

懸濁及び溶存状態の鉄化合物を含む水試料中の溶存鉄定量共同実験

技術委員会

1. はじめに

鉄は地殻中に約 5%存在する主成分元素でありながら、通常、自然水中には mg/L 以下の量しか溶存しない。ただし、地下水や有機汚濁の進んだ河川、富栄養湖の底層水など溶存酸素の欠乏しがちな水域や、工場排水や鉱山排水が流入する水域では、共存する二酸化炭素、硫化物や有機酸の作用で溶存鉄が存在する^{1,2)}。鉄は生物にとって必須元素の一つで、その毒性が問題になることは一般にはない。しかし、鉄分が多いと水に臭味（カナケ）や色（赤水）をつけたり、配管内に析出して（スケール：缶石）水の流れを妨げたりするので好ましくない。工業用水としても、特に製紙業、染色業、電子工業などでは鉄分の多い水は嫌われる¹⁾。

水道水質基準及び工業用水基準は全鉄であるが、排出基準では「溶解性鉄」として溶存鉄が規制されている。厳密な定義では、「溶存鉄」が溶解して存在する鉄に対し、「溶解性鉄」は法律の規程（実質的には JIS K 0102）に従い過ぎた“ろ液”から定量される鉄であり、違いがある³⁾。今回の共同実験は、各事業所で採用している条件下で溶解して存在している鉄の濃度を照合するので用語としては「溶存鉄」を用いるが相応しいと考えた。自然水の環境調査では、溶存鉄／溶解性鉄と全鉄の両項目が定量されることが多い。上述の目的から溶存鉄／溶解性鉄は頻度多く測定され、定量値の信頼性確保は重要である。

溶存鉄の定量では、ろ過操作が重要である。また、微量分析において鉄は最もコンタミネーションを受けやすい元素の一つであり、定量値の信頼性担保を疎かに出来ない。しかし、これまでの報告において、溶存鉄の共同実験を行ったものは見当たらない。懸濁状態の鉄化合物（水酸化鉄（Ⅲ）のコロイド、粘土粒子など）と溶存状態の鉄化合物（有機酸鉄など）とを含む水試料を配布した共同実験において、どの程度の所間再現性があるかを把握することは基本的で、極めて重要なことである。また、腐食－防食関連研究等においても、懸濁及び溶存状態の鉄が共存する水試料を扱う機会は少なくない。

埼玉県環境計量協議会技術委員会は、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ることを使命としている。平成 20 年度第 1 回のテーマは、これら観点から“懸濁及び溶存状態の鉄化合物を含む水試料中の溶存鉄定量共同実験”とした。ただし、結果的に幾つかの問題に遭遇し、興味深い知見が得られたものの当初期待したデータは得られなかった。以下に、率直な経緯を報告する。

2. 共同実験の実施内容

2. 1 予察実験

溶存鉄の共同実験の先行例はなく、試料調製法が課題である。水酸化鉄（Ⅲ）のコロイド、粘土粒子、有機酸鉄などを水溶液中に共存させようとした。まず、予察実験として幹事会社で 3 種類の試料を調製、配布し、溶存鉄を定量した。結果を表 1 に示す。

表1 3種類の試料調製法による予察実験結果

	試料調製法	予想濃度	定量結果[溶存鉄(mg/L)]			
			ラボ1	ラボ2	ラボ3	ラボ4
予察試料1 {硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)}	硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12水の2gを水2Lに加え、スターラーで約2時間攪拌した。→約500mLに小分けしてPE容器に入れ、4ラボに配布。	全量が溶解するとして 116 Fe mg/L	46.3	46.5	46.5 47.5 47.4	48
予察試料2 {クエン酸鉄(Ⅲ)}	クエン酸鉄(Ⅲ)・n水和物の0.20gを水2Lに加え、スターラーで約2時間攪拌した。→約500mLに小分けしてPE容器に入れ、4ラボに配布。	試薬の鉄含有率(20.0%)から計算すると 20 Fe mg/L	19.3	18.1	18.7 19.1 18.8	20
予察試料3 {鉄粉+硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)}	鉄粉0.02gに水20~30mL、硝酸5mLを加え加熱分解した。放冷後、NaOH(1+3)を加えて中和し、酢酸ナトリウム5gを加えた。ここに、硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)・6水の0.21gを水に溶かした溶液を合併し、水で全量を2Lとした。→約500mLに小分けしてPE容器に入れ、4ラボに配布。	硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)・6水だけが溶存するとして 14 Fe mg/L	<0.05	0.005	0.05 0.02 0.02	0.04

