

セメント化学専門委員会報告

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

C-7

蛍光 X 線分析によるセメント中の微量成分分析の検討

Study on chemical analysis method for trace elements in
cement using x-ray fluorescence spectrometric analysis

2004 年 1 月

(Jan. 2004)

社団法人セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

要旨

蛍光 X 線分析によるセメント中の微量成分の定量方法について検討を行った。前処理方法はガラスビード方法および粉末プレス方法の 2 種類を用いた。粉末プレス方法については検討の結果、試料を粉砕せず、バインダーとともにプレスしてブリケット試料を作製することとした。

蛍光 X 線分析では共存成分効果補正を行ったほうが検量線の正確さが向上したため、定量に際しては共存成分効果補正を行った。また、V、As、Zr の定量に際しては重なり補正を行う必要があることがわかった。前処理方法による定量性については、粉末プレス方法のほうが全般的にガラスビード方法と比較して低い検出下限が得られた。ガラスビード方法では特に Cl、Ba の定量精度が劣った。

定量方法の検討の結果、Cl、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Zr、Mo、Ba、Pb は工業分析として十分な精度で定量が可能であった。なお、F、Se、Br、Cd、Sn、Sb、I、Hg、Tl については含有量が低すぎるか、あるいは測定感度が低いために、現状では蛍光 X 線分析の適用が非常に困難と考えられた。

ABSTRACT

This report deals with chemical analysis method for trace elements in cement by x-ray fluorescence spectrometric method. Both glass bead method and pressed pellet method were used for sample preparation. As for pressed pellet method, samples were not ground, and were pressed with binders. Inter-element effect correction was applied for the determination, because calibration equations became more accurate by application of the correction. And it was found that it was necessary to apply overlapping corrections to the determinations of V, As, Zr. The lower limits of detection (LLD) of pressed pellet method were generally lower than those of glass bead method. Especially, accuracy of determination of Cl, Ba was worse than pressed pellet method.

It was found that Cl, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Ba, Pb could be determined by x-ray fluorescence spectrometric method in sufficient accuracy from the point of view of industrial chemical analysis, but it was considered that it was difficult to apply x-ray fluorescence spectrometric method to the determination of F, Se, Br, Cd, Sn, Sb, I, Hg, Tl, because of their low contents or low sensitivity of equipment.

序

本研究は、セメント協会 セメント化学専門委員会において、セメント中の微量成分分析に対する
蛍光 X 線分析方法の適用性を検討したものである。

ここに、その検討結果が判明したので報告する。

2004 年 1 月

社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会

(2004 年 1 月現在)

委員長	太平洋セメント株式会社	羽 原 俊 祐	
委 員	株式会社宇部三菱セメント研究所	大 崎 雅 史	
	住友大阪セメント株式会社	井ノ川 尚	
		山 本 貴 憲	(2003 年 8 月交替)
		吉 田 秀 司	(2003 年 4 月交替)
	電気化学工業株式会社	吉 野 亮 悦	
	株式会社トクヤマ	北 山 大 八	
	株式会社宇部三菱セメント研究所	田 中 久 順	
事務局	社団法人セメント協会	高 橋 茂	
		安 斎 浩 幸	
		青 木 尚 樹	

セメント化学専門委員会報告 C-7

蛍光 X 線分析によるセメント中の微量成分分析の検討

目 次

1. はじめに	1
2. 検討内容	1
2.1 概要	1
2.2 試験方法	1
2.2.1 対象元素	1
2.2.2 試料	2
2.2.3 前処理	3
2.2.4 蛍光 X 線分析	3
2.2.5 検量線の正確さと検出下限	4
3. 結果と考察	5
3.1 粉末プレス方法におけるブリケット試料の調製状態	5
3.2 粉末プレス方法におけるブリケット試料調製方法の違いによる検量線の正確さについて	5
3.3 各元素の定量性の検討結果	5
3.3.1 ふっ素 (F)	5
3.3.2 塩素 (Cl)	6
3.3.3 バナジウム (V)	7
3.3.4 クロム (Cr)	8
3.3.5 コバルト (Co)	9
3.3.6 ニッケル (Ni)	9
3.3.7 銅 (Cu)	10
3.3.8 亜鉛 (Zn)	11
3.3.9 ひ素 (As)	11
3.3.10 ストロンチウム (Sr)	13
3.3.11 ジルコニウム (Zr)	13
3.3.12 モリブデン (Mo)	14
3.3.13 バリウム (Ba)	15
3.3.14 鉛 (Pb)	16
3.4 繰り返し精度の検討	17
3.5 検出下限	18
4. 考察	19
5. まとめ	20
6. 謝辞	20
7. 引用文献	20

1. はじめに

近年、製造物責任法の施行により、MSDS（化学物質等安全データシート）の整備などが進められると同時に、それぞれの製品に含まれる微量成分についても社会的な関心が高まってきた。

セメント協会では、公害問題が顕在化していた 1980 年に溶解・発色方法によるセメント中の微量成分の定量方法をセメント協会標準試験方法として制定し¹⁾、1990 年代には微量成分分析用として急速に普及した ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析等による定量方法を新たに提案している²⁾。

このような状況のもと、さらに簡便な工業分析の適用を進める機運が高まり、今回、蛍光 X 線分析方法による微量成分の工業分析が可能かどうかを検討した。

2. 検討内容

2.1 概要

セメント中の微量成分を迅速かつ簡便に測定することを目的とし、湿式分析よりも比較的迅速な蛍光 X 線分析を採用した。また、前処理方法としてガラスビード方法および粉末プレス方法について検討した。両方法の特徴を表 2.1 に示す。

表 2.1 前処理方法の比較

		ガラスビード方法	粉末プレス方法
方法		試料と融剤を混合・熔融し、ガラスビードを調製する。	試料をそのままあるいは微粉碎し、加圧成型体(ペレット)を調製する。
コスト		高	低
作業の難易度		高	低
分析精度	主成分	高	左記の方法よりも劣る。
	微量成分	低(試料/融剤比による) ¹⁾	高
	揮発成分	低 ²⁾	高
長所		・高精度な主成分分析が可能 ・試料の保存性が良好	・揮発成分の分析が可能 ・検出下限が左記の方法より低い
短所		・操作が煩雑 ・調製時間が長い ・希釈による強度減衰	・粒度効果や鉱物効果で強度の変動あり ³⁾ ・試料の保存性が左記の方法より劣る

注 1) 融剤と試料を混合するために、ガラスビード中の元素含有量が元試料よりも低下する。

注 2) 熔融温度が 1000℃以上と高温のために、揮発成分が飛散する場合がある。

注 3) 粒度効果と鉱物効果

- ・ 粒度（粒径）効果：化学組成が均一な粒子でも粒度の違いによって、X 線の吸収が異なることから、試料の粒度の違いにより、得られる蛍光 X 線強度が異なる。また、粒子間で化学組成が異なる試料では、粒子の充填のされかたで測定面近傍での個々の粒子の存在確率が変動し、粉末ペレット試料調製の繰り返し精度が低くなる。
- ・ 鉱物効果：鉱物の種類によって組成が異なるため、鉱物内での X 線の吸収が異なることにより、目的元素に対して得られる蛍光 X 線強度が異なることがある。

2.2 試験方法

2.2.1 対象元素

図 2.1 に示した元素について検討を行った。なお、Se、Br、Hg、Tl、I 等は現状のセメント中含量が 1mg/kg 以下と考えられており、市販の蛍光 X 線分析装置による測定は不可能と考えられたため、今回は検討を行っていない。

 JIS R 5204「セメントの蛍光X線分析方法」で規定されている元素
 (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr)
 今回検討を実施した元素
 (F, Cl, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Ba, Pb)
 検討を実施したが測定不能な元素
 (Cd, Sn, Sb)

2.2.3 前処理

ガラスビードは表 2.3 の条件で調製した。

表 2.3 ガラスビード方法のガラスビード調製方法

融剤	四ほう酸リチウム(和光純薬工業(株)製 蛍光X線分析用)
試料：融剤	1.5g：4.5g (試料：融剤比=1：3)
はく離促進剤	よう化リチウム
溶融温度	1100℃
溶融時間	9 分
ガラスビード調製装置	東京科学社製 ビードサンプラーTK-4200
ガラスビード調製容器	Pt-Au 製 ふた付

