

セメント化学専門委員会報告

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

C-8

セメント中の微量成分の定量方法の検討

- B, Co, Se, Sn, Sb, Te, Tl の定量方法 -

Study on chemical analysis method for trace elements in cement

- B, Co, Se, Sn, Sb, Te, Tl -

2004 年 3 月

(March, 2004)

社団法人セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

セメント化学専門委員会報告(C-8)

セメント中の微量成分の定量方法の検討

—B, Co, Se, Sn, Sb, Te, Tl の定量方法—

正 誤 票

ページ	位 置	誤	正
6	上から 3 行 目	・・・酸化カルシウム 濃 度 が 2560mg/L と・・・	・・・酸化カルシウム 濃 度 が 1280mg/L と・・・
8	表 4.4 中の B	40 (mg/L)	0.04 (mg/L)
11	下から 7 行 目	・・・酸化カルシウム 濃 度 が 2560mg/L と・・・	・・・酸化カルシウム 濃 度 が 1280mg/L と・・・
13	表 5.7 中の Co	20 (mg/L)	0.02 (mg/L)
	備考	Na ₂ O : 0.4% TiO ₂ : 0.35%	TiO ₂ -1 : 0.35% TiO ₂ -2 : 0.70%
31	表 11.1 中 の B	1.3~3.9	1.3~4.0
	表 11.1 中 の Sn	2.6~10.4	2.9~10.4

要旨

セメント化学専門委員会はセメント中の微量成分の定量方法として1981年に“セメント及びセメント原料中の微量成分の定量方法”【CAJS I-51:1981】を、2000年に“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”【JCAS I-52:2000】をセメント協会標準試験方法として作成した。

これらのセメント協会標準試験方法は多種にわたる微量成分の定量方法を規定しているが、環境基準で規定されている成分の内、ほう素およびセレンについては規定されていない。また、同基準の要監視項目であるアンチモンの定量方法も規定されていない。

当委員会は上記の微量成分および海外で測定されているコバルト、すず、テルルおよびタリウムの定量方法について検討した。

ほう素は塩酸分解－炭酸ナトリウム溶融を用いて試料溶液を調製し、その他の成分については、試料溶液はJCAS I-52と同じ方法(硝酸分解－メタほう酸リチウム溶融)を用いて調製した。各微量成分について測定条件を検討した後、共同試験を実施して試験所間の精度を調べた。

本報告書はこれらの測定条件、共同試験結果および追加検討結果を取りまとめたものであり、下記に結論を示す。

- 1) ほう素、コバルト、アンチモン、テルル、タリウムは上記の方法で調製した試料溶液を用いて定量することができた。
- 2) セレンおよびすずに関しては繰り返し精度を上げるための更なる分析条件の検討が必要である。

表 各微量成分の測定方法

成 分	測定方法
ほう素(B)	ICP 発光分光分析
コバルト(Co)	
セレン(Se)	
すず(Sn)	電気加熱式原子吸光分析
アンチモン(Sb)	
テルル(Te)	
タリウム(Tl)	

ABSTRACT

The technical committee on cement chemistry developed "The analysis methods of trace elements in cement and raw materials of cement", JCAS I-51:1981, in 1981 and "The analysis methods of trace elements in cement by ICP-AES and FAAS", JCAS I-52:2000, in 2000 as Japan Cement Association Standard (JCAS).

These JCASs specifies the analysis methods of many trace elements. But, the analysis methods of boron (B) and selenium (Se) which are trace elements specified in "Environment Quality Standards for Water Pollution (EQSWP)" in Japan are not specified in above JCASs. In addition, the analysis method of antimony (Sb), which is monitored substance in EQSWP, is not specified, too.

On the other hand, cobalt (Co), tin (Sn), tellurium (Te) and thallium (Tl) in cement have been analyzed in foreign countries.

The technical committee on cement chemistry has investigated the analysis method of the above seven elements.