予察試料1 {硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)} は、全鉄の約40% (約47mg/L ÷ 116mg/L × 100 ≒ 40) が溶存鉄として定量されており、全事業所参加の共同実験に採用できると考えた。予察試料2 {クエン酸鉄(Ⅲ)} は、若干の不溶物が認められるものの有機酸鉄の典型として採用できると思われた。ただし、何らかの懸濁物質を添加することとした。予察試料3 {鉄粉+硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)} は、全鉄のほぼ全量が沈殿し溶存鉄が定量されなかった。試料調製法として採用できないと判断した。

実際の共同実験配布試料の調製は、予察試料1及び2をベースに、目標濃度を排水基準近くに下げ、約80試料を用意するためにスケールアップすることとした。

2. 2 共同実験配布試料の調製

(1)試料A

硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12水の4.0gをイオン交換純水3Lに加え、スターラーで約2時間攪拌した。攪拌中に褐色の沈殿が徐々に生成する。この褐色の沈殿が生成した水溶液(3L)の全量をポリ容器(40L)中の水道水に加え、水道水で全量を25Lとした。引き続き柄杓でかき混ぜながら個々の容器(250mLのPE瓶)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。全鉄としての調製目標濃度は次の計算により18.5mg/Lになる。溶存鉄としての予想濃度は不明である。

$$4.0g \times 55.847 \div 482.19 \times 1000 \div 25 = 18.5 \text{ mg/L}$$

(採取) (Feの原子量) (試薬の分子量) (単位換算) (溶解水の量)

(2)試料B

クエン酸鉄(Ⅲ)・n水和物の2.0gをイオン交換純水3Lに加え、スターラーで約2時間攪拌した。若干不溶物が認められるもののほぼ澄明な水溶液となった。ここに二酸化けい素(沈降性、非晶質)を2g添加した。この濁りある水溶液の全量をポリ容器(40L)中の水道水に加え、水道水で全量を25Lとした。引き続き柄杓でかき混ぜながら個々の容器(250mLのPE瓶)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。全鉄としての調製目標濃度は次の計算により16.0mg/Lになる。溶存鉄としての予想濃度は16mg/L弱である。

$$2.0g \times 0.20 \times 1000 \div 25 = 16.0 \text{ mg/L}$$

(採取) (試薬中の鉄含有率) (単位換算) (溶解水の量)

2. 3 共同実験参加事業所

表2の30事業所からの参加が得られた。

表2 共同実験(水試料中の溶存鉄分析)参加事業所

番号	事業所名	番号	事業所名
1	アルファー・ラボラトリー(株) 分析センター	16	(株)武田エンジニアリング
2	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター	17	中央開発(株)
3	(株)宇部三菱セメント研究所 埼玉センター	18	寺木産業(株)
4	(株)環境管理センター 北関東支社	19	(株)テルナイト 東京技術センター
5	(株)環境技研	20	(株)東京久栄
6	(株)環境工学研究所	21	東邦化研(株)
7	(株)環境テクノ	22	内藤環境管理(株)
8	関東化学(株) 草加工場	23	日本化学産業(株) 分析センター 技術課
9	(株)関東環境科学	24	日本環境(株) 東京試験所
10	協和化工(株)	25	日本総合住生活(株) 技術開発研究所
11	共和技術(株) JEPテクノセンター	26	(株)ビー・エム・エル 総合研究所
12	(社)埼玉県環境検査研究協会	27	(株)放技研
13	(株)産業分析センター	28	松田産業(株) 開発センター
14	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター	29	三菱マテリアルテクノ(株) 環境技術センター
15	(株)高見沢分析化学研究所	30	山根技研(株)

2. 4 実験要領

(1) 配布試料

2.2で調製した試料A及びBを、一度開封した試料は酸化の恐れがあるので再使用しないことを意識して、各事業所宛に各2本配布した。

(2) 分析項目及び分析方法

配布した水試料中の溶存鉄濃度の報告を求めることとした。分析方法は特に指定せず、日頃採用している方法で行って欲しいと要請した。なお、試料A及びBについて、日を変えて2回繰り返し測定を行った結果(濃度)を報告してもらった。

(3) 実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各事業所には、実験条件に関するアンケート調査を実施した。