また、ブリケット試料は試料の粉碎の有無およびバインダーの有無を含めて表 2.4 の条件で調製した。なお、プレスにはスチール製のリングを使用した。

表 2.4 粉末プレス方法のブリケット試料調製方法

	未粉碎方法	未粉碎-バインダー添加 方法	粉碎方法
粉碎机	—	—	フィリッチェ社製 遊星型ミル
粉碎容器	—	—	窒化けい素製ボールミル
粉碎助剤	—	—	Herzog 社製粉碎助剤
粉碎助剤比	—	—	4%
粉碎時間	—	—	2 分
バインダー	—	セルロースを 10% 添加	—
プレス装置	リガク社製油圧プレス + Herzog 社製プレスツール		
プレスリング	Herzog 社製スチールリング		
プレス条件	18t×30 秒		

セルロース：MERCK 社製 微結晶

2.2.4 蛍光X線分析

蛍光X線分析の測定条件を表 2.5 に示す。

一般的に、蛍光X線分析では検量線の正確さを高めるためにマトリックス補正が実施される場合がある。マトリックス補正には分析線の重なりを補正する重なり補正と、共存成分によりX線の吸収および励起の影響を補正する共存成分効果補正があり、今回の試験でも両者について検討を実施した。重なり補正に使用した元素の組み合わせを表 2.6 に示す。さらに、共存成分効果補正には、蛍光X線分析装置付属のソフトウェアを使用し、JIS R 5204 で規定されている主成分も含めて理論共存成分効果補正を実施した。なお、本報告書で記載している検量線のX線強度はマトリックス補正を実施した強度である。

表 2.5 蛍光 X 線分析測定条件一覧(例)

装置：PANalytical 社製 PW2404 走査型蛍光 X 線分析装置

管球：4kW Rh End Window

測定時間：各ピーク 100 秒

分析線	分光結晶	スリット	検出器	Filter	2θ 角度			管球印加電圧・電流		
					ピーク	Bg1	Bg2	kV	mA	
F-Kα	TlAp100	Coarse	Flow	None	90.70	88.67	93.25	32	125	
Cl-Kα	Ge111				92.70	91.82	93.65			
Ti-Kα	LiF200	Fine			None	86.09	85.26	87.04	40	100
V-Kα						76.90	76.07	78.26		
Cr-Kα						69.30	68.53	70.13	50	80
Fe-Kα						57.46	56.60	58.41		
Co-Kα						52.74	52.42	53.16	60	66
Ni-Kα						48.60	48.08	49.26		
Cu-Kα						44.95	44.22	45.76		
Zn-Kα						41.68	41.06	42.41		
As-Kα			Al	33.82		33.35	34.45			
Sr-Kα			None	25.02		24.45	25.73			
Zr-Kα			Brass	22.39	21.64	23.10				
Mo-Kα				20.20	19.61	20.72				
Ba-Kα				10.88	10.35	11.46				
Pb-Lβ 1				Al	28.14	27.50	28.62			

表 2.6 重なり補正の選択

元素	重なり補正候補元素	重なり補正の必要性
F	P	
Cl	—	
V	Ti	○
Cr	V	
Co	Fe	
Ni	Co	
Cu	Ni	
Zn	Cu、Ni	
As	Pb	○
Sr	—	
Zr	Sr	○
Mo	Zr	
Ba	—	
Pb	—	

2.2.5 検量線の正確さと検出下限

得られた検量線について正確さは式 (1)、検出下限(Lower Limit of Detection、以下 LLD)³⁾は式 (2)を用いて算出した。

$$\text{正確さ} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum (C_{\text{chem}} - C_{\text{calc}})^2}$$

n : 検量線試料の数
 C_{chem} : 化学分析値
 C_{calc} : 検量線より求めた値

(1)

$$\text{検出下限 (LLD) の算出} = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{B}{t}}$$

S : 感度 (cps/(mg/kg)) = 検量線の傾き
 B : バックグラウンド強度(cps)
 t : 測定時間(100 秒)

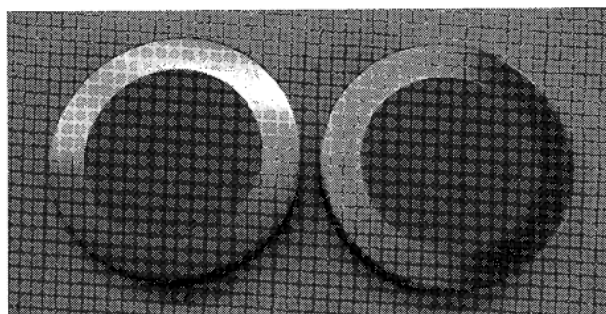
(2)

3. 結果と考察

3.1 粉末プレス方法におけるブリケット試料の調製状態

蛍光X線分析では調製したサンプルの測定面の平滑性や、ブリケット試料調製方法の違いによる試料の充填度合いが測定精度に影響を及ぼすため、ブリケット試料の出来上がり状態の良否は非常に重要である。

今回実施したブリケット試料調製において、未粉碎方法のブリケット試料の中には、写真 3.1 に示したように、もろく崩れたり割れてしまったりする場合もあり、バインダーを添加するか、または試料を粉碎した方が強固なブリケット試料が調製可能であった。



未粉碎方法

未粉碎-バインダー添加方法

写真 3.1 ブリケット試料の状態

3.2 粉末プレス方法におけるブリケット試料調製方法の違いによる検量線の正確さについて

粉末プレス方法について、表 2.4 に示す 3 種類の調製方法によりブリケット試料を調製し、それぞれについて蛍光X線強度を測定して検量線の比較を行った。表 3.1 にそれぞれの検量線の正確さ示す。なお、Fについては後述するように検量線を作成することが困難であったために、表 3.1 には示していない。

表 3.1 ブリケット試料調製方法の違いによる検量線の正確さ比較(単位:mg/kg)

(全て共存成分効果補正無し、粉碎方法の Zr と Ba は未実施)

前処理方法	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
未粉碎方法	2.8	10.3	5.8	1.6	4.1	7.7	22.5	2.8	21.1	6.9	1.3	8.0	4.9
未粉碎-バインダー添加方法	2.6	10.7	6.9	5.5	3.7	7.6	22.6	2.0	21.1	6.9	0.9	10.4	4.3
粉碎方法	5.1	10.7	3.7	2.0	5.1	7.4	23.5	4.6	22.0	—	4.5	—	4.9

表 3.1 より、粉碎方法と未粉碎方法において、Fを除くほぼ全ての元素について検量線の正確さに差が認められなかったため、今回対象とした元素について、粒度効果の影響は少ないと考えられた。

以上の結果を踏まえて、以後の結果は、調製したブリケット試料の強固さや作業の簡便さから、未粉碎-バインダー添加方法を粉末プレス方法の代表として記した。

3.3 各元素の定量性の検討結果

3.3.1 ふっ素(F)

ガラスビード方法および粉末プレス方法それぞれから得られた蛍光X線強度と湿式分析値の関係を図 3.1 に示す。

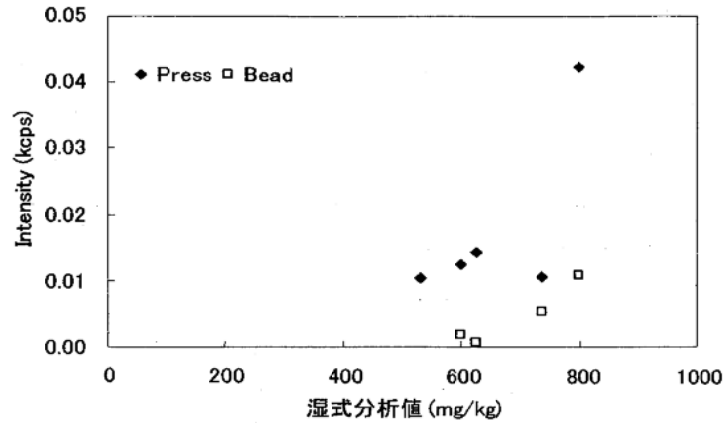


図 3.1 F のガラスビード方法並びに粉末プレス方法の蛍光X線強度と湿式分析値の関係

今回、市販の装置としては比較的高出力なX線管球を備えた蛍光X線装置を使用したにもかかわらず、図 3.1 に示したように、得られる蛍光X線強度は非常に低かった。特に、ガラスビード方法については、含有量 600mg/kg 以下の試料では、ほとんど強度が得られず、検量線を作成することができなかった。

