



Japan Cement Association

セメント認証標準物質

JCA-CRM-2

高炉セメント

認 証 書

本認証標準物質はセメントの蛍光X線分析方法(JIS R 5204 : 2024)における検量線の検定に用いることを目的として作製された物質である。JCA-CRM-2はJIS R 5211に規定する高炉セメントB種で、約60gがガラスびんに詰められている。

認証値

JCA-CRM-2の認証値およびその不確かさを示す。認証値は950℃で強熱して恒量となった試料(強熱試料)に対する質量含有率である。

成分	認証値(質量含有率%)
SiO ₂	25.65 ± 0.07
Al ₂ O ₃	8.94 ± 0.04
Fe ₂ O ₃	2.08 ± 0.03
CaO	56.32 ± 0.10
MgO	3.05 ± 0.03
Na ₂ O	0.24 ± 0.01
K ₂ O	0.31 ± 0.02
TiO ₂	0.50 ± 0.01
P ₂ O ₅	0.07 ± 0.01
MnO	0.15 ± 0.01
SrO	0.07 ± 0.01

参考値

未強熱試料の三酸化硫黄(SO₃)、見掛けの強熱減量、硫化物硫黄(S)および強熱試料の三酸化硫黄(SO₃)を参考値として示す。強熱試料の三酸化硫黄は950℃で強熱して恒量となった試料(強熱試料)に対する質量含有率である。

成分	参考値	
	強熱試料に対する質量含有率(%)	未強熱試料に対する質量含有率(%)
三酸化硫黄(SO ₃)	2.59	1.91
見掛けの強熱減量	—	0.62
硫化物硫黄(S)	—	0.32

均質性

50kg のセメント試料を、二分器を用いて 8 つの小口試料とした。各小口試料から無作為に約 20g の試料を 3 つ採取し、均質性試験を行った。

均質性試験は全 24 試料(3 試料×8 小口試料)につきガラスビード 1 枚を調製して蛍光 X 線分析を行い、バックグラウンドを差し引いた X 線強度を用いて 3 試料×8 小口試料の配置の分散分析から F 検定により判定を行った⁶⁾⁷⁾。その結果、信頼度 95%において小口試料間に有意な差は認められず、試料は均質とみなされた。

認証値の決定方法

認証値は共同試験を行い、決定した。参加試験所数は 8 試験所である。各試験所は湿式分析および蛍光 X 線分析の両方を実施した。試料の分析は各分析方法につき 2 回行い、それぞれの平均値を定量値とした。

(1)分析方法

①湿式分析

Na₂O、K₂O を除き、JIS R 5202:1999 の附属書(ISO 680:1990)により調製した溶液を用いて以下の方法で行った。Na₂O、K₂O については BS EN 196-21:1992 に従った。

成分	定量方法
SiO ₂	重量法(二重蒸発乾固による二酸化けい素沈殿生成) *溶解した SiO ₂ は吸光光度法(モリブデン酸アンモニウム発色)で定量
Al ₂ O ₃	EDTA キレート生成-逆滴定法(酸化亜鉛量(ZnO=0.09%)を補正した。)
Fe ₂ O ₃	EDTA 滴定法
CaO	EGTA 滴定法
MgO	DCTA 滴定法
SO ₃	重量法(硫酸バリウム沈殿生成)
Na ₂ O	原子吸光分析法
K ₂ O	原子吸光分析法
TiO ₂	吸光光度法(ジアクチピリルメタン発色)
P ₂ O ₅	吸光光度法(モリブデン酸アンモニウム発色)
MnO	吸光光度法(過マンガン酸イオン生成)
SrO	ICP 発光分光分析法

②蛍光 X 線分析

JIS R 5204:2002 「セメントの蛍光 X 線分析方法」に従った。検量線用試料および検量線の検定に用いた試料はすべて認証標準物質を用い、共存成分効果補正(マトリックス補正)を行った。

(2)認証値の決定

湿式分析および蛍光 X 線分析で得られた結果の間に統計的な有意差が存在するかについて確認を行ったが、有意差が認められなかったため、湿式分析および蛍光 X 線分析の両方の定量値を採用し、これらの平均値を認証値とした。なお、平均値の算出に当たり、異常値検定(Grubbs の方法)⁸⁾を行い、有意水準 5%で異常と判断されたデータは除外した。

(3)不確かさの算出

不確かさの算出は「Guide to the expression of Uncertainty in Measurement」の方法に従った⁹⁾。不確かさは以下の式より求まる拡張不確かさで、包含係数(k)を2として合成標準不確かさ(u_c)に乗じて求めた。

$$U_{CRM} = k \times u_c = k \times (u^2_{char} + u^2_{bb})^{1/2}$$

合成標準不確かさ(u_c)は試料の特性値の測定に起因する標準不確かさ(u_{char})と試料びん間の不均質性に起因する標準不確かさ(u_{bb})から求めた。それぞれの標準不確かさは共同試験結果の標準偏差および均質性試験の標準偏差を基に以下のように算出した。

$$u^2_{char} = s^2_{char} / p$$

$$u^2_{bb} = s^2_{bb} / q$$

- ここに u_{char} : 特性値の測定に起因する標準不確かさ
 s^2_{char} : 共同試験から求めた試験所間分散
 p : 共同試験の試験所数
 u_{bb} : 試料びん間の不均質性に起因する標準不確かさ
 s^2_{bb} : 均質性試験から求めた小口試料間分散
 q : 均質性試験の小口試料数(8)