3. 実験結果と考察

3. 1 データ整理

3. 1. 1 回答内容

会員各事業所による試料の測定結果は、表3のとおりであった。なお、表2と表3の並び方は特に対応のないランダムの関係である。

表3 水試料中の溶存鉄定量共同実験結果一覧

分析機関	試料A ^{*)} (mg/L)				試料B ^{**)} (mg/L)				分析日	
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目
	L-1	0.262	0.156	0.209	0.106	21.3	15.6	18.45	5.7	8/19
L-2	0.050	0.065	0.058	0.015	13.2	13.1	13.15	0.1	8/18	8/21
L-3	<0.3	<0.3	<0.3	—	14.4	13.5	13.95	0.9	8/19	8/26
L-4	0.303	0.207	0.255	0.096	14.8	15.2	15.00	0.4	8/22	8/25
L-5	0.080	0.120	0.100	0.040	12.0	11.4	11.70	0.6	8/18	—
L-6	0.068	0.066	0.067	0.002	13.4	13.2	13.30	0.2	8/27	8/28
L-7	0.072	0.091	0.081	0.019	12.8	13.2	13.00	0.4	9/2	9/5
L-8	0.107	0.109	0.108	0.002	14.1	13.4	13.75	0.7	8/14	8/20
L-9	0.710	0.656	0.683	0.054	14.2	12.8	13.50	1.4	8/27	8/28
L-10	0.089	0.085	0.087	0.004	11.6	11.9	11.75	0.3	9/9	9/16
L-11	0.078	0.079	0.078	0.000	13.0	13.3	13.15	0.3	9/18	9/19
L-12	<1.0	<1.0	<1.0	—	12.3	11.9	12.10	0.4	8/20	9/2
L-13	0.07	0.06	0.065	0.010	13.8	13.4	13.60	0.4	8/20	8/21
L-14	0.060	0.064	0.062	0.004	14.8	15.3	15.05	0.5	8/22	9/26
L-15	0.243	0.243	0.243	0.000	10.3	10.5	10.40	0.2	9/17	9/22
L-16	0.122	0.149	0.136	0.027	12.2	0.4	6.30	11.8	8/22	8/28
L-17	0.063	0.070	0.066	0.007	14.5	14.5	14.50	0.0	8/13	8/14
L-18	0.102	0.086	0.094	0.016	12.9	12.8	12.85	0.1	9/16	9/23
L-19	0.063	0.064	0.063	0.001	16.6	15.9	16.25	0.7	9/25	9/29
L-20	0.068	0.055	0.061	0.012	10.7	10.8	10.75	0.1	9/2	9/4
L-21	0.111	0.113	0.112	0.002	14.1	14.1	14.10	0.0	8/18	8/19
L-22	0.127	0.133	0.130	0.006	13.2	14.1	13.65	0.9	8/13	8/20
L-23	4.04	2.37	3.21	1.67	11.9	11.7	11.80	0.2	9/25	9/27
L-24	0.14	0.27	0.205	0.130	13.8	14.0	13.90	0.2	8/21	8/25
L-25	0.096	0.101	0.099	0.005	12.8	12.1	12.45	0.7	8/18	8/20
L-26	0.388	0.334	0.361	0.054	0.2	0.3	0.25	0.1	9/24	9/30
L-27	0.084	0.083	0.084	0.001	15.1	14.9	15.00	0.2	9/30	9/30
L-28	0.032	0.031	0.032	0.001	10.7	10.7	10.70	0.0	8/19	8/21
L-29	0.081	0.058	0.069	0.024	11.7	11.6	11.65	0.1	9/24	9/25
L-30	<0.1	<0.1	<0.1	—	14.6	14.2	14.40	0.4	9/2	9/12
総平均	0.286	0.219	0.252		13.0	12.3	12.68			

注*)試料Aの(有効数字3桁で記入して欲しいと要請した関係から)小数点以下第4位まで報告された数値については、小数点以下第3位に丸めた。

***)試料Bの(有効数字3桁で記入して欲しいと要請した関係から)小数点以下第2及び3位まで報告された数値については、小数点以下第1位に丸めた。

3. 1. 2 ヒストグラム及び統計計算結果

(1) 試料 A

各事業所が報告した試料 A の平均値をヒストグラムとして図 1 に示した。表 4 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコア、表 5 に統計計算のまとめを示した。