したがって、前処理を粉末プレス方法とし、高出力なX線管球を備えた装置で測定すれば数 100mg/kg オーダーの分析ができる可能性はあるが、市場に広く出回っている装置の多くが管球出力 3kW 以下であることを考慮すると、セメント中の F の定量は困難であると考えられた。

3.3.2 塩素(Cl)

得られた検量線を図 3.2、検量線の正確さを表 3.2、比較試料の分析結果を表 3.3 に示す。

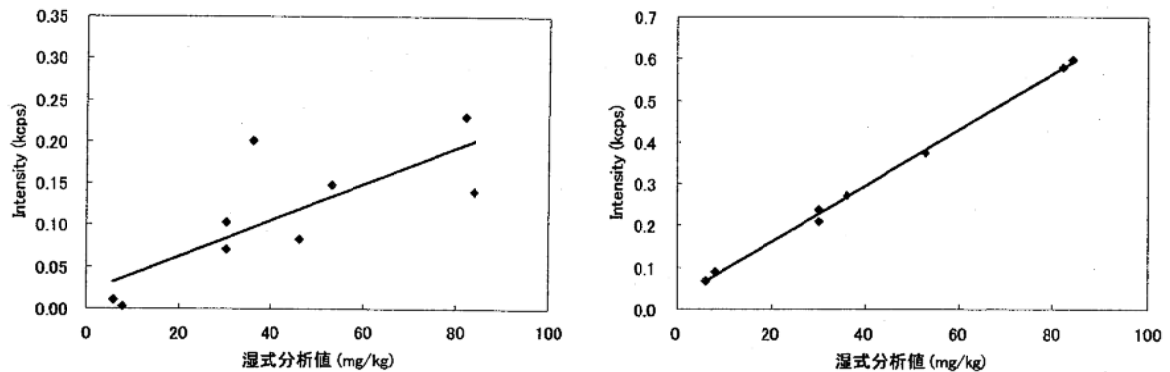


図 3.2 Cl のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

Cl は高温での揮発性が高い元素として知られており、図 3.2 に示したように、ガラスビード方法の検量線は正確さに劣り、ガラスビード調製時の溶融操作により Cl が揮発していると考えられた。したがって、高い分析精度が要求されるような場合には粉末プレス方法が適していると考えられる。

表 3.2 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	C1
ガラスビード方法	無し	14.1
	共存	13.8
粉末プレス方法	無し	2.6
	共存	1.5
検量線範囲		90

表 3.3 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	C1
ガラスビード方法	無し	124
	共存	123
粉末プレス方法	無し	98
	共存	93
湿式分析値 (試験所数=8)	平均	98
	範囲	40

また、表 3.2 から明らかなように、マトリックス補正の効果も小さく、C1 分析に関しては必ずしも補正の必要性は無いと考えられた。粉末プレス方法による比較試料の分析結果も湿式分析値と良好な一致を示した。

なお、ガラスビード方法でも希釈率や溶融温度を低下させることにより、精度の向上が図れる可能性もある。

3.3.3 バナジウム(V)

図 3.3 に V の分析線のプロファイルを示す。この図から明らかなように、V の K_{α} 線に対して Ti の K_{β} 線の重なりが存在している。そのため、図 3.4 に示したように、重なり補正が必須であった。

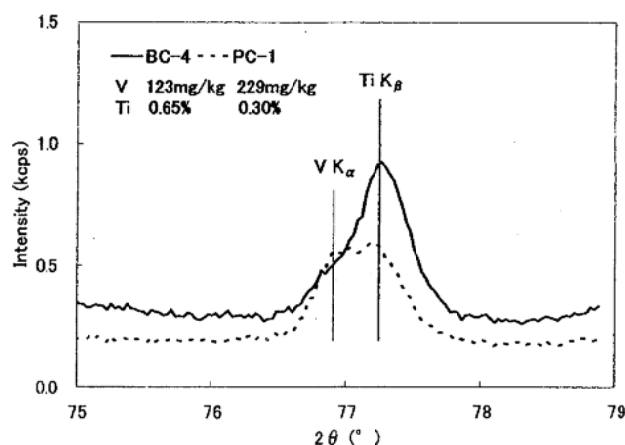


図 3.3 V の分析線プロファイル

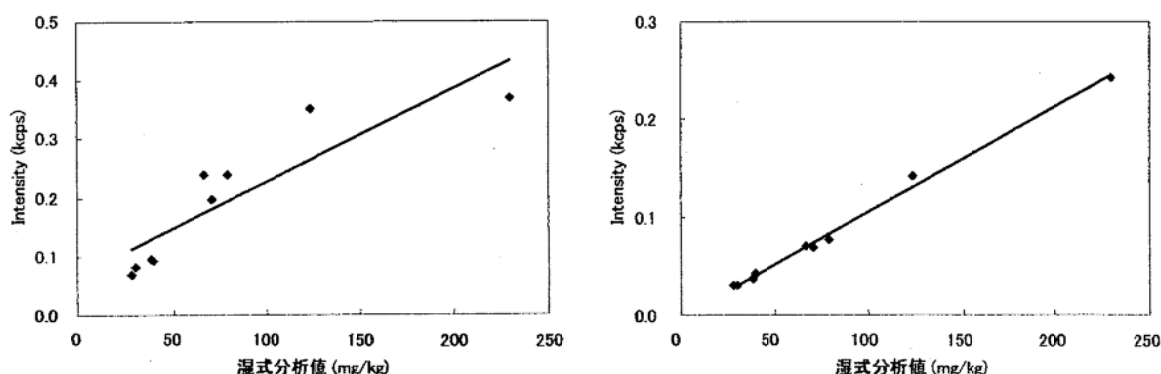


図 3.4 V 検量線の Ti 重なり補正無し(左図)および重なり補正有り(右図)
(粉末プレス方法)

上記の結果を踏まえ、Ti の重なり補正および共存成分効果補正を行った検量線を図 3.5、正確さを表 3.4、比較試料の分析結果を表 3.5 に示す。

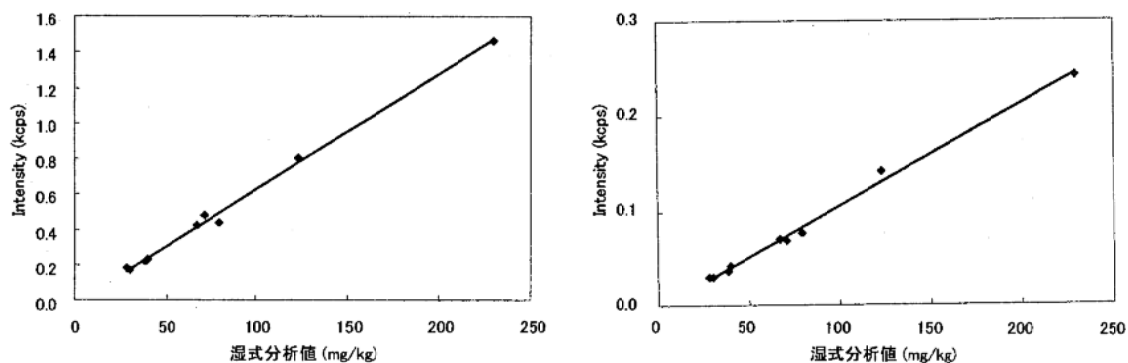


図 3.5 V のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(重なりおよび共存成分効果補正実施)

表 3.4 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	V
ガラスビード方法	無し	21.0
	重なり	7.6
	重なり+共存	4.9
粉末プレス方法	無し	30.4
	重なり	10.7
	重なり+共存	5.5
検量線範囲		230

表 3.5 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	V
ガラスビード方法	無し	38
	重なり	38
	重なり+共存	38
粉末プレス方法	無し	40
	重なり	41
	重なり+共存	40
湿式分析値 (試験所数=6)	平均	40
	範囲	12

