

16 りん酸試験法の性能調査

— バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —

須永善行¹, 杉村靖¹, 吉田一郎², 小西範英¹

キーワード クライテリア・アプローチ, りん酸, バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 肥料等試験法

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 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)¹⁾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. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. 一方, 品質の評価に用いる分析法を規格, 公定法等で指定するのではなく, 一定の規準 (criteria) を満たす分析法ならば, 適用可能としている. この考え方はクライテリア・アプローチ (Criteria Approach) と呼ばれており, 化学物質を客観的に測定する分析法の評価に適用できることがコーデックス委員会において合意されている. 食品を対象としているコーデックス分析法の性能規準に関する数値設定のためのガイドライン²⁾には適用範囲, 真度, 精度, 定量下限等が設定されている.

しかしながら, 肥料の試験法に要求される性能規準は, 食品とは異なるため, 新たに設定する必要がある. 近年, 新たに開発された方法についてはこれらの性能を調査して肥料等試験法³⁾に順次収載している. ただし, 肥料分析法 (1992 年版)⁴⁾の記載様式を書き替えた試験法には定量下限等が記載されていないため, それらの性能を調査する必要がある. このことから, 筆者らは肥料等試験法に収載されている試験法のうち, 主要な成分のりん酸 (P_2O_5) として規定^{5, 6)}されているりん酸全量 (T- P_2O_5), く溶性りん酸 (C- P_2O_5) 及び水溶性りん酸 (W- P_2O_5) の試験法であるバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の真度, 定量下限等の性能を調査したので報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

流通している肥料原料の中にはりん酸が含まれているおそれがあることから, 試料の調製にあたっては表 1 のとおり出来る限り各肥料原料の主成分に対応する JIS 規格に規定されている試薬特級を用いた. これらの試薬は, 混合前に粉砕機を用いて粉砕した. また, りん酸全量及びく溶性りん酸のりん酸源であるりん酸二水素カルシウム一水和物については, 結晶が湿潤で粉砕が行えなかったことから, 65 °C で一晚乾燥した後に粉砕機を用いて粉砕した. 配合設計の作成に当たっては, りん酸二水素カルシウム及びりん酸二水素カリウムの純度を 99 % と仮定してりん酸の量が 20 %, 15 %, 10 %, 5 %, 1 %, 0.2 % 及び 0.02 % となるように表 2-1 から表 2-3 のとおり各試薬の量を決定し, これらの表に基づき粉砕した試薬を混合し, りん酸として約 0.2 % ~ 20 % 含有する試料を調製した. さらに, 試薬を水に溶かしてりん酸として約 0.02 % 含有する試料を調製した.

なお, 分析の結果, TP 20 % 及び CP 20 % の試料において混合操作に起因すると思われるバラツキが認められたこと, TP 0.02 % の試料の平均値が理論値と比較して高かったこと及び 65 °C で乾燥したりん酸二水素カル

¹ 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

² 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 (現) 名古屋センター

シウムの純度試験の結果が低かったことから、りん酸二水素カルシウム一水和物を 105 °C で一晩乾燥した後に粉砕機を用いて粉砕したものをを用いてこれらの試料の再分析を行った。

2) 装置及び器具

- (1) 分光光度計: 島津製作所 紫外可視分光光度計 UV-1800
- (2) 分解フラスコ: ケルダールフラスコ
- (3) ホットプレート: 松村電熱機器製作所 電熱器
- (4) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機: ADVANTEC 東洋 恒温回転振とう機 THM062FA

表1 試料の調製に使用した試薬

使用する試薬		対応する原材料名	
名称	規格	名称又は種類名(材料)	慣用名
尿素	JIS K8731 特級	尿素	尿素
硫酸アンモニウム	JIS K8960 特級	硫酸アンモニウム	硫安
塩化アンモニウム	JIS K8116 特級	塩化アンモニウム	塩安
りん酸二水素カルシウム一水和物	特級	重過りん酸石灰	重過石
りん酸二水素カリウム	JIS K9007 特級		
硫酸カリウム	JIS K8962 特級	硫酸加里	硫加
塩化カリウム	JIS K8121 特級	塩化加里	塩加
D(+)-グルコース	JIS K8824 特級	グルコース	
硫酸カルシウム二水和物	JIS K8963 特級	組成均一化促進材	石膏

表2-1 試験に用いた試料の配合割合(りん酸全量)

(質量分率:%)