Except the analysis of boron, the analyzed solution is prepared by the following method. Cement was dissolved with nitric acid and the insoluble residue was fused with lithium metaborate. This method is as same as JCAS I-52:2000. On the analysis of boron, hydrochloric acid and sodium carbonate were used respectively.

First, the conditions of measurement for each element were investigated. The round robin test was carried out after for the purpose of determining the reproducibility. And, the additional investigations were performed for some elements.

This report reported the conditions of measurement, the results of round robin test and the results of additional investigations. The summaries are as follows.

- 1) Boron(B), cobalt(Co), antimony(Sb), tellurium(Te) and thallium(Tl) is able to be analyzed by the above method.
- 2) The repeatability on selenium(Se) and tin(Sn) are not good repeatability. The further investigations on the conditions of measurements are necessary.

Table The methods of measurements

elements	method of measurement
Boron (B)	ICP-AES
Cobalt (Co)	
Selenium (Se)	FAAS
Tin (Sn)	
Antimony (Sb)	
Tellurium (Te)	
Thallium (Tl)	

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

FAAS : Furnace Atomic Absorption Spectrometry

序

“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”
【JCAS I-52：2000】で規定されていないセメント中のほう素、セレン、アンチモン、コバルト、
すず、テルルおよびタリウムの定量方法の検討した。

測定方法は ICP 発光分光分析または電気加熱式原子吸光分析を採用した。

本報告は分析条件、共同試験結果および追加検討結果を取りまとめたものである。

2004 年 2 月

社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会

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	
		高 橋 俊 之	(2001 年 5 月交替)
	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	

セメント中の微量成分の定量方法の検討
- B、Co、Se、Sn、Sb、Te、Tl の定量方法 -

目 次

1. 背景	1
2. 概要	3
2.1 検討の対象とした微量成分	3
2.2 試料溶液の調製	3
2.3 定量方法	3
2.4 検討の進め方	3
3. セメント協会標準試験方法 JCAS I-52 の概要	4
4. ほう素(B)の定量	5
4.1 予備検討	5
4.2 共同試験	6
4.3 追加検討	6
4.3.1 測定波長に関する検討	6
4.3.2 酸不溶分の溶融操作の省略に関する検討	9
4.4 まとめ	10
5. コバルト(Co)の定量	11
5.1 予備検討	11
5.2 共同試験	11
5.3 追加検討	12
5.4 まとめ	14
6. セレン(Se)の定量	15
6.1 予備検討	15
6.2 共同試験	16
6.3 追加検討	17
6.4 まとめ	20
7. すず(Sn)の定量	21
7.1 予備検討	21
7.2 共同試験	21
8. アンチモン(Sb)の定量	23
8.1 予備検討	23
8.2 共同試験	23
9. テルル(Te)の定量	25
9.1 予備試験	25
9.2 共同試験	26
10. タリウム(Tl)の定量	28

10.1 予備検討	28
10.2 共同試験	29
11. まとめ	31
11.1 共同試験で求めた定量下限値	31
11.2 ほう素(B)の分析	32
11.3 コバルト、セレン、すず、アンチモン、テルルおよびタリウムの分析	33
参考資料 1	34
参考資料 2	35

1. 背景

セメントは天然の石灰石、粘土、けい石および酸化鉄原料を主原料とし、資源の有効利用の観点から各種の副産物や廃棄物も原燃料として製造されている。これらの天然原料、副産物、廃棄物中にはセメントの主構成成分の他に微量成分が含まれており、それらの微量成分はセメントに含有される。