表 3.4 に示してあるように V は Ti の重なり補正および共存成分効果補正を実施すれば、検量線の正確さが大きく向上することが確認された。また、比較試料の結果も、湿式分析値と良好な一致を示すことが確認された。

3.3.4 クロム(Cr)

得られた検量線を図 3.6、正確さを表 3.6、比較試料の分析値を表 3.7 に示す。

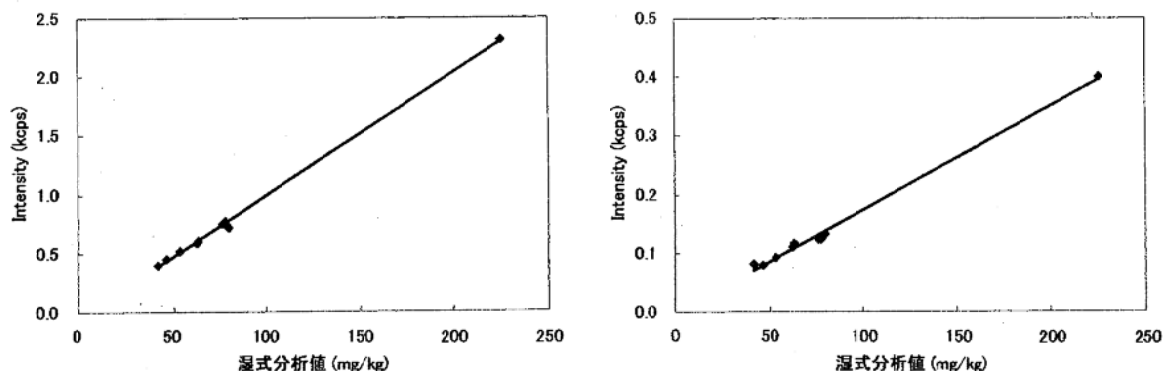


図 3.6 Cr のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.6 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Cr
ガラスビード方法	無し	4.8
	共存	4.7
粉末プレス方法	無し	6.9
	共存	4.3
検量線範囲		230

表 3.7 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Cr
ガラスビード方法	無し	63
	共存	65
粉末プレス方法	無し	57
	共存	63
湿式分析値 (試験所数=7)	平均	61
	範囲	17

Cr はマトリックス補正の影響も少なく、比較試料の分析結果も湿式分析値と良好な一致を示した。

3.3.5 コバルト(Co)

得られた検量線を図 3.7、正確さを表 3.8、比較試料の分析値を表 3.9 に示す。

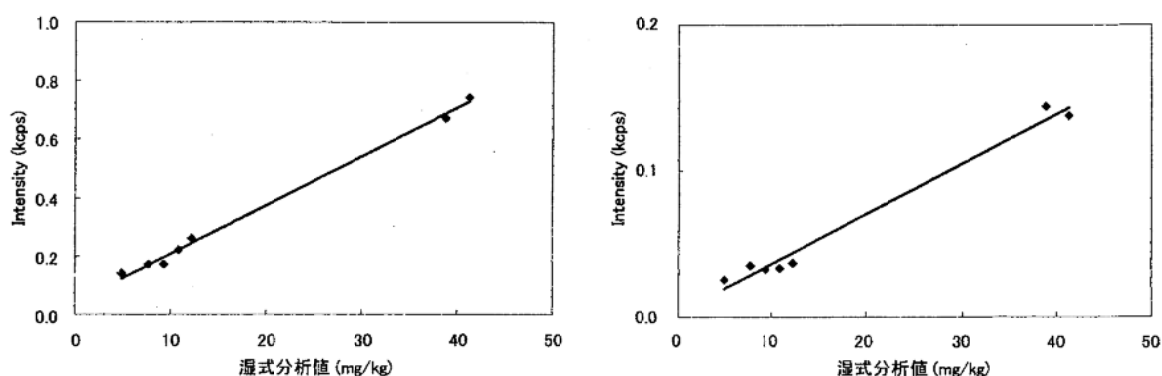


図 3.7 Co のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.8 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Co
ガラスビード方法	無し	1.2
	共存	1.1
粉末プレス方法	無し	2.4
	共存	2.2
検量線範囲		45

表 3.9 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Co
ガラスビード方法	無し	5
	共存	5
粉末プレス方法	無し	8
	共存	8
湿式分析値	平均	6
	範囲	—

Co についても、特に問題無く定量が可能であった。

3.3.6 ニッケル(Ni)

得られた検量線を図 3.8、正確さを表 3.10、比較試料の分析値を表 3.11 に示す。

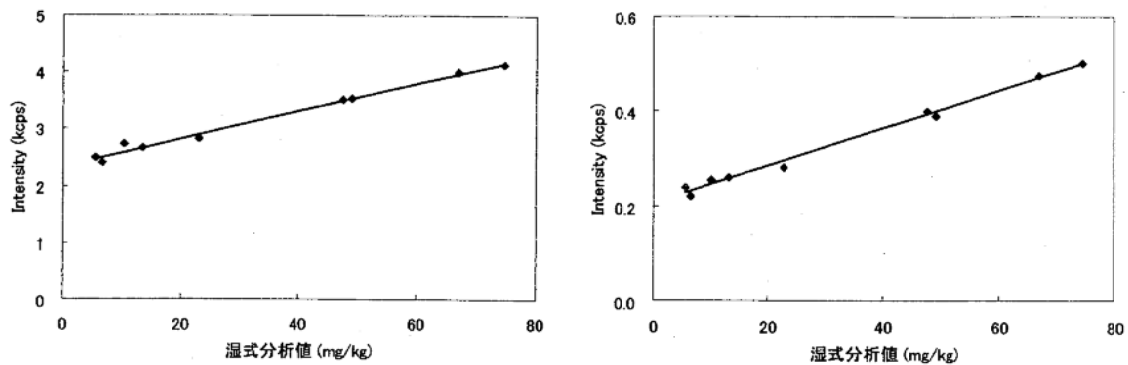


図 3.8 Ni のガラスビード法(左図)および粉末プレス法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.10 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Ni
ガラスビード方法	無し	5.5
	共存	2.7
粉末プレス方法	無し	3.7
	共存	2.5
検量線範囲		75

表 3.11 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Ni
ガラスビード方法	無し	19
	共存	22
粉末プレス方法	無し	20
	共存	25
湿式分析値 (試験所数=6)	平均	23
	範囲	5

Ni はマトリックス補正を実施した方が、検量線の正確さに優れ、比較試料の分析結果も湿式分析と良い一致を示した。

3.3.7 銅(Cu)

得られた検量線を図 3.9、正確さを表 3.12、比較試料の分析値を表 3.13 に示す。

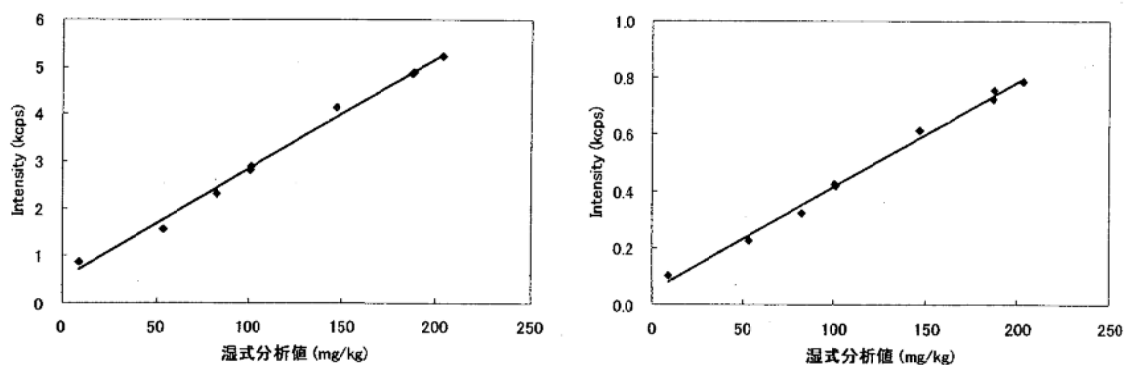


図 3.9 Cu のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.12 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Cu
ガラスビード方法	無し	6.1
	共存	4.9
粉末プレス方法	無し	7.6
	共存	5.3
検量線範囲		210