使用する試薬	真度評価用試料					定量下限確認用試料	
	TP 20 %	TP 15 %	TP 10 %	TP 5 %	TP 1 %	TP 0.2 %	TP 0.02 %
尿素	25.0000		20.0000				
硫酸アンモニウム				25.0000	6.0000		
塩化アンモニウム		20.0000	30.0000			25.0000	10.0000
りん酸二水素カルシウム	35.8764	26.9073	17.9382	8.9691	1.7938	0.3588	0.0359
硫酸カリウム				10.0000	3.0000		
塩化カリウム		20.0000	10.0000			10.0000	4.0000
D (+) -グルコース	39.1236	33.0927	22.0618	56.0309	89.2062	64.6412	5.0000
水							80.9641
P ₂ O ₅ 含有量	20	15	10	5	1	0.2	0.02

表2-2 試験に用いた試料の配合割合(く溶性りん酸)

(質量分率:%)

使用する試薬	真度評価用試料					定量下限確認用試料	
	CP 20 %	CP 15 %	CP 10 %	CP 5 %	CP 1 %	CP 0.2 %	CP 0.02 %
硫酸アンモニウム	10.0000		40.0000		6.0000	70.0000	10.0000
塩化アンモニウム		30.0000		25.0000			
りん酸二水素カルシウム	35.8764	26.9073	17.9382	8.9691	1.7938	0.3588	0.0359
硫酸カリウム	10.0000		20.0000		2.0000	15.0000	
塩化カリウム		10.0000		10.0000		10.0000	4.0000
硫酸カルシウム二水和物	44.1236	33.0927	22.0618	56.0309	90.2062	4.6412	0.0000
水							85.9641
P ₂ O ₅ 含有量	20	15	10	5	1	0.2	0.02

表2-3 試験に用いた試料の配合割合(水溶性りん酸)

(質量分率:%)

使用する試薬	真度評価用試料					定量下限確認用試料	
	WP 20 %	WP 15 %	WP 10 %	WP 5 %	WP 1 %	WP 0.2 %	WP 0.02 %
硫酸アンモニウム	50.0000			35.0000	5.0000		15.0000
塩化アンモニウム		50.0000	40.0000			30.0000	
りん酸二水素カリウム	38.7383	29.0537	19.3691	9.6846	1.9369	0.3874	0.0387
硫酸カリウム	10.0000			4.0000	1.0000		5.0000
塩化カリウム		10.0000	10.0000			10.0000	
硫酸カルシウム二水和物	1.2617	10.9463	30.6309	51.3154	92.0631	59.6126	
水							79.9613
P ₂ O ₅ 含有量	20	15	10	5	1	0.2	0.02

3) 試薬の調製

(1) 水: 水精製装置 (ADVANTEC RDF240NA) を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

(2) りん酸標準液 (P₂O₅ 10 mg/mL): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 ± 2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1,000 mL に移し入れ、硝酸 2 mL ~ 3 mL を加え、標線まで水を加えた。

(3) りん酸標準液 (P₂O₅ 0.5 mg/mL): りん酸標準液 (P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1,000 mL にとり、硝酸 2 mL ~ 3 mL を加え、標線まで水を加えた。

(4) 発色試薬溶液 a: JIS K 8747 に規定するバナジン (V) 酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1,000 mL とした。

(5) 発色試薬溶液 b: JIS K 8747 に規定するバナジン (V) 酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1,000 mL とした。

(6) くえん酸溶液 (20 mg/mL): JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1,000 mL とした。

(7) その他の試薬: 肥料等試験法³⁾に従った。

4) 試験成分及び試験方法

りん酸全量、く溶性りん酸及び水溶性りん酸の抽出及び測定は表3のとおり肥料等試験法³⁾の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験法のフローシート(図1~3)を示した。

表3 試験成分及び試験方法

試験成分	肥料等試験法の項目	試料溶液の調製方法
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	(4.1.1) ケルダール分解
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	(4.1) くえん酸溶液(20 mg/mL)回転振とう(30℃)
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法	(4.1) 水回転振とう

