4.6.1(EDTA法).D.b)により定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、4.6.2(原子吸光測光法).Eにより定量する。

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。

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

標準化された四分位範囲(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQRと標準偏差は一致する。

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

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。

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

(2) zスコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC Guide 43-1(JIS Q 0043-1)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)を求めた。
- (2) zスコアによる評価が満足($2 \geq |z|$)となった試験室数及びその割合(%)を求めた。
- (3) zスコアによる評価が疑わしい($3 > |z| > 2$)となった試験室数及びその割合(%)を求めた。
- (4) zスコアによる評価が不満足($|z| \geq 3$)となった試験室数及びその割合(%)を求めた。
- (5) 外れ値を棄却しない全データの平均値(Mean)を求めた。
- (6) 全体の値の中央値(Median)を求めた。
- (7) NIQRを標準偏差とみなしたMedianの不確かさ($U_{95\%}$)を(d)式により算出した。

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

(8) 全データの標準偏差(SD)を求めた。

(9) 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SDと一致する。

(10) Horwitz 修正式^{6~8)}((e)~(g)式)より、平均的な室間再現標準偏差(Horwitz' SD: HSD)を算出した。なお、Cは各成分の含有量の割合で1%の場合は0.01という値になる。

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

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

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

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

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

(12) $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ は、ロバスト法から求めたHorRat値の表現であり、(i)式により算出した。HorRat値は、共同試験で得られた室間再現相対標準偏差が、過去の実験に基づく室間再現相対標準偏差の予測値に比べてどの程度かを確認する指標である。AOACのガイドラインでは、 $0.5 \leq \text{HorRat} \text{ 値} \leq 2$ を許容範囲としている。

$$\text{HorRat}_{\text{rob}} = \text{NIQR} / \text{HSD} \quad \dots (i)$$

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し2回×10試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表2に示した。いずれの試料においても、F値がF(9,10;0.05)を下回ったことから、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⁴⁾。また、試料間の相対標準偏差は0.5~1.8%であり、全ての種類の分析用試料は均質であることを確認した。

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	Mean ¹⁾ (%)	SD ²⁾ (%)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
化成肥料	W-K ₂ O	8.42	0.04	0.5	0.81
	C-MnO	0.57	0.01	1.8	0.67
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	2.29	0.03	1.3	2.79

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) 一元分散分析値により算出された分散比

5) F(9,10;0.05) : 3.02

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)～(4)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、化成肥料中の硝酸性窒素(N-N)が81%と最も低く、化成肥料中のひ素全量(T-As)が93%と最も高かった。一方、「不満足」との評価を受けた試験室の割合は3～13%であり、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の13%が最も高く、化成肥料中の硝酸性窒素(N-N)の12%の順であった。

4.2) (5)～(12)で求めた統計量を表4に示した。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致しており、外れ値の影響を受けていなかった。しかしながら、全体の標準偏差 SD は、ロバスト法によって得られた NIQR に比較して大きな値を示し、外れ値の影響を受けていた。このことから、NIQR を標準偏差とみなして Median との関係を図1に示し、Horwitz 修正式から得られた HSD、HSD×0.5 及び HSD×2 を同図に表示した。く溶性苦土を除いた各成分の試験成績の NIQR は HSD×2 を下回っていた⁸⁾。

2006～2009年に度実施した試験項目の Median、NIQR、RSD_{rob} 及び HorRat_{rob} 等を表5に示した。また、10試験室以上報告のあった試験方法別の Median、NIQR、RSD_{rob} 及び HorRat_{rob} 等を表6に示した。

なお、これらを参考に「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。

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$ ¹⁾		$2 < z < 3$ ²⁾		$3 \leq z $ ³⁾	
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)
(化成肥料)							
Mois	145	121	84	15	10	9	6
A-N	144	123	86	9	6	12	8
N-N	123	100	81	9	7	14	12
S-P ₂ O ₅	125	105	84	9	7	11	9
W-P ₂ O ₅	144	121	84	11	8	12	8
W-K ₂ O	145	131	90	4	3	10	7
C-MnO	126	105	83	10	8	11	9
C-B ₂ O ₃	120	103	86	6	5	11	9
T-As	59	55	93	2	4	2	3
T-Cd	73	66	91	1	1	6	8

(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	69	59	86	1	1	9	13
AL	85	78	92	1	1	6	7
S-CaO	58	53	91	0	0	5	9
S-MgO	58	51	88	3	5	4	7
C-MgO	87	71	82	8	9	8	9

1) 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(%)

2) 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(%)

3) 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 ¹⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%,mg/kg)	$U_{95\%}$ ³⁾ (%,mg/kg)	SD ⁴⁾ (%,mg/kg)	NIQR ⁵⁾ (%,mg/kg)	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	3.54	3.53	0.02	0.44	0.15	0.12	4.2	1.27
A-N	5.56	5.56	0.01	0.12	0.07	0.17	1.3	0.43
N-N	3.58	3.62	0.02	0.29	0.11	0.12	3.2	0.96
S-P ₂ O ₅	6.39	6.37	0.02	0.27	0.12	0.19	1.9	0.62
W-P ₂ O ₅	4.56	4.57	0.01	0.14	0.08	0.15	1.8	0.56
W-K ₂ O	8.35	8.35	0.02	0.18	0.13	0.24	1.5	0.52
C-MnO	0.530	0.543	0.00	0.05	0.020	0.02	3.6	0.83
C-B ₂ O ₃	0.283	0.281	0.00	0.04	0.016	0.01	5.6	1.16
T-As	4.22	4.31	0.16	0.65	0.60	0.55	13.9	1.09
T-Cd	0.51	0.47	0.02	0.17	0.08	0.08	17.3	0.97

(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	32.71	32.67	0.15	1.28	0.62	0.57	1.9	1.09
AL	39.15	39.03	0.20	1.65	0.92	0.62	2.4	1.47
S-CaO	32.83	32.68	0.24	1.64	0.90	0.57	2.8	1.58
S-MgO	4.48	4.48	0.03	0.25	0.10	0.14	2.3	0.71
C-MgO	2.47	2.34	0.04	0.65	0.20	0.08	8.7	2.48