表 3.13 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Cu
ガラスビード方法	無し	43
	共存	50
粉末プレス方法	無し	32
	共存	39
湿式分析値 (試験所数=7)	平均	35
	範囲	21

Cu についても特に問題無く、定量が可能であった。

3.3.8 亜鉛(Zn)

得られた検量線を図 3.10、正確さを表 3.14、比較試料の分析値を表 3.15 に示す。

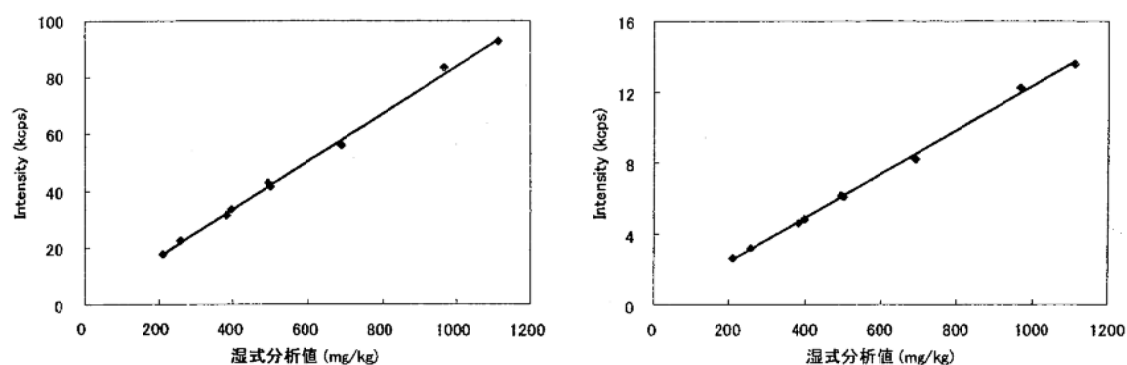


図 3.10 Zn のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.14 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Zn
ガラスビード方法	無し	22.2
	共存	14.2
粉末プレス方法	無し	22.6
	共存	14.2
検量線範囲		1150

表 3.15 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Zn
ガラスビード方法	無し	499
	共存	517
粉末プレス方法	無し	489
	共存	509
湿式分析値 (試験所数=7)	平均	487
	範囲	224

Zn は前処理方法によらず、ほぼ同等の検量線の正確さであった。また、共存成分効果補正の効果が大きかった。したがって、Zn 分析の場合は共存成分効果補正が必須であると考えられた。

3.3.9 ひ素(As)

今回使用した As の K_{α} 線は図 3.11 に示したように、Pb の L_{α} 線が重なっておりそのままでは図 3.12 (左図) に示したように検量線の正確さは非常に悪い。したがって、図 3.12 (右図) のように Pb の重なり補正が必要であった。なお、As の K_{β} 線の検討を行ったが、得られる蛍光 X 線強度が低く、十分な精度が得られなかった。

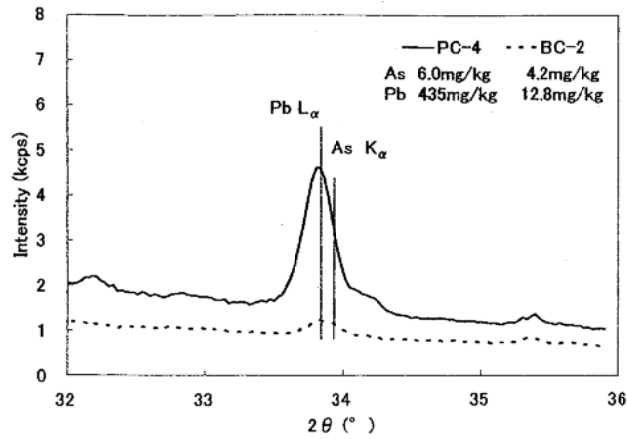


図 3.11 As の分析線プロファイル

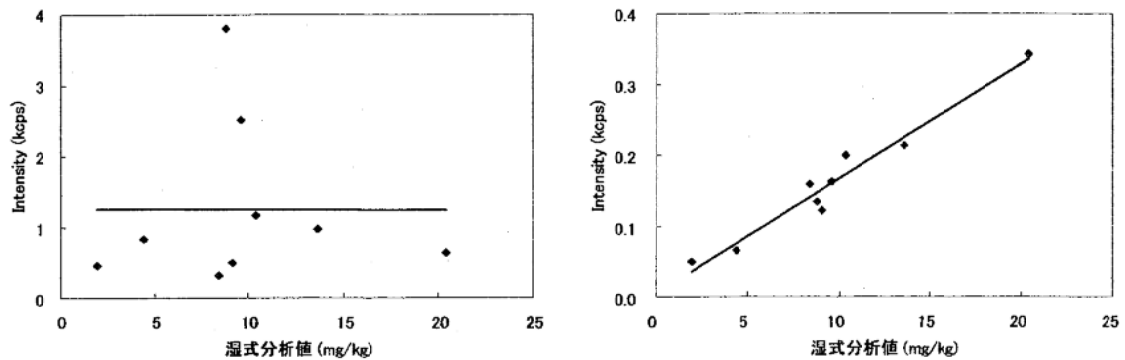


図 3.12 As 検量線の Pb 重なり補正無し(左図)および重なり補正有り(右図)
(粉末プレス方法)

上記の結果を踏まえ、Pb の重なり補正および共存成分効果補正を行った検量線を図 3.13、正確さを表 3.16、比較試料の分析値を表 3.17 に示す。

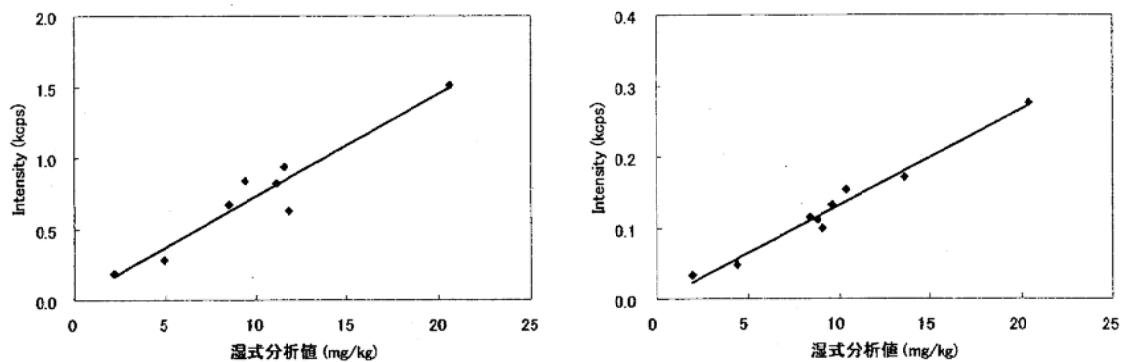


図 3.13 As のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(重なりおよび共存成分効果補正実施)

表 3.16 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	As
ガラスビード方法	無し	—
	重なり	1.4
	重なり+共存	1.4
粉末プレス方法	無し	—
	重なり	1.2
	重なり+共存	1.0
検量線範囲		25

表 3.17 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	As
ガラスビード方法	無し	—
	重なり	3
	重なり+共存	4
粉末プレス方法	無し	—
	重なり	4
	重なり+共存	4
湿式分析値 (試験所数=6)	平均	5
	範囲	4

As は Pb の重なり補正が必須であり、重なり補正後は比較試料の分析値も湿式分析値と良好な一致を示した。

3.3.10 ストロンチウム(Sr)