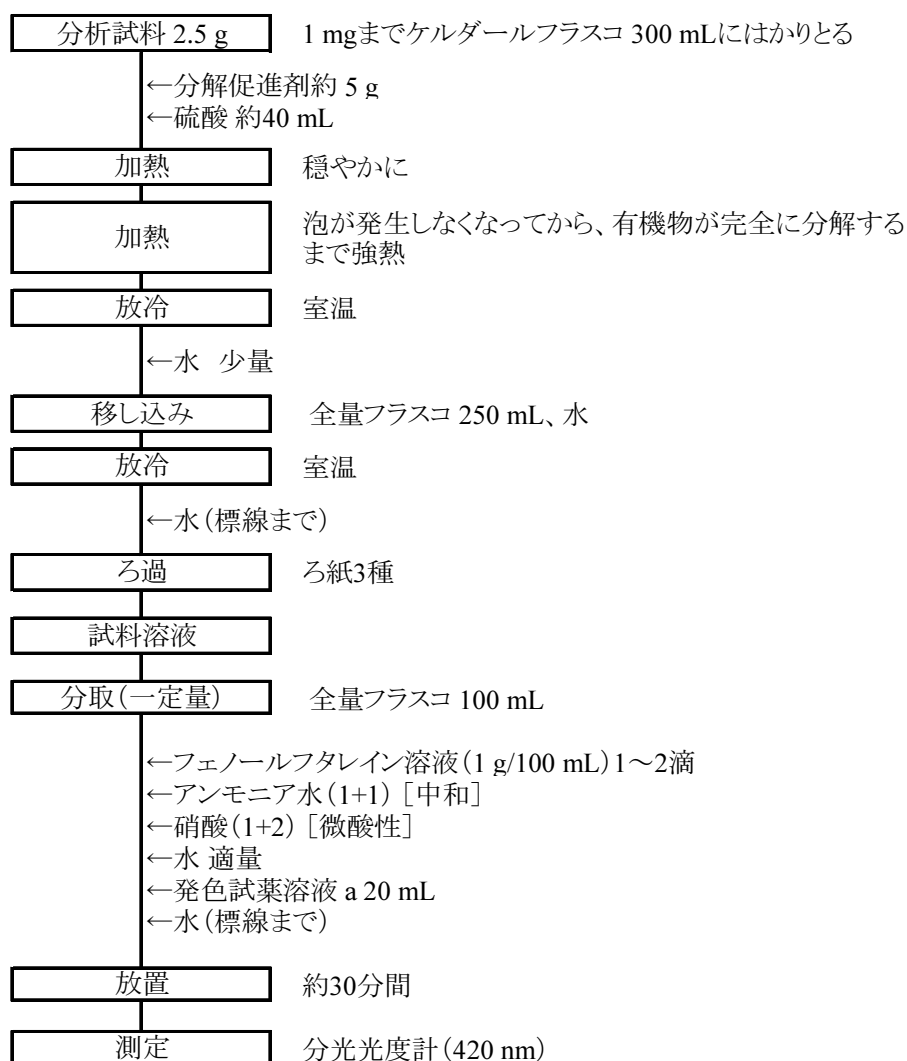


図1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート

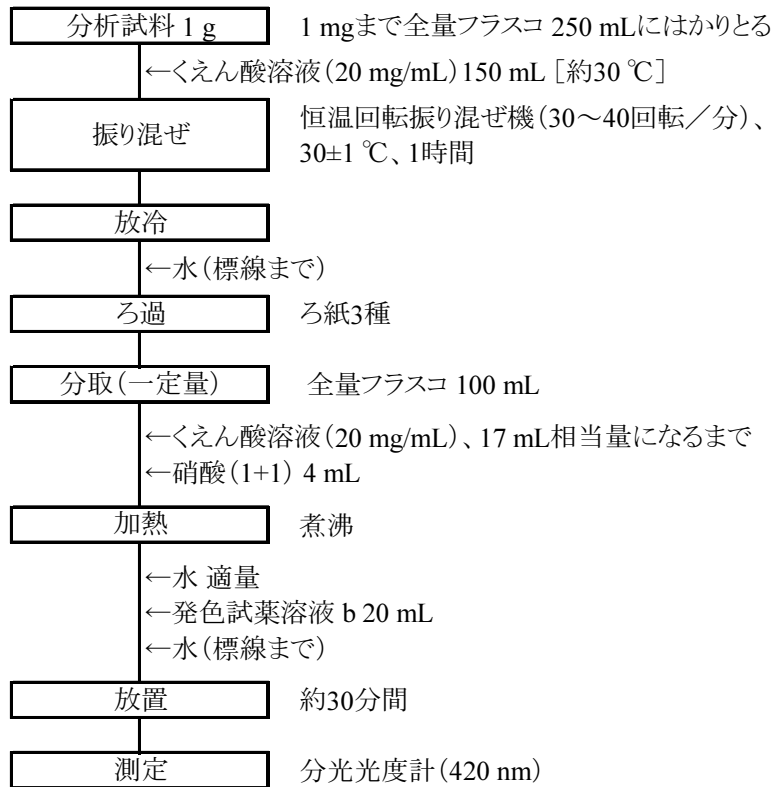


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

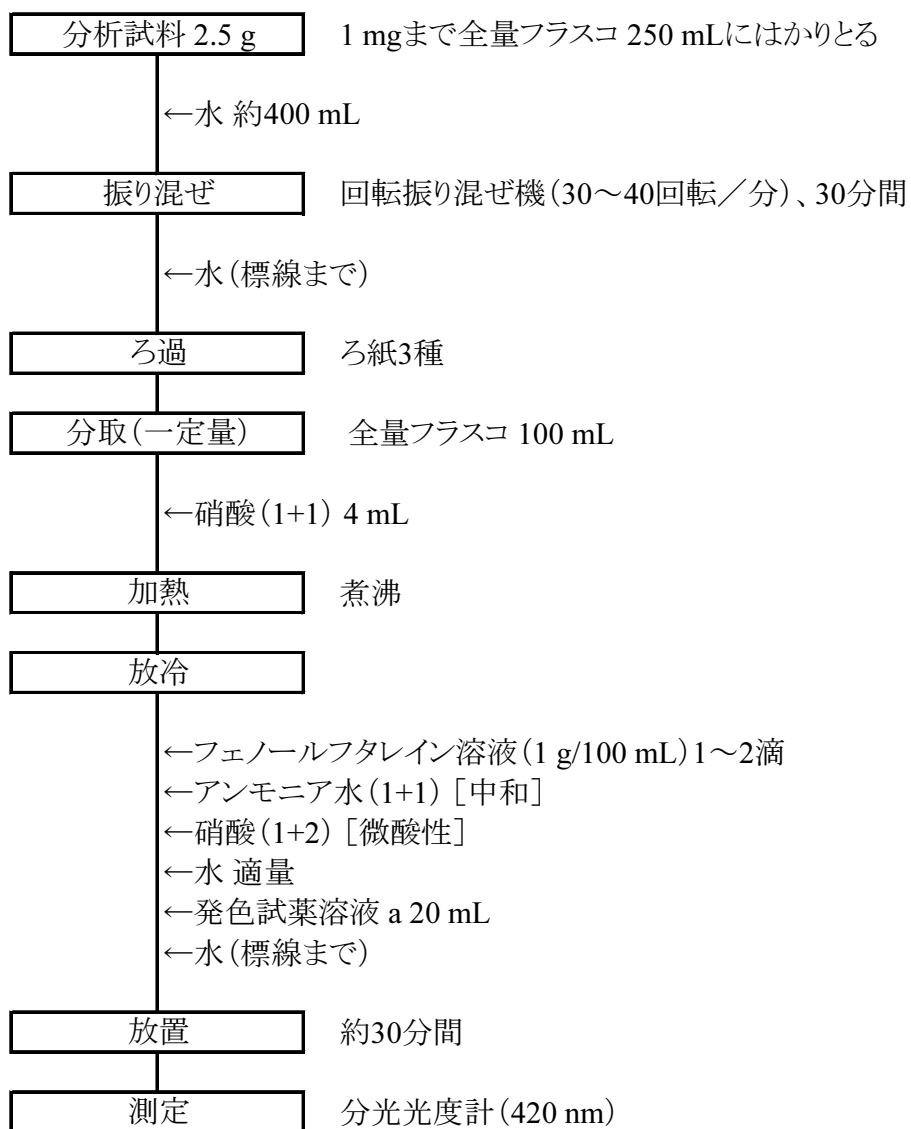


図3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 試料の調製に用いたりん酸二水素カルシウム及びりん酸二水素カリウム中のりん酸の含有量

試料の調製に用いたりん酸二水素カルシウム及びりん酸二水素カリウム中のりん酸の含有量を肥料等試験法(りん酸全量及び水溶性りん酸)により3点併行で測定した結果を表4に示した。平均値より算出した純度は96.7%, 93.6%, 100.2%及び100.3%であり, その相対標準偏差は0.12%~0.32%と小さかったことから, これらの値を用いて試料に含まれるりん酸の理論値の算出を行った。

表4 試料の調製に用いたりん酸二水素カルシウム又はりん酸二水素カリウム中のりん酸の測定値

試料	理論値 ¹⁾ (%) ⁴⁾	平均値 ²⁾ (%) ⁴⁾	標準偏差 (%) ⁴⁾	純度 ³⁾ (%) ⁴⁾	相対標準偏差 (%)
りん酸二水素カルシウム一水和物	56.31	54.45	0.06	96.7	0.12
りん酸二水素カルシウム(無水)	60.65	56.79	0.09	93.6	0.16
りん酸二水素カルシウム(無水 再分析)	60.65	60.77	0.19	100.2	0.32
りん酸二水素カリウム	52.15	52.31	0.01	100.3	0.02