1) 全体の平均値

2) 全体の中央値

3) 全体の中央値の不確かさ

4) 全体の標準偏差

5) 標準化された四分位範囲

6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

7) ロバスト法から求めた相対標準偏差

8) ロバスト法から求めたHorRat値

9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

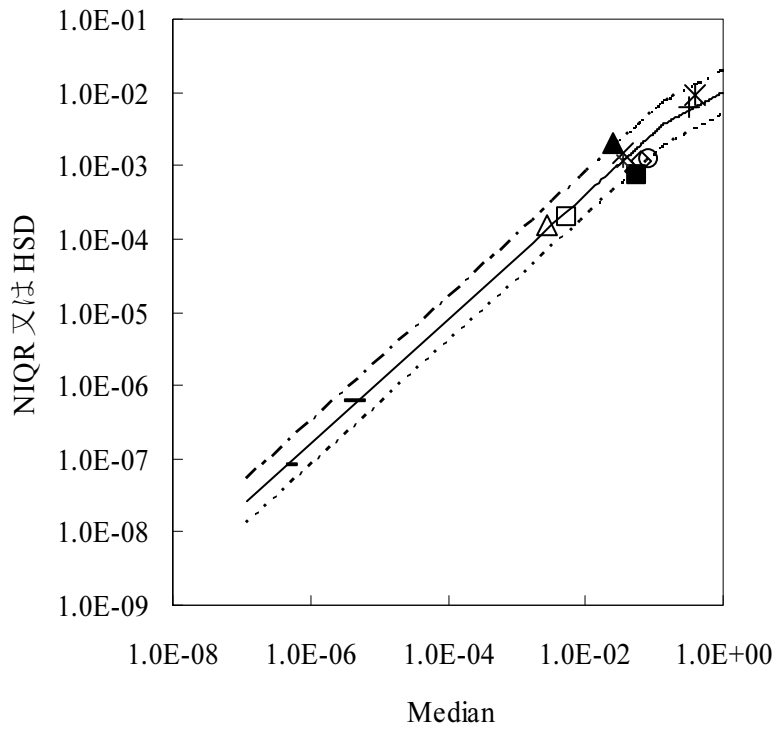


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- | | | | |
|---|--------------------|-----------|---------------------|
| × | Mois (化成肥料) | ■ | A-N (化成肥料) |
| * | N-N (化成肥料) | ◇ | S-P2O5 (化成肥料) |
| ◆ | W-P2O5 (化成肥料) | ○ | W-K2O (化成肥料) |
| □ | C-MnO (化成肥料) | △ | C-B2O3 (化成肥料) |
| - | T-As (化成肥料) | - | T-Cd (化成肥料) |
| + | S-SiO2 (鉍さいけい酸質肥料) | * | AL (鉍さいけい酸質肥料) |
| ▲ | C-MgO (鉍さいけい酸質肥料) | - - - - | 累乗 (Horwitz修正式×2) |
| — | 累乗 (Horwitz修正式) | · · · · · | 累乗 (Horwitz修正式×0.5) |

表5 2006～2009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 ¹⁾ (%,mg/kg) ⁵⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)
(化成肥料)								
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	4.78	0.06
	2007		146	4.99	0.35	7.0	2.21	0.16
	2008		145	2.87	0.24	8.5	2.50	0.10
	2009		145	3.53	0.15	4.2	1.27	0.12
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	0.33	0.38
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	0.26	0.25
A-N	2006	硫酸アンモニア、りん酸アンモニア	150	11.46	0.10	0.9	0.33	0.32
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	0.47	0.19
	2008	硫酸アンモニア、りん酸アンモニア	147	12.56	0.16	1.2	0.45	0.34
	2009	硝酸アンモニア、硝酸アンモニア石灰肥料	144	5.56	0.07	1.3	0.43	0.17
N-N	2009	硝酸アンモニア、硝酸アンモニア石灰肥料	123	3.62	0.11	3.2	0.96	0.12
T-P ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33	0.29
C-P ₂ O ₅	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	0.47	0.28
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	0.32	0.40
S-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	0.37	0.30
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	0.62	0.19
W-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	0.46	0.26
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	1.08	0.21
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	0.93	0.26
	2009	過りん酸石灰	144	4.57	0.08	1.8	0.56	0.15
W-K ₂ O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	0.64	0.34
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	0.61	0.24
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	0.47	0.32
	2009	硫酸加里	145	8.35	0.13	1.5	0.52	0.24
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	0.65	0.11
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	0.80	0.15
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.543	0.020	3.6	0.83	0.02
C-B ₂ O ₃	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.281	0.016	5.6	1.16	0.01
W-B ₂ O ₃	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	0.91	0.02
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	0.58	0.01
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	0.70	0.27
	2007		68	3.84	0.38	9.8	0.75	0.50
	2008		65	4.14	0.41	9.8	0.76	0.53
	2009		59	4.31	0.60	13.9	1.09	0.55
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	0.59	0.19
	2007		85	1.24	0.12	9.6	0.62	0.19
	2008		86	2.60	0.15	5.9	0.43	0.36
	2009		73	0.47	0.08	17.3	0.97	0.08
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	2006		66	33.92	0.60	1.8	1.03	0.58
	2007		67	28.25	0.87	3.1	1.63	0.53
	2008		68	33.35	0.49	1.5	0.85	0.58
	2009		69	32.67	0.62	1.9	1.09	0.57
AL	2006		75	50.56	0.64	1.3	0.91	0.71
	2007		83	48.70	0.76	1.6	1.08	0.70
	2008		86	50.90	0.71	1.4	0.99	0.71
	2009		85	39.03	0.92	2.4	1.47	0.62
C-MgO	2006		78	6.18	0.13	2.0	0.67	0.19
	2007		86	3.17	0.21	6.6	1.95	0.11
	2008		89	5.80	0.14	2.4	0.79	0.18
	2009		87	2.34	0.20	8.7	2.48	0.08