得られた検量線を図 3.14、正確さを表 3.18、比較試料の分析値を表 3.19 に示す。

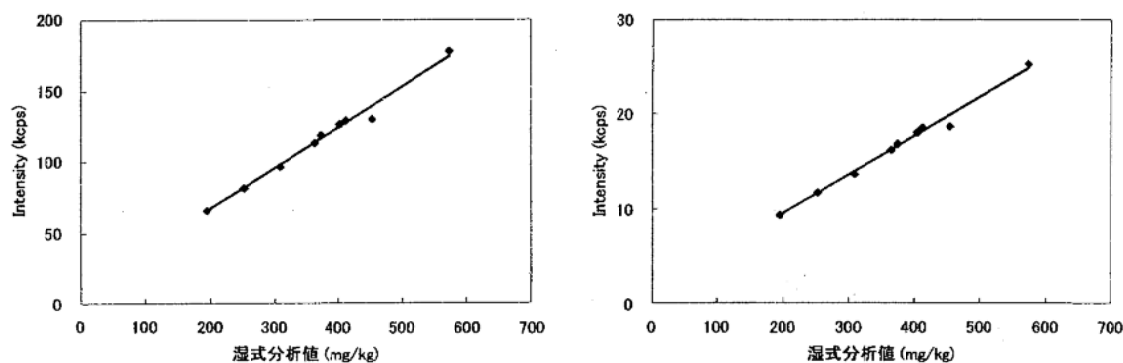


図 3.14 Sr のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.18 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Sr
ガラスビード方法	無し	20.4
	共存	3.2
粉末プレス方法	無し	21.1
	共存	3.9
検量線範囲		580

表 3.19 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Sr
ガラスビード方法	無し	241
	共存	225
粉末プレス方法	無し	240
	共存	222
湿式分析値 (試験所数=6)	平均	220
	範囲	43

Sr は共存成分効果補正の影響が大きく、補正を実施した方が検量線の正確さが著しく向上した。したがって、Sr 分析の場合は共存成分効果補正が必須であると考えられた。

3.3.11 ジルコニウム(Zr)

得られた検量線を図 3.15、正確さを表 3.20、比較試料の分析値を表 3.21 に示す。

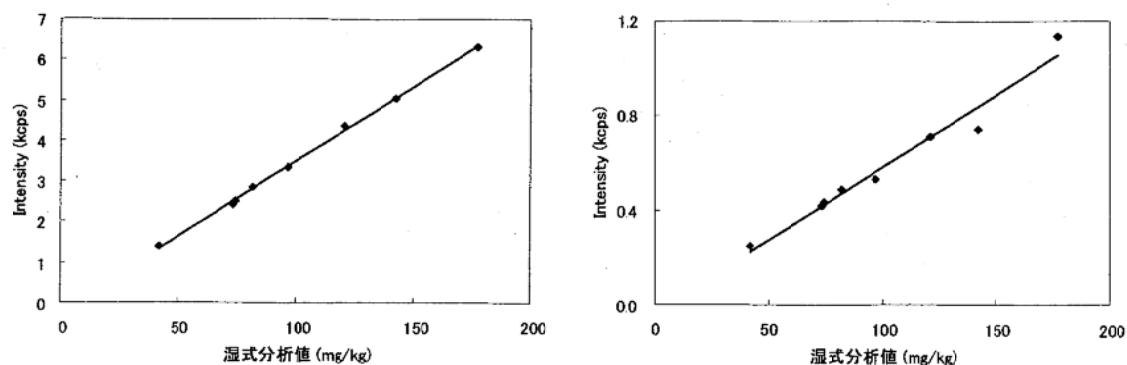


図 3.15 Zr のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(重なりおよび共存成分効果補正実施)

表 3.20 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Zr
ガラスビード方法	無し	7.0
	重なり	5.0
	重なり+共存	1.5
粉末プレス方法	無し	6.9
	重なり	5.9
	重なり+共存	1.1
検量線範囲		180

表 3.21 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Zr
ガラスビード方法	無し	78
	重なり	89
	重なり+共存	89
粉末プレス方法	無し	76
	重なり	84
	重なり+共存	83
湿式分析値	平均	80
	範囲	—

Zr もマトリックス補正の影響が大きく、Sr の重なり補正および共存成分効果補正を実施した方が検量線の正確さが著しく向上した。したがって、Zr 分析の場合もマトリックス補正が必須であると考えられた。

3.3.12 モリブデン(Mo)

得られた検量線を図 3.16、正確さを表 3.22、比較試料の分析値を表 3.23 に示す。

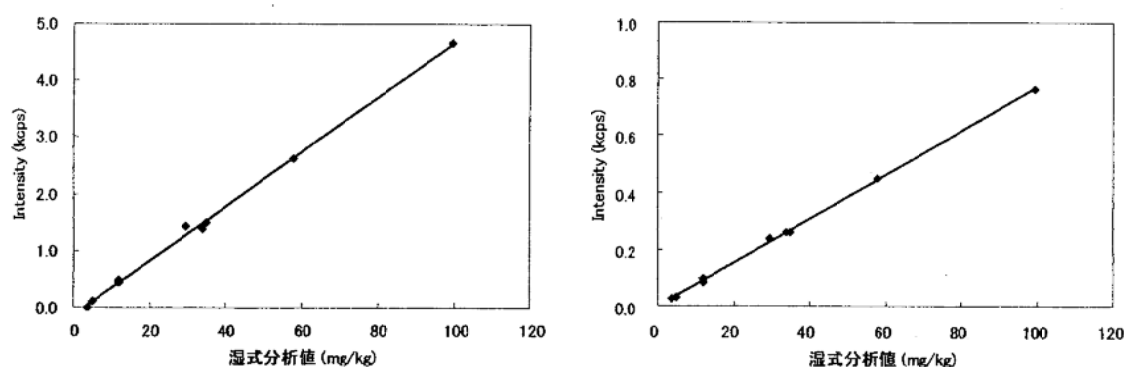


図 3.16 Mo のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による
検量線(共存成分効果補正実施)

表 3.22 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Mo
ガラスビード方法	無し	2.5
	共存	1.7
粉末プレス方法	無し	0.9
	共存	1.1
検量線範囲		100

表 3.23 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Mo
ガラスビード方法	無し	2
	共存	2
粉末プレス方法	無し	2
	共存	2
湿式分析値 (試験所数=3)	平均	3
	範囲	1

Mo はマトリックス補正の影響も小さく、必ずしも補正の必要性は無いと考えられた。

3.3.13 バリウム(Ba)

得られた検量線を図 3.17 に示す。

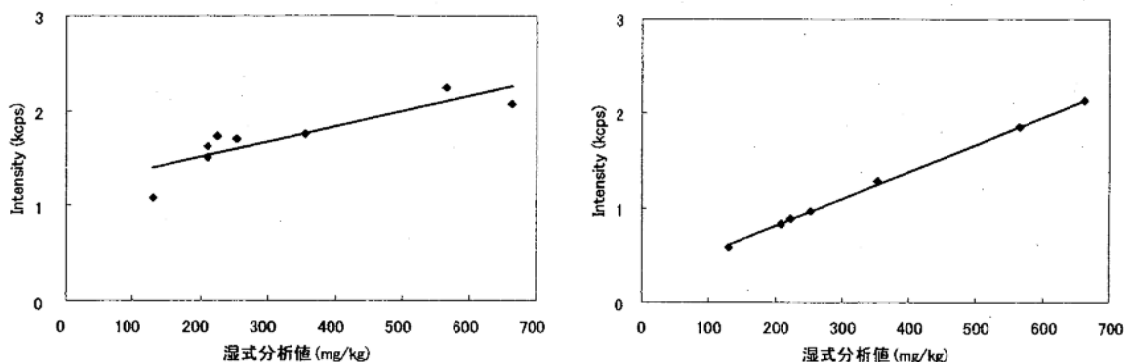


図 3.17 Ba のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

粉末プレス方法に比べてガラスビード方法の検量線の正確さが低い。Ba の K_{α} 線プロファイルを図 3.18 に示す。

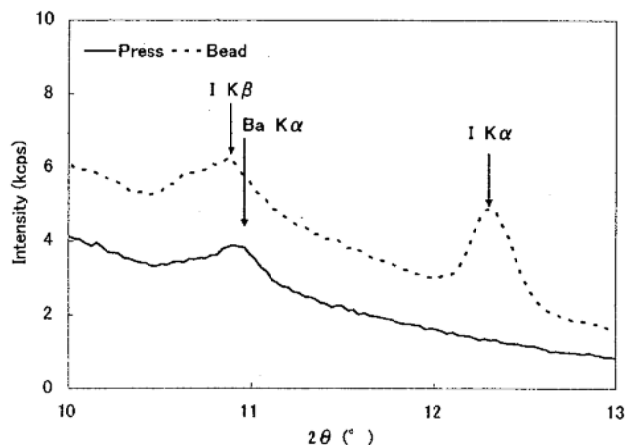


図 3.18 プリケット試料とガラスビードの Ba の分析線プロファイル

図 3.18 に示したガラスビードの分析線には Ba K_{α} 線と I の K_{β} 線が重なっていることが判る。I はガラスビード調製の際に剥離促進剤として添加した LiI に由来している。I は揮発性の高い元素であるため、試料毎に揮発割合が異なり、作成再現性を低下させているものと推測された。参考として今回