1) りん酸二水素カルシウム又はりん酸二水素カリウム中のりん酸(P₂O₅)理論値

2) りん酸全量(T-P₂O₅)又は水溶性りん酸(W-P₂O₅)の3点併行試験の平均値

3) (平均値/理論値)×100

4) 質量分率

2) 真度評価結果

肥料取締法⁷⁾においては、保証成分量(含有を保証する主成分の最小量)又は主要な成分の含有量を生産業者保証票又は輸入業者保証票(以下「保証票」という。)に記載することを普通肥料の生産業者又は輸入業者に義務づけている。また、同法においては、主要な成分の含有量を表示に記載することをたい肥等の生産業者又は輸入業者に義務付けている。さらに、特殊肥料の品質表示基準⁸⁾においては、表示値に対する許容誤差(表示値が3%以上の場合は表示値の±10%、表示値が3%未満の場合は±0.3%)を定めている。保証成分量又は主要な成分の含有量の評価を行うためには、含有する成分について正確な値を測定する必要がある。

そこで、表3に記載した試験法の真度を確認するため、真度評価用試料を用いて3点併行でりん酸全量、く溶性りん酸及び水溶性りん酸の試験を実施し、その成績を表5に示した。TP 20%及びCP 20%の試料に係る理論値はりん酸二水素カルシウム(無水 再分析)の純度試験の結果を、その他のりん酸全量及びく溶性りん酸の試料に係る理論値はりん酸二水素カルシウム(無水)の純度試験の結果を、水溶性りん酸の試料に係る理論値はりん酸二水素カリウムの純度試験の結果を用いてそれぞれ計算した。

各試料に含まれるりん酸の理論値と測定値の差及びその理論値に対する割合について算出したところ、りん酸含有量の少ない試料(1%及び5%)で質量分率-0.01%~0.19%及び-1.0%~5.7%であり、りん酸含有量の多い試料(10%、15%及び20%)では質量分率-0.75%~0.43%及び-3.4%~3.4%であった。このことから、表3に記載した試験法は、普通肥料のりん酸の保証成分量又は主要な成分の含有量の評価を得るに十分な正確さを有していることが確認された。

また、りん酸全量の理論値と測定値の差及び回収率について算出したところ、TP 20%、TP 15%、TP 10%、TP 5%及びTP 1%の回収率は99.4%~105.7%であり、TP 1%の理論値と測定値との差は、0.06%であった。このことから、表3に記載した試験法は、たい肥等のりん酸全量の表示値の評価を得るに十分な正確さを有していることが確認された。

なお、AOAC⁹⁾における濃度レベルにおける回収率の許容範囲は質量分率100%で98%~101%、質量分率10%で95%~102%及び質量分率1%で92%~105%であり、TP 1%を除き、りん酸全量(T-P₂O₅)のいずれの回収率もこれらの許容範囲内であった。

表5 試料中のりん酸(P₂O₅)の試験成績

(質量分率:%)

試験成分	試料	理論値	測定値	理論値との差	差の割合	回収率	標準偏差	相対標準偏差
		A ¹⁾ (%) ²⁾	B ³⁾ (%) ²⁾	C ⁴⁾ (%) ²⁾	D ⁵⁾ (%)	E ⁶⁾ (%)	F ⁷⁾ (%) ²⁾	G ⁸⁾ (%)
T- P ₂ O ₅	TP 20 %	21.80	21.83	0.03	0.1	100.1	0.02	0.1
	TP 15 %	15.28	15.32	0.04	0.2	100.2	0.02	0.1
	TP 10 %	10.19	10.13	-0.06	-0.6	99.4	0.06	0.5
	TP 5 %	5.09	5.15	0.05	1.0	101.0	0.04	0.8
	TP 1 %	1.02	1.08	0.06	5.7	105.7	0.02	1.4
C- P ₂ O ₅	CP 20 %	21.80	21.05	-0.75	-3.4	96.6	0.08	0.4
	CP 15 %	15.28	15.71	0.43	2.8	102.8	0.09	0.6
	CP 10 %	10.19	10.54	0.35	3.4	103.4	0.11	1.0
	CP 5 %	5.09	5.29	0.19	3.8	103.8	0.08	1.5
	CP 1 %	1.02	1.04	0.02	2.0	102.0	0.01	0.7
W- P ₂ O ₅	WP 20 %	20.26	20.50	0.23	1.2	101.2	0.04	0.2
	WP 15 %	15.20	15.32	0.12	0.8	100.8	0.12	0.8
	WP 10 %	10.13	10.18	0.05	0.5	100.5	0.11	1.1
	WP 5 %	5.07	5.15	0.09	1.7	101.7	0.05	1.0
	WP 1 %	1.01	1.00	-0.01	-1.0	99.0	0.01	1.2