1) 全体の中央値

4) ロバスト法から求めたHorRat値

2) 標準化された四分位範囲

5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

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	Median ¹⁾	NIQR ²⁾	RSD _{rob} ³⁾	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD
		試験室数	(%,mg/kg) ⁵⁾	(%,mg/kg)	(%)		(%,mg/kg)
(化成肥料)							
A-N	蒸留法	138	5.56	0.07	1.3	0.41	0.17
N-N	還元鉄法	12	3.64	0.07	2.0	0.60	0.12
	デバルダ合金法	84	3.60	0.12	3.3	1.00	0.12
	フェノール硫酸法	26	3.67	0.09	2.3	0.71	0.12
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	124	6.37	0.12	1.9	0.63	0.19
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	142	4.57	0.08	1.7	0.55	0.15
W-K ₂ O	炎光光度法	54	8.35	0.09	1.1	0.37	0.24
	原子吸光法	78	8.36	0.13	1.6	0.54	0.24
C-MnO	原子吸光法	110	0.547	0.017	3.0	0.70	0.02
	ICP発光法	10	0.517	0.042	8.2	1.85	0.02
C-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	110	0.280	0.015	5.3	1.09	0.01
T-As	ジエチルカルバミン酸銀法	37	4.27	0.60	14.1	1.09	0.55
	原子吸光法	18	4.53	0.42	9.3	0.73	0.58
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	22	0.48	0.06	13.5	0.76	0.09
	原子吸光法(連続スペクトル光源補正)	17	0.50	0.09	17.8	1.00	0.09
	原子吸光法(ゼーマン分裂補正)	27	0.45	0.05	10.7	0.59	0.08
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	59	32.67	0.59	1.8	1.04	0.57
AL	原子吸光法	59	38.82	0.90	2.3	1.45	0.62
	EDTA法	21	39.69	1.25	3.2	1.99	0.63
S-CaO	原子吸光法	58	32.68	0.90	2.8	1.58	0.57
S-MgO	原子吸光法	58	4.48	0.10	2.3	0.71	0.14
C-MgO	原子吸光法	75	2.31	0.17	7.5	2.14	0.08

1) 全体の中央値

4) ロバスト法から求めたHorRat値

2) 標準化された四分位範囲

5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

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2-1~2-5に示した。更に、zスコアが同じ値となる直線を書き加えた。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。このことから、原子吸光法で測定した鉱さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)－可溶性苦土(S-MgO)に系統的な偏りの要因が見られたので、回帰直線及び回帰式を図2-4に記入した。

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。

- ・ 同一の共同試験用試料及び同様の抽出方法で異なる成分
(化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)－水溶性加里(W-K₂O), 可溶性マンガン(C-MnO)－可溶性ほう素(C-B₂O₃)及び鉱さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)－可溶性苦土(S-MgO))
- ・ 同一の共同試験用試料及び成分で異なる抽出方法
(化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)－水溶性りん酸(W-P₂O₅), 鉱さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(S-MgO)－可溶性苦土(C-MgO))

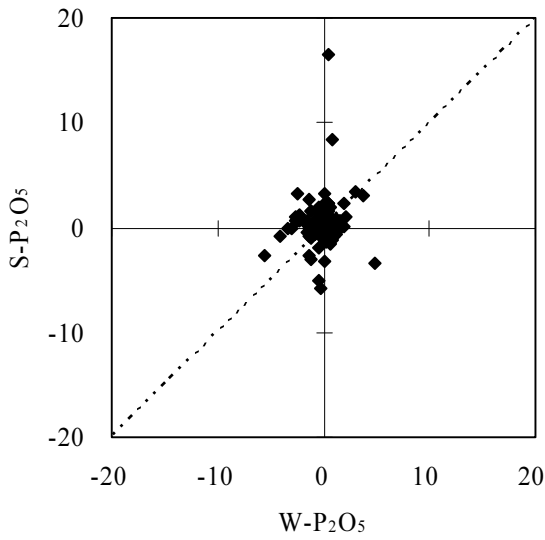


図2-1 化成肥料中のW-P₂O₅－S-P₂O₅のzスコアの関係

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

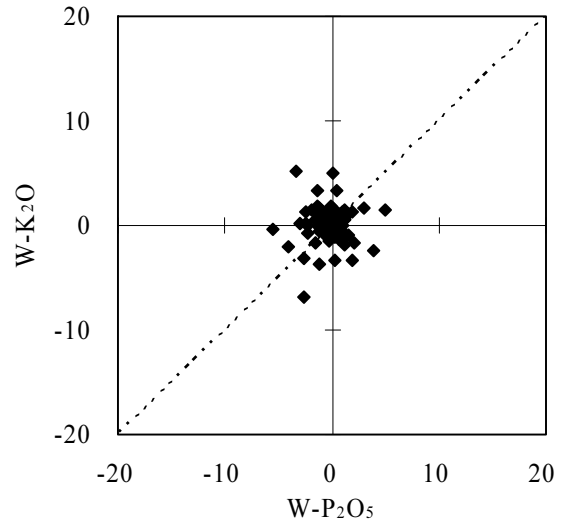


図2-2 化成肥料中のW-P₂O₅－W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

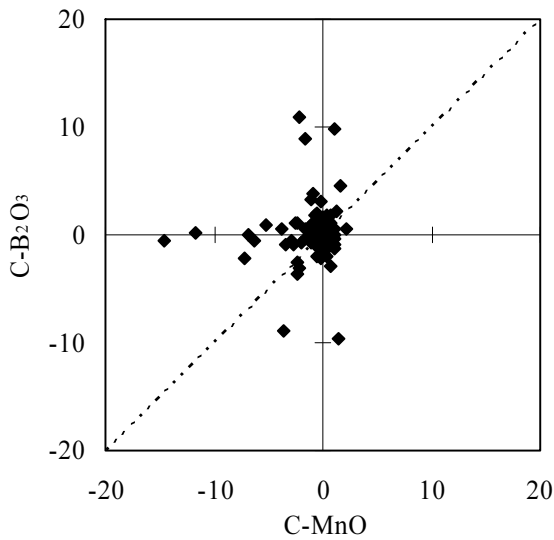


図2-3 化成肥料中のC-MnO－C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

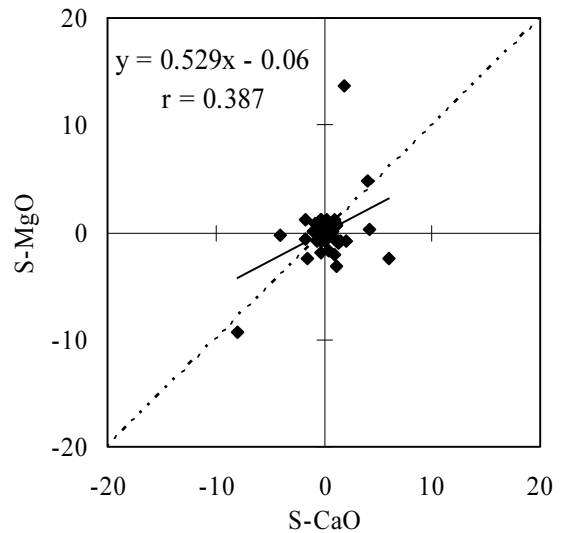


図2-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaO－S-MgOのzスコアの関係

◆ 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)
 —— 同一試験室の試験成績のzスコアによる回帰直線