表4 試料A(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	0.209	-0.031	2.375
L-2	0.058	-0.294	-0.533
L-3	0.000	-0.393	-1.636
L-4	0.255	0.048	3.258
L-5	0.100	-0.220	0.283
L-6	0.067	-0.277	-0.353
L-7	0.081	-0.252	-0.077
L-8	0.108	-0.206	0.437
L-9	0.683	0.789	11.472
L-10	0.087	-0.242	0.034
L-11	0.078	-0.257	-0.131
L-12	0.000	-0.393	-1.636
L-13	0.065	-0.281	-0.389
L-14	0.062	-0.286	-0.446
L-15	0.243	0.028	3.028
L-16	0.136	-0.159	0.964
L-17	0.066	-0.278	-0.366
L-18	0.094	-0.230	0.167
L-19	0.063	-0.283	-0.418
L-20	0.061	-0.287	-0.457
L-21	0.112	-0.199	0.513
L-22	0.130	-0.168	0.859
L-23	3.205	5.154	59.875
L-24	0.205	-0.038	2.298
L-25	0.099	-0.222	0.256
L-26	0.361	0.232	5.292
L-27	0.084	-0.249	-0.034
L-28	0.032	-0.339	-1.032
L-29	0.069	-0.273	-0.303
L-30	0.000	-0.393	-1.636
Σ	6.81		

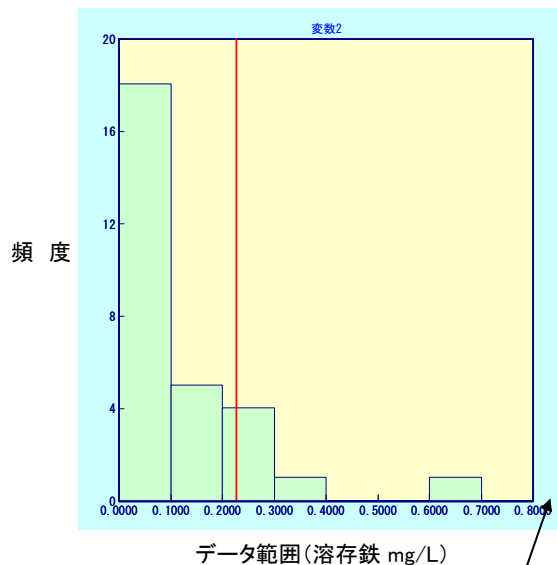


図1 試料A(全データ)のヒストグラム

最大値(L-23
3.205mg/L)は図の外

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(30;0.05)=2.908

外れ値が1つの場合の基準(29;0.01)=3.236

表5 試料A－統計量計算結果

データ数	n	30	中央値	\tilde{x}	0.085
平均値	\bar{x}	0.227	第3四分位数	Q_3	0.134
最大値	max	3.205	第1四分位数	Q_1	0.064
最小値	min	0.000	四分位範囲	IQR	0.070
範囲	R	3.205			0.7413 IQR
標準偏差	s	0.578			
変動係数	(%)	254.4			
分散	s^2	0.334			
ゆがみ	b_1	5.06			
とがり	b_2	26.62			

試料 A {硫酸アンモニウム鉄 (III) を水にスターラーを用いて溶解して得られた“褐色沈殿が生成した水溶液”} は、大半が沈殿し各事業所に案内した値 (1~50mg/L) よりも低い結果となった。4 試料しか調製しなかった予察実験と約 80 試料を調製した本実験との間に何らかの条件の違いが生じた結果と推察したが、具体的にどのような現象が起きたのかは分からない。結果的に試料調製の問題から、当初期待したデータ、即ち再現精度の把握データ等は得られなかった。

(2) 試料 B

試料 B の平均値のヒストグラムを図 2 に示した。表 6 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコア、表 7 に統計計算のまとめを示した。

表6 試料B(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(μ g/L) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	18.45	1.823	3.075
L-2	13.15	0.149	-0.044
L-3	13.92	0.392	0.409
L-4	15.00	0.733	1.044
L-5	11.70	-0.309	-0.897
L-6	13.30	0.197	0.044
L-7	13.00	0.102	-0.132
L-8	13.75	0.339	0.309
L-9	13.50	0.260	0.162
L-10	11.75	-0.293	-0.868
L-11	13.15	0.149	-0.044
L-12	12.10	-0.182	-0.662
L-13	13.60	0.291	0.221
L-14	15.05	0.749	1.074
L-15	10.36	-0.733	-1.687
L-16	6.31	-2.011	-4.070
L-17	14.50	0.576	0.750
L-18	12.85	0.054	-0.221
L-19	16.25	1.128	1.780
L-20	10.75	-0.609	-1.456
L-21	14.10	0.449	0.515
L-22	13.65	0.307	0.250
L-23	11.80	-0.277	-0.839
L-24	13.90	0.386	0.397
L-25	12.45	-0.072	-0.456
L-26	0.24	-3.928	-7.643
L-27	15.00	0.733	1.044
L-28	10.70	-0.624	-1.486
L-29	11.65	-0.324	-0.927
L-30	14.40	0.544	0.691
Σ	380.32		