使用したガラスビード中に残存する I の蛍光 X 線強度を表 3.24 に示した。また、ブリケット試料よりも、ガラスビードの方がバックグラウンドも高く、ネット強度の再現性を低下させていることも原因の一つと考えられた。以上の要因により、ガラスビード方法の Ba 定量は粉末プレス方法に比べて精度が劣る結果となった。

表 3.24 ガラスビード中に残存する I の蛍光 X 線強度(kcps)

	検量線用試料	比較試料
平均	3.3	2.4
最大	4.3	3.4
最小	2.0	1.1
測定試料数	9	6

得られたこの検量線の正確さを表 3.25、比較試料の分析値を表 3.26 に示す。

表 3.25 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Ba
ガラスビード方法	無し	101
	共存	138
粉末プレス方法	無し	10.4
	共存	6.7
検量線範囲		670

表 3.26 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Ba
ガラスビード方法	無し	230
	共存	248
粉末プレス方法	無し	220
	共存	222
湿式分析値	平均	208
	範囲	—

Ba は前処理方法による差が大きく、ガラスビード方法では精度が著しく低下することが判った。なお、粉末プレス方法の場合は、特に問題なく、定量が可能であることが判った。

今回のガラスビード方法では剥離剤として LiI を使用しているが、他の剥離剤を使用すればガラスビード方法でも精度良く定量できる可能性もある。

3.3.14 鉛(Pb)

得られた検量線を図 3.19、正確さを表 3.27、比較試料の分析値を表 3.28 に示す。

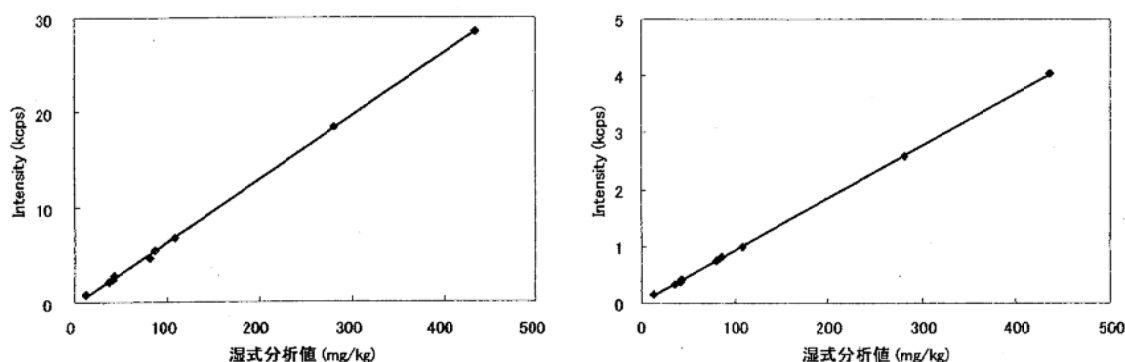


図 3.19 Pb のガラスビード方法(左図)および粉末プレス方法(右図)による検量線
(共存成分効果補正実施)

表 3.27 検量線の正確さ(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Pb
ガラスビード方法	無し	1.7
	共存	3.4
粉末プレス方法	無し	4.3
	共存	2.4
検量線範囲		440

表 3.28 比較試料の分析結果(mg/kg)

前処理	マトリックス補正	Pb
ガラスビード方法	無し	40
	共存	43
粉末プレス方法	無し	37
	共存	37
湿式分析値 (試験所数=4)	平均	44
	範囲	19

Pb は特に問題なく、定量が可能であった。なお、マトリックス補正の影響は小さく、必ずしも補正の必要性は無いと考えられた。

3.4 繰り返し精度の検討

蛍光X線分析によるセメント中の微量成分の定量について、単一試料の測定繰り返し精度および試料調製を含めた5回の繰り返し精度について調べた。表 3.29 および表 3.30 に単一試料の測定繰り返し精度を示し、表 3.31 および表 3.32 に各前処理方法により調製した5試料の定量値のばらつきを前処理方法ごとの繰り返し精度として示した。

表 3.29 ガラスビードの測定繰り返し精度(mg/kg)

回数	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
1	123	40	67	5	22	44	516	4	226	86	2	106	44
2	115	40	64	5	24	47	518	5	226	90	2	88	45
3	112	42	65	3	24	42	514	4	226	86	3	88	43
4	110	40	61	5	20	44	516	4	226	87	2	98	41
5	121	43	63	5	22	44	517	6	225	88	1	109	42
平均	116	41.0	64.0	4.6	22.4	44.2	516.2	4.6	225.8	87.4	2.0	97.8	43.0
範囲	13	3	6	2	4	5	4	2	1	4	2	21	4
標準偏差	5.6	1.4	2.2	0.9	1.7	1.8	1.5	0.9	0.4	1.7	0.7	9.8	1.6
変動係数(%)	4.8	3.4	3.5	19.4	7.5	4.0	0.3	19.4	0.2	1.9	35.4	10.0	3.7
湿式分析値	98	40	61	6	23	35	487	5	220	80	3	208	44

表 3.30 プリケット試料の測定繰り返し精度(mg/kg)

回数	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
1	95	38	62	8	25	39	509	4	221	83	2	220	41
2	95	38	62	6	24	38	507	2	222	83	3	213	42
3	97	36	62	8	25	39	507	4	221	83	2	217	40
4	98	36	60	9	21	40	507	4	221	82	2	218	41
5	95	37	57	9	23	39	507	4	220	82	2	215	41
平均	96	37.0	60.6	8.0	23.6	39.0	507.4	3.6	221.0	82.6	2.2	216.6	41.0
範囲	3	2	5	3	4	2	2	2	2	1	1	7	2
標準偏差	1.4	1.0	2.2	1.2	1.7	0.7	0.9	0.9	0.7	0.5	0.4	2.7	0.7
変動係数(%)	1.5	2.7	3.6	15.3	7.1	1.8	0.2	24.8	0.3	0.7	20.3	1.2	1.7
湿式分析値	98	40	61	6	23	35	487	5	220	80	3	208	44

表 3.31 ガラスビード方法の繰り返し精度(mg/kg)

試料 No.	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
1	123	38	65	5	24	50	516	4	225	88	2	248	43
2	111	41	63	6	26	46	516	4	226	87	4	257	45
3	118	39	66	5	26	44	514	2	225	87	3	251	45
4	126	43	63	6	22	44	518	5	226	87	2	100	43
5	119	40	72	5	25	41	517	6	226	86	2	85	44
平均	119	40.2	65.8	5.4	24.6	45.0	516.2	4.2	225.6	87.0	2.6	188.2	44.0
範囲	15	5	9	1	4	9	4	4	1	2	2	172	2
標準偏差	5.7	1.9	3.7	0.5	1.7	3.3	1.5	1.5	0.5	0.7	0.9	87.6	1.0
変動係数(%)	4.8	4.8	5.6	10.1	6.8	7.4	0.3	35.3	0.2	0.8	34.4	46.5	2.3
湿式分析値	98	40	61	6	23	35	487	5	220	80	3	208	44

表 3.32 粉末プレス方法の繰り返し精度(mg/kg)

試料 No.	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
1	97	38	62	8	25	39	509	4	221	83	2	220	41
2	90	37	60	9	23	39	509	4	222	83	3	221	41
3	88	39	60	8	23	39	510	3	221	83	3	218	42
4	97	38	61	7	24	39	510	4	221	85	2	222	40
5	92	39	63	8	24	38	509	5	220	83	3	220	40
平均	93	38.2	61.2	8.0	23.8	38.8	509.4	4.0	221.0	83.4	2.6	220.2	40.8
範囲	9	2	3	2	2	1	1	2	2	2	1	4	2
標準偏差	4.1	0.8	1.3	0.7	0.8	0.4	0.5	0.7	0.7	0.9	0.5	1.5	0.8
変動係数(%)	4.4	2.2	2.1	8.8	3.5	1.2	0.1	17.7	0.3	1.1	21.1	0.7	2.1
湿式分析値	98	40	61	6	23	35	487	5	220	80	3	208	44