1) 試料中のりん酸(P₂O₅)の含有量(理論値)

2) 質量分率

3) 3点併行試験の平均値

4) C=B-A

5) D=(C/A)×100

6) E=(B/A)×100

7) 3点併行試験の標準偏差

8) G=(F/B)×100

3) 検出下限及び定量下限

普通肥料の公定規格¹¹⁾においては、普通肥料(汚泥肥料等及び家庭園芸用複合肥料を除く。以下同じ。)の含有すべき主成分の最小量はりん酸として質量分率 1.0 %と、家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分の最小量はりん酸として質量分率 0.1 %と、肥料取締法施行規則¹²⁾においては、指定配合肥料(家庭園芸用肥料を除く。)の保証成分量の最小値はりん酸として質量分率 1.0 %と、指定配合肥料(家庭園芸用肥料に限る。)の保証成分量の最小値はりん酸として質量分率 0.1 %とそれぞれ規定されている。また、下水汚泥肥料等の主要な成分の指定¹³⁾及び特殊肥料の品質表示基準⁸⁾においては、りん酸全量の含有量が質量分率 0.5 %未満の場合は「0.5 %未満」と記載することができると規定されている。さらに、りん酸の保証成分量が質量分率 0.1 %～0.5 %として登録されている家庭園芸用複合肥料の多くが液状肥料である。

そこで、表3に記載した試験法の定量範囲を確認するため、定量下限確認用試料を用いて7点併行でりん酸全量、く溶性りん酸及び水溶性りん酸の試験を実施し、その成績を表6に示した。なお、定量下限は(標準偏差)×10式、また、検出下限は(標準偏差)×2×t(n-1,0.05)式を用いて算出した¹⁰⁾。CP 0.02 %の試料に係る理論値はりん酸二水素カルシウム一水和物の純度試験の結果を、TP 0.02 %の試料に係る理論値はりん酸二水素カル

シウム(無水 再分析)の純度試験の結果を, TP 0.2 %及び CP 0.2 %の試料に係る理論値はりん酸二水素カルシウム(無水)の純度試験の結果を, WP 0.2 %及び WP 0.02 %の試料に係る理論値はりん酸二水素カリウムの純度試験の結果を用いてそれぞれ計算した。

TP 0.2 %, CP 0.2 %及び WP 0.2 %の推定定量下限値は質量分率 0.03 %~0.04 %, 推定検出下限値は質量分率 0.01 %~0.02 %であることから, 表 3 に記載した試験法は, 公定規格における普通肥料, 指定配合肥料(家庭園芸用肥料を除く.), 汚泥肥料等及びたい肥等のりん酸の含有量の評価を得るに十分な定量範囲を有していることが確認された。

また, TP 0.02 %, CP 0.02 %及び WP 0.02 %の推定定量下限値は質量分率 0.004 %~0.012 %, 推定検出下限値は質量分率 0.001 %~0.004 %であることから, 表 3 に記載した試験法は, 家庭園芸用複合肥料及び指定配合肥料(家庭園芸用肥料に限る.) のりん酸の含有量の評価を得るに十分な定量範囲を有していることが確認された。

表6 定量下限確認試験の成績 (質量分率:%)

試験成分	試料	理論値 ¹⁾	平均値 ²⁾	標準偏差	推定定量下限値 ³⁾	推定検出下限値 ⁴⁾
T- P ₂ O ₅	TP 0.2 %	0.204	0.215	0.004	0.04	0.02
C- P ₂ O ₅	CP 0.2 %	0.204	0.204	0.003	0.03	0.01
W- P ₂ O ₅	WP 0.2 %	0.203	0.208	0.003	0.03	0.01
T- P ₂ O ₅	TP 0.02 %	0.0218	0.0314	0.0011	0.011	0.004
C- P ₂ O ₅	CP 0.02 %	0.0195	0.0190	0.0012	0.012	0.004
W- P ₂ O ₅	WP 0.02 %	0.0203	0.0209	0.0004	0.004	0.001

1) 試料中のりん酸(P₂O₅)の含有量(理論値)

2) 7点併行試験の平均値

3) 標準偏差×10

4) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4) 室間再現精度

クライテリア・アプローチにおける性能規準では室間再現精度が要求されるが, 試験法の妥当性確認のための共同試験の実施には大きな労力がかかる。このことから, 該当する試験法で実施された既報の外部精度管理試験¹⁴⁾及び認証標準物質の値付けのための共同試験¹⁵⁾の成績^{16~21)}を適用することとし, それらの成績を表 7 及び表 8 に示した。なお, 外部精度管理試験では, ロバスト法を用いて報告値の中央値及び標準化された四分位範囲(NIQR)が算出されている。中央値及び NIQR は正規分布において平均値及び標準偏差に一致する。

く溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性りん酸(W-P₂O₅)の中央値又は平均値が質量分率 4.57 %~15.82 %の範囲でその標準化された四分位範囲又は室間再現標準偏差は質量分率 0.07 %~0.52 %, その相対標準偏差は 0.8 %~4.5 %であった。また, く溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の HorRat 値は 0.28~1.63 であった。

なお, AOAC(OMA)⁹⁾における濃度レベルにおける室間再現精度の目安は質量分率 100 %で 2 %, 質量分率 10 %で 3 %, 質量分率 1 %で 4 %及び質量分率 0.1 %で 6 %であり, く溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性りん酸(W-P₂O₅)の室間再現標準偏差はこれらの目安をほぼ下回った。

表7 外部精度管理試験成績

試験成分	試料の種類	試験年度	試験室数	中央値 A ¹⁾ (%) ²⁾	NIQR B ³⁾ (%) ²⁾	RSD _R C ⁴⁾ (%)	SD(P) D ⁵⁾ (%)	HorRat値 E ⁶⁾
C-P ₂ O ₅	高度化成肥料	2008	144	15.82	0.13	0.8	0.40	0.32
	高度化成肥料	2010	140	14.59	0.18	1.2	0.38	0.47
W-P ₂ O ₅	高度化成肥料	2008	146	9.16	0.24	2.7	0.26	0.93
	普通化成肥料	2009	142	4.57	0.08	1.7	0.15	0.55
	高度化成肥料	2010	143	11.56	0.52	4.5	0.32	1.63
	高度化成肥料	2011	132	14.51	0.19	1.3	0.39	0.50

- 1) ロバスト法により求めた中央値(正規分布において平均値と一致する)
- 2) 質量分率
- 3) ロバスト法により求めた標準化された四分位範囲(正規分布において標準偏差と一致する)
- 4) 室間再現相対標準偏差 $C = (B/A) \times 100$
- 5) Horwitz修正式から算出された室間再現標準偏差
- 6) HorRat値 $E = C/D$

表8 肥料認証標準物質の値付けのための共同試験成績

試験成分	試料の種類	試験年度	試験室数	平均値 A ¹⁾ (%) ²⁾	SD _R B ³⁾ (%) ²⁾	RSD _R C ⁴⁾ (%)	SD(P) D ⁵⁾ (%)	HorRat値 E ⁶⁾
C-P ₂ O ₅	高度化成肥料	2008	13	10.15	0.08	0.8	0.29	0.28
	高度化成肥料	2010	11	10.05	0.13	1.3	0.28	0.46
W-P ₂ O ₅	普通化成肥料	2008	15	6.96	0.11	1.6	0.21	0.53
	普通化成肥料	2010	9	7.00	0.07	1.0	0.21	0.32

- 1) 認証値
- 2) 質量分率
- 3) 室間再現標準偏差
- 4) 室間再現相対標準偏差 $C = (B/A) \times 100$
- 5) Horwitz修正式から算出された室間再現標準偏差
- 6) HorRat値 $E = C/D$

4. まとめ

りん酸全量, く溶性りん酸及び水溶性りん酸について, バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の真度, 定量・検出下限及び室間再現精度を調査したところ, 次の結果を得た.

(1) りん酸として質量分率約 1 %~20 %含有する試料についてそれぞれの試験方法で測定したところ, 理論値と測定値との差は試料(1 %及び 5 %)で質量分率-0.01 %~0.19 %であり, りん酸含有量の多い試料(10 %, 15 %及び 20 %)では質量分率-0.75 %~0.43 %であった. また, 理論値に対する回収率は 96.6 %~105.7 %であった.

(2) 粉状試料(P₂O₅ 0.2 %)及び液状試料(P₂O₅ 0.02 %)を用いて定量下限及び検出下限を確認したところ, 前者の試料で質量分率 0.03 %~0.04 %及び質量分率 0.01 %~0.02 %, 後者の試料で質量分率 0.004 %~0.012 %及び質量分率 0.001 %~0.004 %程度と推定された.