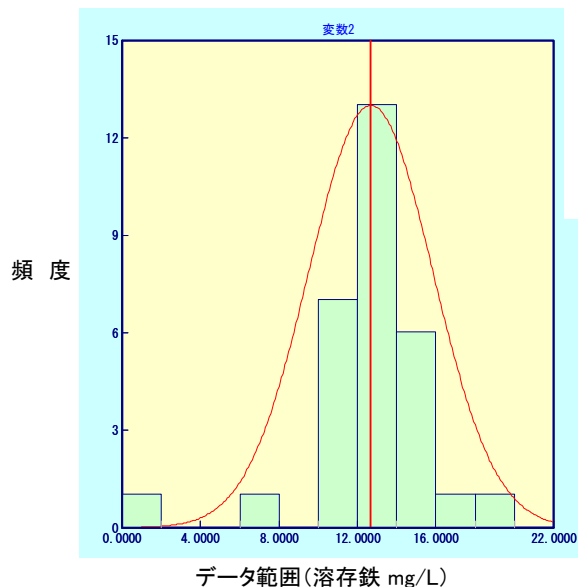


図2 試料B(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(30;0.05)=2.908

外れ値が1つの場合の基準(30;0.01)=3.236

表7 試料B(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	30	中央値	\tilde{x}	13.2
平均値	\bar{x}	12.7	第3四分位数	Q_3	14.1
最大値	max	18.5	第1四分位数	Q_1	11.8
最小値	min	0.2	四分位範囲	IQR	2.3
範囲	R	18.2	0.7413 IQR		1.7
標準偏差	s	3.2			
変動係数	(%)	25.0			
分散	s^2	10.0			
ゆがみ	b_1	-2.23			
とがり	b_2	8.07			

試料 B {クエン酸鉄 (III) を溶解し、二酸化けい素を添加した懸濁水溶液} については、概ね目標濃度とおりの試料が調製できた。

3. 1. 3 繰り返し精度及び再現精度の算出

試料 A は溶存鉄として検出された濃度が低く、再現精度把握等のための共同実験としては十分なものではない。試料 A について精度計算はしないこととした。試料 B についてのみ、繰り返し精度 (同じ事業所で繰り返し分析した値の一致の程度) 及び再現精度 (異なる事業所間で測定し

た値の一致の程度) 算出のため、事業所を因子として分散分析を行った。分散分析結果を表 8 に、分析精度及び許容差のまとめを表 9 に示す。

得られた精度及び許容差は、これまでに行ってきた共同実験の他成分データに比べて大きい(悪い)。試料 A と同様に、試料 B についても配布試料自体のばらつき、変質等が疑われる。

表8 試料B(全データ)の分散分析表 単位:mg/L

要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散比	検定	P値(上側)
A: 事業所L	580.9	29	20.03	6.73	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	89.3	30	2.98			σ_e^2
合計	670.3	59				

$$\text{並行精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{2.98} = 1.73 \text{ mg/L}$$

$$\text{空間準精度} : \sigma_b = \sqrt{(V_L - V_e)/r}$$

$$\text{再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{V_L/2} = 3.16 \text{ mg/L}$$

表9 分析精度及び許容差のまとめ 単位:mg/L

項目	記号	全データ
試料B 平均値	\bar{x}	12.7
並行精度	σ_w	1.73
再現精度	σ_L	3.16
並行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	4.79
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	8.75

注) $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ の場合の2.77を用いた。

3. 2 考察 (アンケート回答と定量結果)

アンケート方式で訊ねた各事業所で採用している分析条件一覧は、表 10 のとおりであった。

(1) ろ過材

JIS K 0102 規定の 5 種 C がほとんど (26 事業所) であるが、5 種 B、2 種、GF/C 及び $0.45 \mu\text{m}$ メンブランもそれぞれ 1 事業所で用いられた。定量結果への影響は、今回の共同実験では、よく分からなかった。