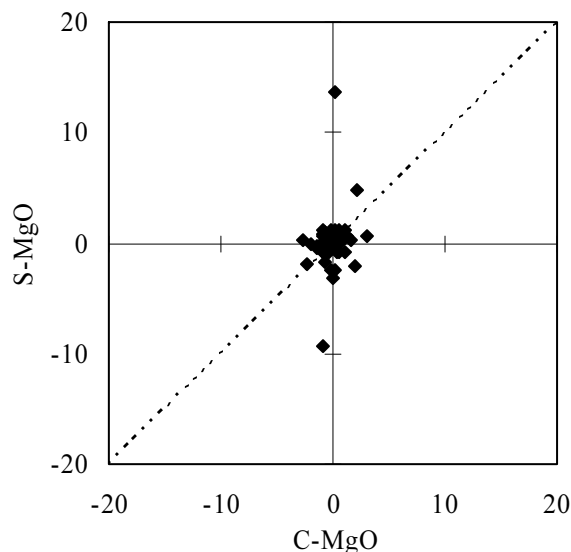


図2-5 鈣さいけい酸質肥料中のC-MgO
-S-MgOのzスコアの関係

- ◆ 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) 化成肥料中の水分 (Mois)

参加 145 試験室から報告があった水分 (Mois) の試験成績の度数分布を図 3-1 に示した。平均値 3.54 % と Median 3.53 % はほぼ一致した。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

なお、NIQR 0.15 % は、2006～2008 年度の NIQR 0.24～0.35 % と比較すると小さい値であったが、HSD 0.12 % より大きい値であった。2006～2008 年度の $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ は 2.21～4.78 といずれも 2.0 を超えていることから⁹⁾、肥料中の水分の共同試験成績は Horwitz 修正式^{6～8)}による評価から除外されていたが、2009 年度の $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ は 1.27 であり、2.0 以下となった。

(2) 化成肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 144 試験室から報告があったアンモニア性窒素 (A-N) の試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 5.56 % は Median 5.56 % と一致した。NIQR 0.07 % は、HSD 0.17 % より小さい値であり、2006～2008 年度の NIQR 0.09～0.16 % とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 8 % であり、低い値を示す傾向がみられた。不満足と評価された試験室は、滴定に用いる標準液の濃度、蒸留装置の配管からの漏れ等確認する必要がある。

6 試験室から自動分析装置を用いた試験成績の報告があった。3 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、3 試験室は「不満足」と評価される試験成績であった。

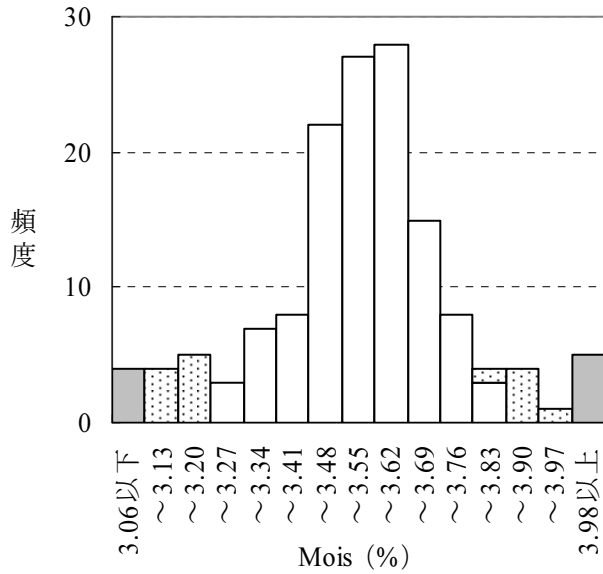


図3-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

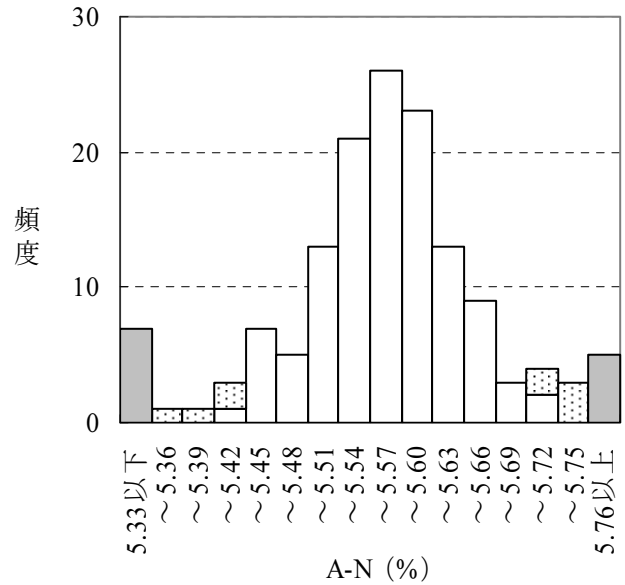


図3-2 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(3) 化成肥料中の硝酸性性窒素(N-N)

参加 123 試験室から報告があった硝酸性性窒素(N-N)の試験成績の度数分布を図 3-3 に示した. 平均値 3.58 % と Median 3.62 % はほぼ一致した. NIQR 0.11 % は, HSD 0.12 % はほぼ同等の値であり, こちらもほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 81 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 12 % であり, 化成肥料の分析項目の中で最も大きな割合であった.

還元鉄法(12 試験室)の試験成績, デバルダ合金法(84 試験室)及びフェノール硫酸法(26 試験室)による試験成績の Median は, 3.64 %, 3.60 % 及び 3.67 % とほぼ一致した. また, それらの NIQR は 0.07 %, 0.12 % 及び 0.09 % とほぼ変わらない値であった. その他, 1 試験室からサリチル酸硫酸分解法による試験成績の報告があり, 「満足」と評価される試験成績であった.