(3) 外部精度管理試験及び肥料認証標準物質の値付けのための共同試験より室間再現精度を調査したところ, く溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性りん酸(W-P₂O₅)は, 中央値又は平均値が質量分率 4.57 %~15.82 %

の範囲でその標準化された四分位範囲又は室間再現標準偏差は質量分率 0.07 %～0.52 %，その相対標準偏差は 0.8 %～4.5 %であった。

(1)～(3)の成績は、肥料等試験法に記載された試験法が主要な成分としてのりん酸の含有量を評価することができる性能を有しているとしており、クライテリア・アプローチにおける試験法の性能規準の資料に適用できると考えられた。

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) Codex Alimentarius Commission: “PROCEDURAL MANUAL, Twentieth edition, (2011)
<ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_20e.pdf>
- 3) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法 (2012)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 4) 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)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 5) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 18 年 3 月 23 日, 政令第 51 号 (2006)
- 6) 農林水産省告示: 肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号 (1999)
- 7) 肥料取締法: 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号 (2011)
- 8) 農林水産省告示: 特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号, 最終改正平成 17 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 364 号 (2005)
- 9) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2002)
- 10) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)
<www.codexalimentarius.net/download/standards/11357/cxg_072e.pdf>
- 11) 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, 最終改正平成 22 年 4 月 9 日, 農林省告示第 589 号 (2010)
- 12) 農林水産省令: 肥料取締法施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林水産省令第 64 号, 最終改正平成 20 年 2 月 29 日, 農林水産省令第 11 号 (2008)
- 13) 農林水産省告示: 肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正平成 13 年 3 月 15 日, 農林水産省告示第 337 号 (2001)
- 14) 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」)
- 15) 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」)

- 16) 高橋雄一, 白澤優子, 井塚進次郎, 清水 昭, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 上沢正志:2008 年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた肥料の共同試験成績の解析, 肥料研究報告, **2**, 97~115 (2009)
- 17) 高橋雄一, 廣井利明, 秋元里乃, 添田英雄, 高橋佐貴子, 相澤真理子, 加藤公栄, 義本将之, 白澤優子, 白井裕治, 柴田政人:2008 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **2**, 116~129 (2009)
- 18) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 井上智江, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志: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, 肥料研究報告, **3**, 73~94 (2010)
- 19) 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 関根優子, 及川裕美, 添田英雄, 白井裕治, 柴田政人:2009 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **3**, 95~106 (2010)
- 20) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2010 年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた肥料の共同試験成績の解析, 肥料研究報告, **4**, 85~106 (2011)
- 21) 高橋佐貴子, 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 山西正将, 秋元里乃, 白井裕治, 柴田政人:2010 年度 肥料認証標準物質の開発, 肥料研究報告, **4**, 107~106 (2011)

Verification of Performance Characteristics of Testing Methods for Phosphorus Content in Fertilizer by Ammonium Vanadomolybdate Absorption Photometry

Yoshiyuki SUNAGA¹, Yasushi SUGIMURA¹, Ichiro YOSHIDA² and Hidenori KONISHI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center
(Now) Nagoya Regional Center

We investigated the performance (trueness, limit of quantitation, limit of detection, reproducibility) of ammonium vanadomolybdate absorption photometry which is analytical method of water-soluble phosphoric acid, citric acid soluble phosphoric acid, total amount of phosphoric acid. This method is included in the Testing Method for Fertilizers. The difference between the theoretical value and measured value of the content of phosphate are -0.01 %~0.19 % at samples which contain 1 % and 5 % phosphate, -0.75 %~0.43 % at samples which contain 10 %, 15 % and 20 % phosphate. The recovery rate of these samples are 96.6~105.7 %. The limit of quantitation are estimated to 0.03 %~0.04% at powdered sample which contain 0.2 % phosphate, 0.004 %~0.012 % at liquid sample which contain 0.02 % phosphate. The limit of detection are estimated to 0.01 %~0.02 % at powdered sample which contain 0.2 % phosphate, 0.001 %~0.004 % at liquid sample which contain 0.02 % phosphate. Concerning the inter-laboratory reproducibility about citric acid soluble phosphoric acid and water-soluble phosphoric acid, we investigated the inter-laboratory reproducibility from the external quality control test and the collaborative test for a reference material for fertilizer authentication in the past, the median or the mean value are 4.57 %~15.82 %, and its normalized interquartile range or standard deviation of reproducibility are 0.07 %~0.52 %, and its relative standard deviation are 0.8 %~4.5 %. These results indicated that this method has a sufficient performance to evaluate the content of phosphate in fertilizer, and these results can use as data for setting the performance criteria for analytical methods.

Key words criteria approach, investigation of the performance criteria, analytical method for determination of phosphate, ammonium vanadomolybdate absorption photometry

(Research Report of Fertilizer, **5**, 167~179, 2012)