ガラスビード方法の Cl および Ba 以外は単一試料の測定繰り返し精度並びに試料調製を含めた 5 回の繰り返し精度の標準偏差の 2 倍が 10mg/kg 以下であり、微量成分の工業分析としては十分な精度を有していると考えられた。

3.5 検出下限

得られた検出下限(LLD)を表 3.33 に示した。ガラスビード方法の Ba 以外の元素は全て検出下限が 10mg/kg 以下であり、品質・工程管理上十分な精度を有していることが判った。また、ほとんどの元素において、粉末プレス方法の方がガラスビード方法よりも検出下限が低かった。

表 3.33 各元素の検出下限(LLD, mg/kg)―Peak, Background 共に積分時間 100sec.の場合

前処理方法	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
ガラスビード方法	8.4	4.3	2.9	4.0	2.8	2.6	1.4	0.7	0.5	0.7	2.4	10.3	2.3
粉末プレス方法	1.8	3.8	2.3	4.2	1.9	1.7	0.9	0.8	0.6	0.9	2.1	5.7	1.5

4. 考察

ガラスビード方法および粉末プレス方法の分析精度について、まとめた結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 ガラスビード方法と粉末プレス方法の分析精度比較

○：十分、△：やや劣る、×：定量不可

元素	重なり補正候補元素	重なり補正の必要性
主成分	○	△
F	×	×
Cl	△	○
V	○	○
Cr	○	○
Co	○	○
Ni	○	○
Cu	○	○
Zn	○	○
As	○	○
Sr	○	○
Zr	○	○
Mo	○	○
Ba	○	○
Pb	○	○

注) ガラスビード方法の Cl は熔融温度および希釈率の見直し、Ba は剥離剤の種類変更により改善の可能性あり。

セメント中の Cl および重金属成分の定量に要求される定量誤差は 5～10mg/kg 程度と考えられ、本試験方法を使用すれば、十分に定量が可能であると考えられた。

前処理方法の中でも、試料調製作業の簡便さや Cl、Ba における分析値の正確さを考慮すると、未粉碎試料にバインダー（今回はセルロース）を添加した方法が最も微量成分の分析方法として適切であると考えられた。一方、Cl および Ba を除けばガラスビード方法による分析でも十分に定量が可能であり、特に主成分の定量が JIS R 5204 に準拠して正確に行うことができる利点があることから、ガラスビード方法も日常の品質・工程管理として十分使用可能であると思われた。なお、本検討では試料と融剤の比率を 1：3 としたが、融剤の比率を高くした場合は微量成分の測定精度は低下し、融剤の比率を低くした場合は精度が向上するものと予想される。

さらに、表 4.2 に示したように蛍光 X 線分析は湿式分析に比べて測定時間を大幅に短縮することが可能であることや廃液処理が不必要なことから、日常的な品質・工程管理には有効な測定方法であると考えられた。

表 4.2 分析方法の比較例

	湿式分析	蛍光 X 線分析	
		ガラスビード方法	粉末プレス方法
前処理時間 (分)	120	20	5
測定時間 (分)	15～180	55	
合計 (分)	120～180	75	60
廃液の処理	必要	無し	

5. まとめ

セメント中の微量成分を迅速かつ簡便に測定する目的で蛍光X線分析方法の適用について検討を行った。その際に、前処理方法としてガラスビード方法および粉砕プレス方法について検討を実施した。また、未粉砕試料を用いた粉砕プレス方法では成型したサンプルが脆くなるのを防ぐためにセルロースをバインダーとして添加したものについても検討を行った。

- 1) Cl、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Zr、Mo、Ba、Pb は工業分析として十分な精度で定量が可能であった。
- 2) F は測定感度が低く、現状では測定が困難であると考えられた。さらに、Se、Br、Cd、Sn、Sb、I、Hg、Tl については含有量が低すぎるか、あるいは測定感度が低いために、現状では蛍光X線分析の適用はできないと考えられた。
- 3) 測定可能な元素については、粉末プレス方法の方がガラスビード方法に比べて検出下限が低かった。また、マトリックス補正（重なり補正および共存成分効果補正）を実施した方が検量線の正確さは高かった。
- 4) 微量成分は主成分と異なり、粒度効果による影響はほとんど無く、粉砕の必要性は無いと判断された。
- 5) セルロースをバインダーとした粉末プレス方法は操作が簡便で強固なサンプルを作製でき、分析精度もバインダー無しのサンプルとほとんど差が認められないことから、微量成分測定方法の前処理として有効であると考えられた。
- 6) ガラスビード方法は Cl や Ba の分析精度に劣るが、主成分も精度良く同時に定量出来ることが判った。
- 7) 前処理および測定時間の短さや、廃液処理が不要な事などから蛍光X線分析による微量成分測定は日常の工程・品質管理手法として有効であると判断された。

6. 謝辞

本報告は太平洋コンサルタント社 小林秀樹氏の全面的な協力を得て進めることができた。ここに、太平洋コンサルタント社ならびに同社 小林秀樹氏に謹んで感謝する。

7. 参考文献

- 1) セメント協会標準試験方法 CAJS I-51-1981「セメント及びセメント原料中の微量成分の定量方法」
- 2) セメント協会標準試験方法 JCAS I-52：2000「ICP 発光分光分析及び電気加熱式原子吸光分析によるセメント中の微量成分の定量方法」
- 3) 大野、川瀬、中村：X線分析法、共立出版、p. 75（1987）
- 4) 小林秀樹、二ノ宮公一、加藤和巳：蛍光X線分析によるセメント中の微量成分分析方法の開発、太平洋セメント社内資料（1998）

セメント化学専門委員会関係報告

化学分析専門委員会報告

記号	発行年月	表 題
I-1	1954 年 5 月	遊離石灰定量に関する試験結果
I-2	1954 年 5 月	遊離石灰定量方法とその解説
I-3	1955 年 5 月	セメントの化学分析方法改訂案に関する中間報告
I-4	1956 年 4 月	I セメントの化学分析方法(改訂案) II セメントの化学分析方法(改訂案)作製に関する試験
I-5	1959 年 5 月	リン酸法による石英の定量
I-6	1970 年 12 月	比濁によるセメント中の無水硫酸の迅速定量方法
I-7	1978 年 12 月	セメント工場における蛍光X線分析計使用状況に関する調査
I-8	1981 年 3 月	セメント及びセメント原料中の微量成分の定量
I-9	1981 年 3 月	普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石含有率の推定方法

セメント化学専門委員会報告

記号	発行年月	表 題
C-1	1983 年 3 月	エアジェット式ふるい装置によるセメントの粉末度試験方法に関する検討
C-2	1984 年 5 月	アルカリ骨材反応に関する文献調査
C-3	1986 年 7 月	コンクリート有機混和剤の化学分析方法に関する研究
C-4	1987 年 8 月	アルカリ骨材反応に関する共同研究
C-5	1991 年 6 月	硬化コンクリート中のスラグ混入率推定方法に関する研究
C-6	1993 年 5 月	水和熱測定方法に関する検討
C-7	2004 年 1 月	蛍光X線分析によるセメント中の微量成分分析の検討

ISBN4-88175-063-1 C3358 ¥1400E

セメント化学専門委員会報告 C-7
蛍光X線分析によるセメント中の微量成分分析の検討

定価： 本体1,400円+税

平成16年1月25日 印刷

平成16年1月30日 発行

社団法人 セメント協会
東京都中央区八丁堀4丁目5番4号
秀和桜橋ビル7階

電話 03(3523)2701

発行所 社団法人 セメント協会・研究所
東京都北区豊島4丁目17番33号
電話 03(3914)2694

印刷所 有限会社 プリントニューライフ
東京都千代田区三崎町2丁目12番5号
電話 03(3263)0633

JCA