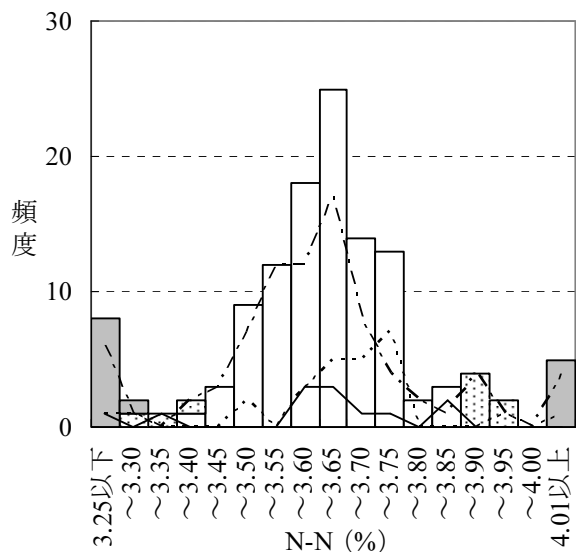


図3-3 化成肥料中のN-Nの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 デバルダ合金法
 フェノール硫酸法
 還元鉄法

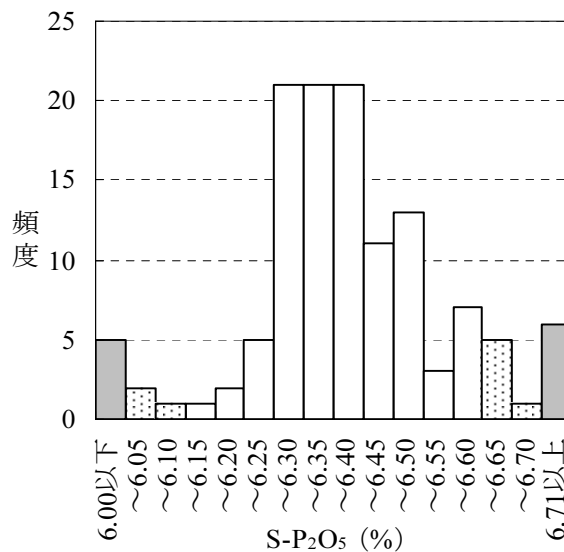


図3-4 化成肥料中のS-P₂O₅の試験成績

満足 疑わしい 不満足

(4) 化成肥料中の可溶性りん酸 (S-P₂O₅)

参加 125 試験室から報告があった可溶性りん酸 (S-P₂O₅) の試験成績の度数分布を図 3-4 に示した。平均値 6.39 % と Median 6.37 % はほぼ一致し、NIQR 0.12 % は、HSD 0.19 % より小さい値であり、2006 年度の NIQR 0.11 % とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84 %、「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % であり、高い値を報告した試験室が多かった。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キノリン重量法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。

(5) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

参加 144 試験室から報告があった水溶性りん酸 (W-P₂O₅) の試験成績の度数分布を図 3-5 に示した。平均値 4.56 % と Median 4.57 % はほぼ一致した。NIQR 0.08 % は、HSD 0.15 % より小さい値であり、2006 ~ 2008 年度の NIQR 0.12 ~ 0.24 % よりも小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

図 2-1 及び図 2-2 のとおり、化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅) の試験成績と可溶性りん酸 (S-P₂O₅) 及び水溶性加里 (W-K₂O) の試験成績の z スコアには相関は認められなかったことから、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りが無いことが示された。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キノリン重量法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。また、1 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、「不満足」と評価される試験成績(低い値)であった。

(6) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

参加 145 試験室から報告があった水溶性加里 (W-K₂O) の試験成績の度数分布を図 3-6 に示した。平均

値 8.35 % と Median 8.35 % は一致した. NIQR 0.13 % は, HSD 0.24 % より小さい値であり, 2006~2008 年度の NIQR 0.15~0.22 % とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 90 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 7 % であった.

図 2-2 に示すとおり, 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O) の試験成績と水溶性りん酸 (W-P₂O₅) の試験成績の z スコアに相関は認められず, 測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏る傾向はなかった.

また, フレーム光度法(炎光光度法: 54 試験室)の試験成績及び原子吸光法(78 試験室)による試験成績の Median は, 8.35 % 及び 8.36 % とほぼ一致した. また, それらの NIQR は 0.09 % 及び 0.13 % とほぼ変わらない値であった. 8 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 6 試験室は「満足」と評価される試験成績であり, 2 試験室は「不満足」と評価され, 高い値(1 試験室)及び低い値(1 試験室)であった. 5 試験室から肥料分析法 4.3.2 テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法による試験成績の報告があり, いずれも「満足」と評価される試験成績であった.

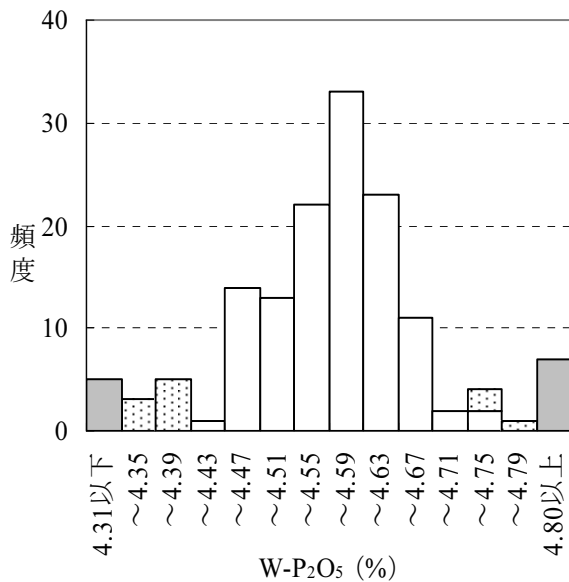


図3-5 化成肥料中のW-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

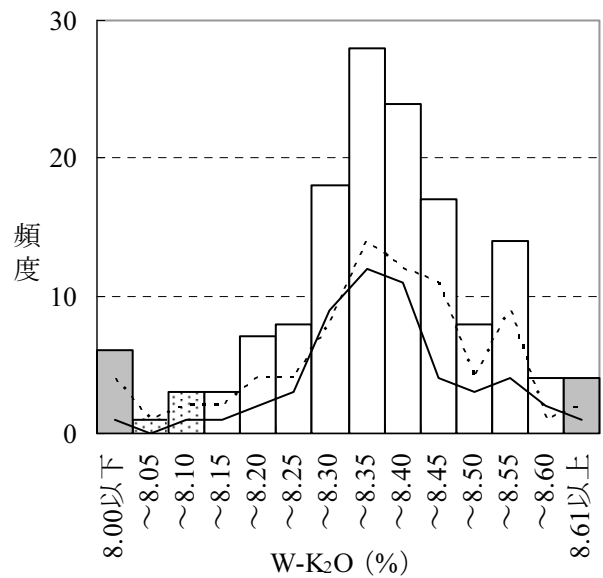


図3-6 化成肥料中のW-K₂Oの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい
■ 不満足
— 炎光光度法
- - - 原子吸光法

(7) 化成肥料中のく溶性マンガ (C-MnO)

参加 126 試験室から報告があったく溶性マンガ (C-MnO) の試験成績の度数分布を図 3-7 に示した. 平均値 0.530 % と Median 0.543 % はほぼ一致し, NIQR 0.020 % は, HSD 0.02 % と一致した. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 83 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % であり, 低い値を示す傾向がみられた.