(2) 前処理

塩酸又は硝酸による煮沸分解が最も多く、16 事業所で用いられた。次いで、塩酸又は硝酸分解が 12 事業所、硝酸と過塩素酸による分解も 2 事業所で採用された。

(3) 定量系

ICP 発光が最も多く、16 事業所で用いられた。次いで、フレーム AAS が 14 事業所、電気加熱 AAS が 2 事業所、ICP 質量も 1 事業所で採用された。試料 A と B とで異なる定量系を用いた場合があり、定量系の総数は参加事業所の総数 (30) を超える。定量系の違いが定量結果に与える影響は、今回の共同実験では、よく分からなかった。

(4) 検量線用標準

関東化学及び和光純薬製を中心にさまざまな鉄標準液が用いられている。ほとんどが JCSS 品であった。

定量結果は、懸濁物質混じりの試料を如何に均質に分けるか、徐々に沈殿が生成する試料をある段階でどう止めるか、などの試料調製の悩ましさをクリアできず、当初期待した内容にならなかった。得られた興味深い知見は、次回以降の共同実験に活かしたい。

表 10 溶存鉄定量共同実験の条件報告一覧

分析機関	ろ過材			前処理	定量系	検量線用標準		
	種類	メーカー	寸法 (ろ紙の直径)			メーカー	種類	濃度 (mg/L)
L-1	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-2	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-3	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-4	2種	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	—
L-5	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	硝酸と過塩素酸分解	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-6	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-7	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	Merck KGaK	ICP発光分光分析用 標準溶液IV	1000
L-8	5種B	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-9	GF/C	WHATMAN	47mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-10	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-11	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-12	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-13	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光(A) フレイムAAS(B)	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-14	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-15	5種C	東洋 (ADVANTEC)	55mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP質量	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-16	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-17	5種C	東洋 (ADVANTEC)	185mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-18	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	SPEX	NIST ICP用混合標準液	100
L-19	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-20	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	鉄標準液 (非JCSS)	1000
L-21	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS 電気加熱AAS	関東	鉄標準液 (JCSS)	100
L-22	0.45μm メンブラン	東洋 (ADVANTEC)	47mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-23	5種C	東洋 (ADVANTEC)	90mm	硝酸と過塩素酸分解	ICP発光	和光	鉄標準液 (JCSS)	100
L-24	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-25	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-26	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	100
L-27	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	100
L-28	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	1000
L-29	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS 電気加熱AAS	和光	鉄標準液 (JCSS)	100
L-30	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	多元素混合標準液	100

4. まとめ

懸濁及び溶存状態の鉄化合物を含む水溶液を共同実験試料として配布し、溶存鉄定量共同実験を行った。

- (1) 試料 A {硫酸アンモニウム鉄 (Ⅲ) を水にスターラーを用いて溶解して得られた“褐色沈殿が生成した水溶液”} は大半が沈殿し、再現精度は把握できなかった。4 試料しか調製しなかった予察実験と約 80 試料を調製した本実験との間に何らかの条件の違いが生じた結果と推察したが、具体的にどのような現象が起きたのかは分からなかった。
- (2) 試料 B {クエン酸鉄 (Ⅲ) を溶解し、二酸化けい素を添加した懸濁水溶液} については、概ね目標とおりの濃度であった。ただ、得られた精度及び許容差の数値は、これまでに行ってきた共同実験の他成分データに比べて大きい (悪い)。試料 A と同様に、試料 B についても試料調製上の問題が疑われた。
- (3) ろ過材は、JIS K 0102 規定の 5 種 C がほとんど (26 事業所) であったが、5 種 B、2 種、GF/C 及び $0.45 \mu\text{m}$ メンブランもそれぞれ 1 事業所で用いられた。定量結果への影響は、今回の共同実験では、よく分からなかった。
- (4) 前処理では塩酸又は硝酸による煮沸分解が、定量系では ICP 発光が、最も多く用いられた。検量線用標準はほとんどが、JCSS 品であった。

参考文献

- 1) 国土交通省河川局, 「水文水質観測の概要」, <http://www1.river.go.jp/100306.html>.
- 2) 地質調査所, 「水の分析方法 1.35 鉄」, 地球科学的試料の化学分析法 2, P.514 (1983 年).
- 3) JIS K 0102 (2008 年).

以上