(4)JIS 改正への対応

JIS R 5204 が 2024 年に改正され、9 (見掛けの強熱減量の定量)の操作が変更されたことから、作製時の試験方法(JIS R 5202:1999)と改正後の試験方法(JIS R 5204:2024)の見掛けの強熱減量の共同試験を行った。各試験所の試験結果の平均値を用いて、以下の式により認証値および参考値(強熱試料の三酸化硫黄)の補正計算を行い、試験方法の変更による影響について確認し、従来の認証値と異なる二酸化けい素および酸化カルシウムの認証値を変更した。

$$W = W' \times (100 - L_1) / (100 - L_2)$$

- ここに W : 補正した CRM-2 の認証値 (%)
 W' : 作製時の CRM-2 の認証値 (%)
 L_1 : JIS R 5202:1999 により測定した見掛けの強熱減量 (%)
 L_2 : JIS R 5204:2024 により測定した見掛けの強熱減量 (%)

なお、各試験所の試験結果の平均値を用いて、以下の式により参考値(未強熱試料の三酸化硫黄および硫化物硫黄)の補正計算を行い、試験方法の変更により影響がないことを確認し、従来の参考値と同じ値としている。

$$W = W' \times (100 - L_2) / (100 - L_3)$$

- ここに W : 補正した CRM-2 の参考値 (%)
 W' : 作製時の CRM-2 の参考値 (%)
 L_2 : JIS R 5204:2024 により測定した見掛けの強熱減量 (%)
 L_3 : 作製時の見掛けの強熱減量 (%) [0.47%]

使用上の注意

試料は以下の注意事項にしたがい使用する。特に、本試料は風化するおそれがあるため、注意が必要である。なお、開封後、試料が汚染された場合や、何らかの変質作用を受けた場合は認証標準物質として使用できない。

- (1) 本試料は使用に先立ち、よく混ぜてから用いる。
- (2) 開封後の試料はデシケーター等の適切な保存容器に保管する。
- (3) 中栓を締める際には、びんの口と中栓の間に試料が入りこまないように注意する。
- (4) 未強熱試料としてガラスビードの調製に本試料を用いる場合は、その都度、強熱減量を求める。
- (5) 本試料の使用に際する最小量は 0.5000g とする。

その他

本認証標準物質ならびに本証明書に関する変更などがあった場合はセメント協会ホームページにて情報を公開する。

共同試験参加試験所(五十音順、試験実施時の名称)

(1) 認証値の決定

- ・ 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター
- ・ 株式会社宇部三菱セメント研究所 黒崎センター
- ・ 株式会社宇部三菱セメント研究所 埼玉センター
- ・ 住友大阪セメント株式会社 セメントコンクリート研究所
- ・ 社団法人セメント協会 研究所
- ・ 太平洋セメント株式会社 中央研究所
- ・ 電気化学工業株式会社 青海工場 セメント部
- ・ 株式会社トクヤマ 徳山製造所/南陽工場 セメント製造部

(2) 認証値の決定 (JIS R 5204:2024 改正への対応)

- ・ 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所
- ・ 一般社団法人セメント協会 研究所
- ・ 株式会社太平洋コンサルタント 材料分析技術部
- ・ デンカ株式会社 青海工場 セメント部 技術課
- ・ 株式会社トクヤマ セメント製造部 セメント技術課
- ・ UBE 三菱セメント株式会社 研究所 品質調査室 宇部グループ

参考規格および文献

- 1) JIS R 5204 : 2002 「セメントの蛍光 X 線分析方法」
- 2) JIS R 5204 : 2024 「セメントの蛍光 X 線分析方法」
- 3) JIS R 5202 : 1999 「ポルトランドセメントの化学分析方法」
- 4) ISO 680 : 1990 「Cement - Test method - Chemical analysis」

- 5) BS EN 196-21 : 1992 「Methods of testing cement. Determination of the chloride, carbon dioxide and alkali content of cement」
- 6) T.P.J. Linsinger, et.al, Homogeneity and stability of reference materials, Accred Qual Assur **6**(2001), pp.20-25
- 7) A.M H. van der Veen, Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study, Accred Qual Assur **6**(2001), pp.26-30
- 8) JIS Z 8402-2 : 1999 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)―第2部：標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法」
- 9) 飯塚幸三監修, 「計測における不確かさの表現ガイド」日本規格協会(1996), (「Guide to the expression of Uncertainty in Measurement」の全訳を含む)

本認証標準物質に関する問合せ先

一般社団法人 セメント協会 研究所

〒114-0003 東京都北区豊島 4-17-33

購入等に関する問合せ：庶務グループ

TEL : 03-3914-2691

内容に関する問合せ：セメント基礎・環境グループ

TEL : 03-3914-2694

FAX : 03-3914-2690(共通)

「セメント協会ホームページ：<http://www.jcassoc.or.jp> からもお問合せが可能です。お問合せはメニューの「お問合せ」をクリックし、「お問合せフォーム」をご利用下さい。」

2024年5月
一般社団法人セメント協会
セメント化学専門委員会