図 2-3 に示すとおり, 化成肥料中のく溶性マンガ (C-MnO) - く溶性ほう素 (C-B₂O₃) の試験成績に相関は認められず, 同様の抽出方法における系統的な要因によって偏る傾向は見られなかった.

10 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 5 試験室は「満足」と評価される試験成績であり,

3 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

また、6 試験室から肥料分析法 4.7.2 過よ素酸カリウム法による試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

(8) 化成肥料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)

参加 120 試験室から報告があったく溶性ほう素(C-B₂O₃)の試験成績の度数分布を図 3-8 に示した。平均値 0.283 % と Median 0.281 % はほぼ一致し、NIQR 0.016 % は HSD 0.01 % と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % であり、高い値の報告を行った試験室がやや多かった。

9 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、5 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、高い値(1 試験室)及び低い値(1 試験室)であった。1 試験室から肥料分析法 4.8.2 クルクミン法による試験成績の報告があり、「不満足」と評価され、高い値であった。

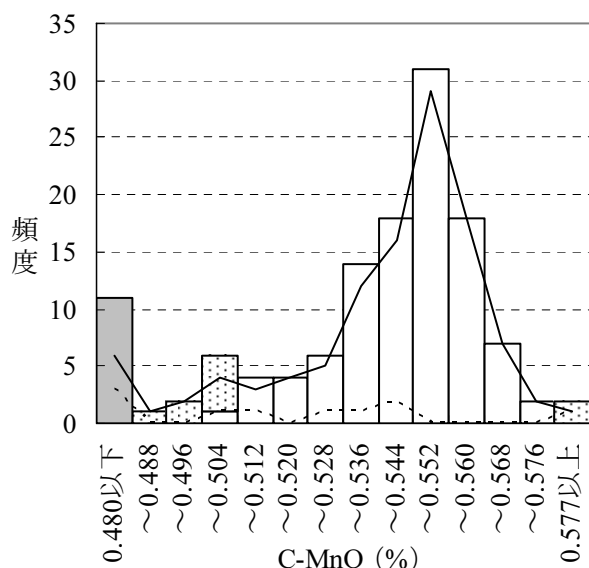


図3-7 化成肥料中のC-MnOの試験成績

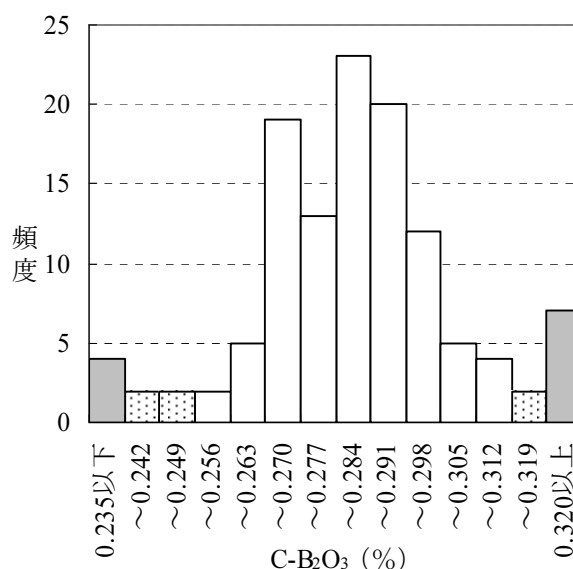


図3-8 化成肥料中のC-B₂O₃の試験成績

□ 満足
■ 不満足
----- ICP-AES法

□ 疑わしい
—— 原子吸光法

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 59 試験室から報告があったひ素全量(T-As)の試験成績の度数分布を図 3-9 に示した。平均値 4.22 mg/kg と Median 4.31 mg/kg はほぼ一致した。NIQR 0.60 mg/kg は HSD 0.55 mg/kg よりやや大きい値であった。RSD_{rob} 13.9 % は、2006～2008 年度の RSD_{rob} 9.8～10.1 % より大きな値となった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 93 % であり、その分布は概ね幅広になった。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法(吸光度法: 37 試験室)及び原子吸光法(18 試験室)による試験成績の Median は、4.27 mg/kg 及び 4.53 mg/kg であり、差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に 5 % の水準で有意な差は認められなかった。また、それらの NIQR は 0.60 mg/kg 及び 0.42 mg/kg とほぼ変わら

ない値であった。4 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。

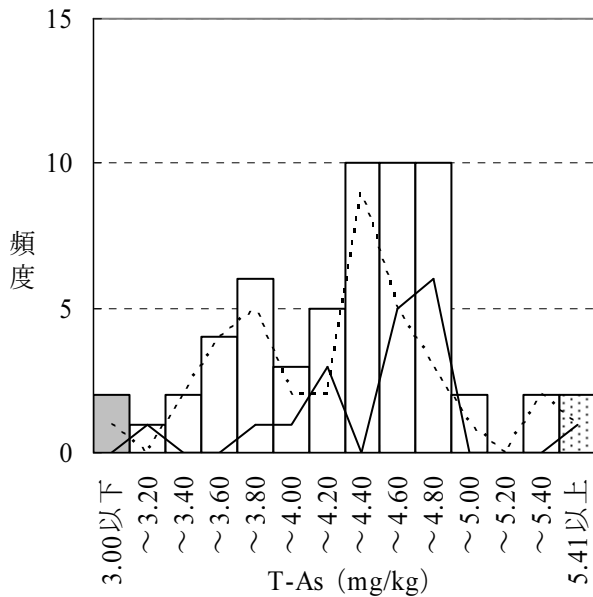


図3-9 化成肥料中のT-Asの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 原子吸光法
 吸光光度法

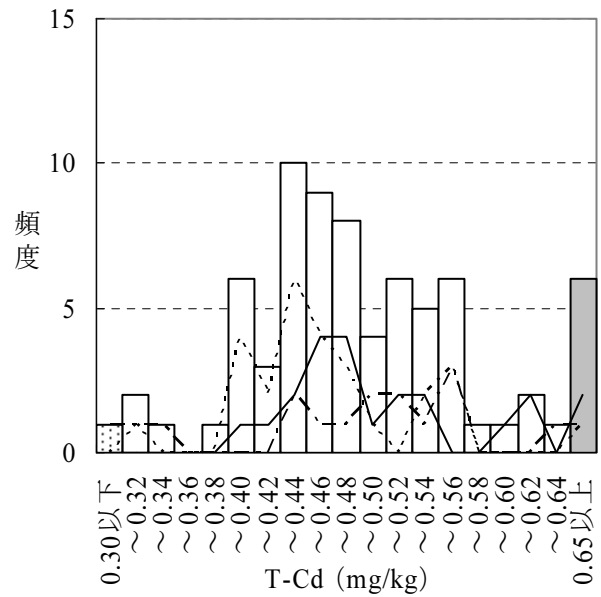


図3-10 化成肥料中のT-Cdの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 溶媒抽出
 連続スペクトル補正
 ゼーマン分裂補正

(10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 73 試験室から報告があったカドミウム全量(T-Cd)の試験成績の度数分布を図 3-10 に示した。平均値 0.51mg/kg と Median 0.47 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.08 mg/kg は HSD 0.08 mg/kg と一致した。また、「満足」と評価された試験室は全体の 91 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。また、「不満足」と評価される値はすべて高い値であった。

MIBK による溶媒抽出(22 試験室)、連続スペクトル補正方式(17 試験室)及びゼーマン分裂補正方式(27 試験室)による試験成績の Median は、0.48 mg/kg、0.50 mg/kg 及び 0.45 mg/kg とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.06 mg/kg、0.09mg/kg 及び 0.05 mg/kg とほぼ変わらない値であった。7 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、Median は、0.52 mg/kg、NIQR は 0.19 mg/kg となり、その内、5 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、高い値であった。

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 69 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績の度数分布を図 4-1 に示した。平均値 32.71 と Median 32.67 % はほぼ一致した。NIQR 0.62 % は、HSD 0.57 % より大きい値であり、2006 ~2008 年度の NIQR 0.49~0.87 % とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、習熟していない試験室の報告値は低い値と高い値が概ね均等に分布し、偏りはみられなかった。

ふっ化カリウム法(59 試験室)及び肥料分析法 4.4.2 過塩素酸法(7 試験室)による試験成績 Median は、32.67 % 及び 32.55 % とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.59 % 及び 0.83 % とほぼ変わらない値であった。

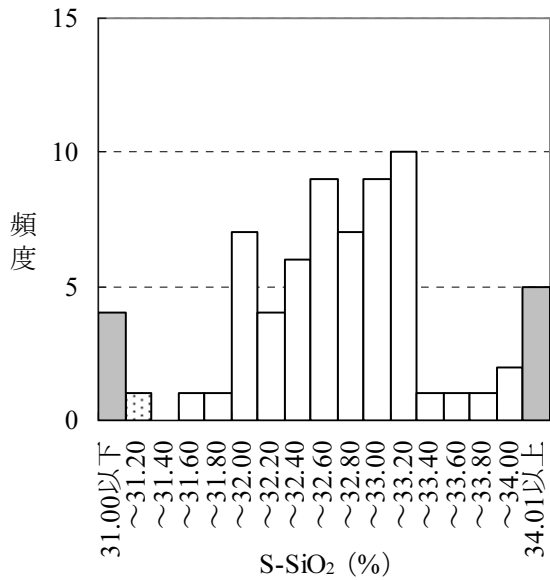


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO₂の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

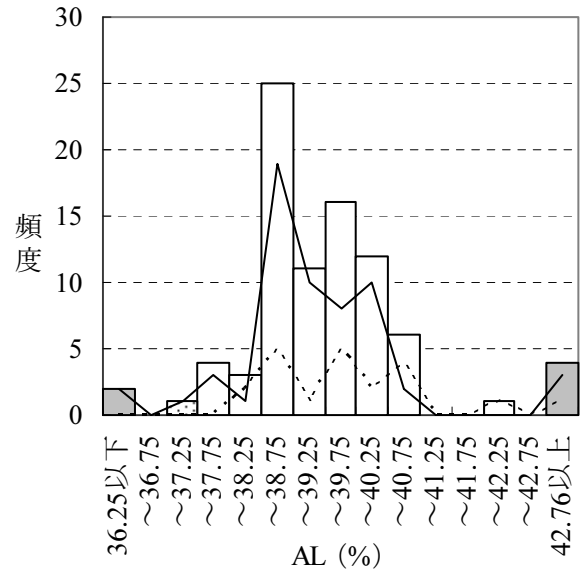


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

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

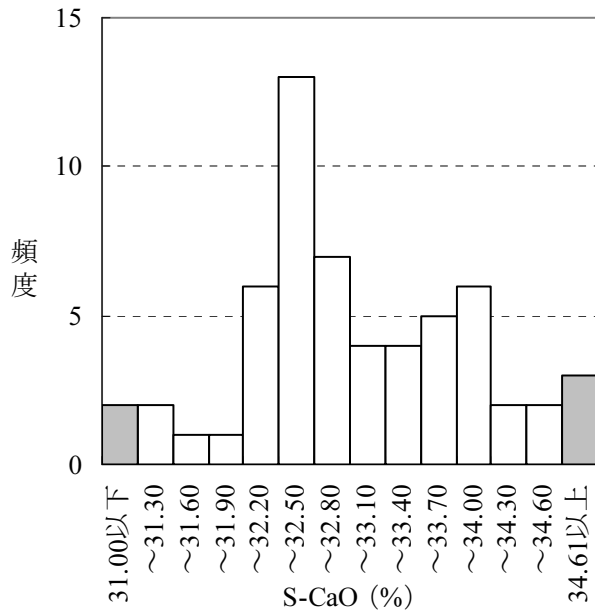


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

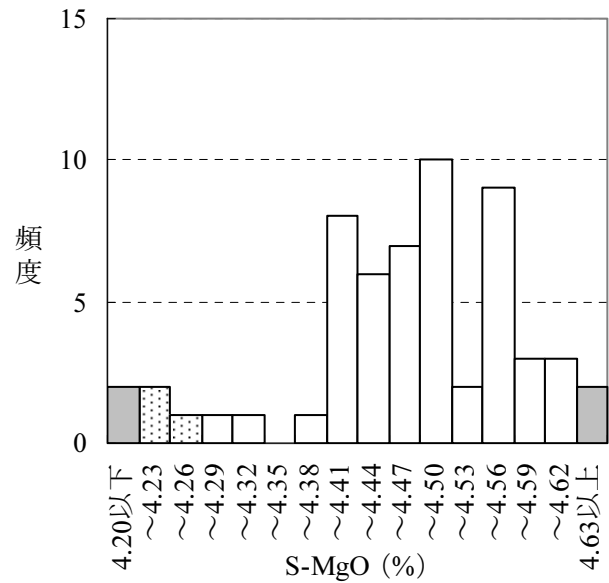


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 85 試験室から報告があったアルカリ分(AL)の試験成績の度数分布を図 4-2 に示した. 平均値 39.15 % と Median 39.03 % はほぼ一致した. NIQR 0.92 % は, HSD 0.62 % より大きい値であり, 2006~2008 年度の NIQR 0.64~0.76 % とほぼ同等の値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 92 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられた.

原子吸光法(59試験室)及びEDTA法(21試験室)による試験成績 Medianは, 38.82% 及び39.69% とほぼ一致した. また, それらのNIQRは0.90% 及び1.25% とほぼ変わらない値であった. 4試験室からICP発光法による試験成績の報告があり, いずれも「満足」と評価される試験成績であった. 1試験室から肥料分析法4.4.1塩酸法による試験成績の報告があり, 「満足」と評価される試験成績であった.

なお, 原子吸光法で測定を行いALの試験成績を報告した59試験室の内, 1試験室を除く58試験室から可溶性石灰(S-CaO)及び可溶性苦土(S-MgO)の試験成績の報告を受けた. それらの試験成績の度数分布を図4-3及び図4-4に示した. 可溶性石灰の平均値32.83%とMedian32.68%はほぼ一致し, NIQRは0.90%であった. また, 5試験室が「不満足」(|z|≥3)という評価であった. 一方, 可溶性苦土の平均値4.48%とMedian4.48%は一致し, NIQRは0.10%であった. また, 4試験室が「不満足」(|z|≥3)という評価であった.

図 2-4 のとおり, 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)ー可溶性苦土(S-MgO)の試験成績の z スコアには系統的な要因による弱い相関(r=0.387)が認められた. このことは, 抽出時における系統的な偏りと考えられるため, 抽出液の調製方法及び抽出条件等に留意する必要があると考えられる.

また, 図 2-5 のとおり, 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(S-MgO)ー可溶性苦土(C-MgO)の試験成績の z スコアには相関は認められなかったことから, 測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りがないことが示された.

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 87 試験室から報告があったく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 4-5 に示した. 平均値 2.47 % と Median 2.34 % は一致した. NIQR 0.20 % は, HSD 0.08 % より大きい値であり, 2006~2008 年度の NIQR 0.13~0.21 % とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 82 % であり, その分布は概ね左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられた. なお, 習熟していない試験室は高い値を示す傾向がみられた.

8 試験室から EDTA 法による試験成績の報告があり, 4 試験室は「満足」と評価される試験成績であり, 4 試験室は「不満足」と評価され, 高い値であった. また, 4 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 2 試験室は「満足」と評価される試験成績であり, 2 試験室は「不満足」と評価され, 高い値であった.

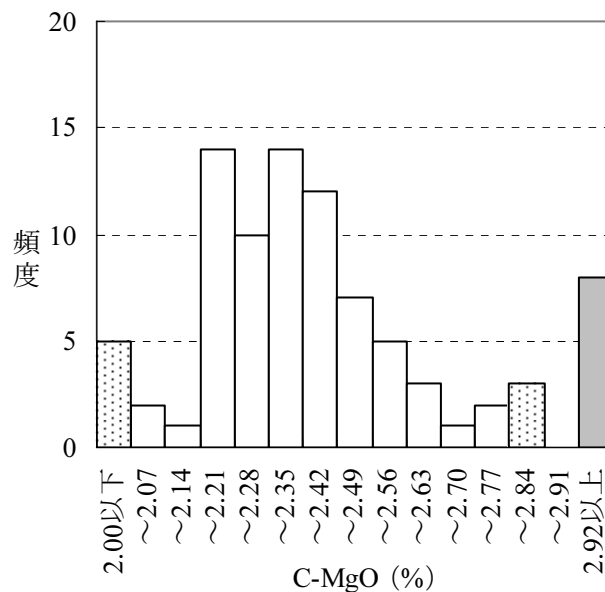


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgO
の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい □ 不満足

6. まとめ

化成肥料 10 成分について 153 試験室が, また, 鉍さいけい酸質肥料 3 成分について 89 試験室が外部精度管理のための共同試験に参加した. 各試験成績はロバスト法による z スコアを用いて評価した. 「満足」と評価された試験室の割合は 81~92 % であり, 「不満足」と評価された試験室の割合は 3~13 % であった. 「満足」と評価されたほとんどの試験成績は概ね左右対称の分布であった. 一方, 「不満足」と評価されるひとつの要因として, その試験室の中には該当する成分を日常の分析業務としていないことから, 試験者がその分析方法に熟練していないことがあげられた. ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は, 中央値 Median とほぼ一致していた. 更に, Median-NIQR をプロットしたところ, Horwitz 修正式の近傍に分布していた.

また, 複数の試験法による報告(10 試験室以上)があった成分の試験成績について, 方法間の平均値の差の検定を実施したところ, 解析した全ての成分で方法間に有意な差は認められなかった. く溶性マンガ(C-MnO)を除く, 水溶性りん酸(W-P₂O₅), 水溶性加里(W-K₂O), く溶性ほう素(C-B₂O₃), ひ素全量

(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 可溶性けい酸(S-SiO₂), アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)において ICP 発光法による試験成績が報告されたが, いずれも 10 試験室未満であったので方法間の比較の解析は行わなかった.

7. 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, コーペケミカル株式会社八戸工場及び日本電工株式会社日高工場の関係者各位に深く感謝致します.

文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) 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」)
- 3) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部:技能試験の開発及び運営」)
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 7) Thompson, M.: Recent Trend in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **124**, 385~386 (2000)
- 8) Horwitz, W., Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2009

Toshiharu YAGI¹, Yuko SHIRASAWA², Mariko AIZAWA³, Akira SHIMIZU⁴,
Tomoe INOUE⁵, Keiji YAGI⁶, Yuji SHIRAI¹ and Masashi UWASAWA⁷

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
(Now) Food Labeling Monitoring Department

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 2009, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Moisture, ammonium nitrogen (A-N), nitrate-nitrogen (N-N), acid-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slug fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 153 participants which received a compound fertilizer sample, 59~145 results were returned for each element. From the 89 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 69~87 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 81~93 % and the results from the satisfactory participants were normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed. The median-NIQR plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for citric acid-soluble magnesium. Where more than ten results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, moisture, major components, harmful element, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, *z* score

(Research Report of Fertilizer, 3, 73~94, 2010)