微量成分に関する法令は環境保全の立場から環境基本法に基づき体系化されており、重金属や有機物などに関して「環境基準」が必要に応じて定められている。

一方、諸外国におけるセメント中の微量成分含有量に関して報告されている文献も出されている。

日本の環境基準および排水基準で定められている微量成分と諸外国の文献で報告されている微量成分の一覧を表 1.1 に示す。

セメントおよびセメント原料中の微量成分の定量方法としては、セメント協会標準試験方法(JCAS) I-51:1981 が長く用いられてきた。しかし、分析装置の感度・操作性は日々、進歩している。また、環境や人体への配慮から濃縮を目的とする有機溶媒抽出方法は極力、用いない方向となっている。それらに対応し、セメント協会のセメント化学専門委員会において「ICP 発光分光分析および電気加熱式原子吸光分析を用いたセメント中の微量成分の定量方法」を開発し、2000 年にセメント協会標準試験方法(JCAS) I-52:2000 として制定した。I-52 の適用成分は、従来 JCAS I-51:1981 に規定されていたクロム、銅、亜鉛、ひ素、カドミウム、鉛の 6 成分に加えベリリウム、バナジウム、ニッケル、ストロンチウム、モリブデンの 5 成分が新たに追加された。

しかし、I-51 および I-52 では環境基準で定められているほう素、セレンおよびアンチモン(要監視項目)の分析方法が定められていない。また、諸外国で報告されている微量成分の中でコバルト、銀、すず、テルル、バリウムおよびタリウムの分析方法も定められていない。

そのため、今回は銀およびバリウムを除きほう素、セレン、アンチモン、コバルト、すず、テルルおよびタリウムの分析方法について検討することとした。

表 1.1 日本の環境基準、排水基準で規定されている微量成分
および諸外国の文献で報告されている微量成分の一覧

微量成分	JCAS		分析検討 対象元素	環境基準	排水基準	文献				
	I-51	I-52				No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Be		○							○	○
B			○	○						○
F	○			○		○	○			
V	○	○				○	○		○	
Cr(6価)	○			○	○					
Cr	○	○			○	○	○	○	○	
Co			○						○	
Ni		○		要監視 項目			○	○	○	○
Cu	○	○			○	○	○		○	
Zn	○	○			○	○	○	○	○	
As	○	○		○	○	○	○		○	○
Se			○	○	○				○	○
Sr		○				○	○			
Mo		○		要監視 項目						
Ag										○
Cd	○	○		○		○	○	○	○	
Sn									○	○
Sb			○	要監視 項目					○	○
Te			○						○	
Ba							○			○
Hg	○			○	○			○	○	○
Pb	○	○		○	○	○	○	○	○	○
Tl			○			○		○	○	○

[備考]

環境基準：「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和 46 年 12 月 28 日 環境庁告示第 59 号）

別表 1 人の健康の保護に関する環境基準

排水基準：「排水基準を定める総理府令」（昭和 46 年 6 月 21 日 総理府令第 35 号）

文献 No. 1 : Moir G. K., Glasser F. P. : "Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, p.p. 125-152, (1992)

文献 No. 2 : Bucchi R. : "Features on the Role of Minor Compounds in Cement Clinker Part I", World Cement Technology, Vol. 12, p.p. 210-231, (1981)

文献 No. 3 : VDZ edited: "Concrete - the Environmental Compatibility of Cement and Concrete -", (1994)

文献 No. 4 : VDZ edited: "Activity Report 1999-2001", (2001)

文献 No. 5 : American Portland Cement Association edited: "Emerging Technologies for Kiln Dust Management", (1992)

2. 概要

2.1 検討の対象とした微量成分

1. 背景で述べたほう素(B)、コバルト(Co)、セレン(Se)、すず(Sn)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、タリウム(Tl)の7成分を検討対象とした。

2.2 試料溶液の調製

試料溶液の調製はすでにI-52で定められている微量成分の定量が同時に行えることを考慮し、ほう素を除きI-52の方法を採用した。なお、ほう素はI-52に準拠し、酸不溶分の溶融・溶解操作において融剤を炭酸ナトリウムに変更して試料溶液の調製を行った。

2.3 定量方法

ICP発光分光分析または電気加熱式原子吸光分析を用いた。

2.4 検討の進め方

検討の進め方は、

- ① 予備検討：分析条件の検討。
- ② 共同試験：普通ポルトランドセメントと高炉セメントを用いて実施した。
参加試験所数は7試験所である。
- ③ 追加検討：共同試験で判明した問題点などの検討

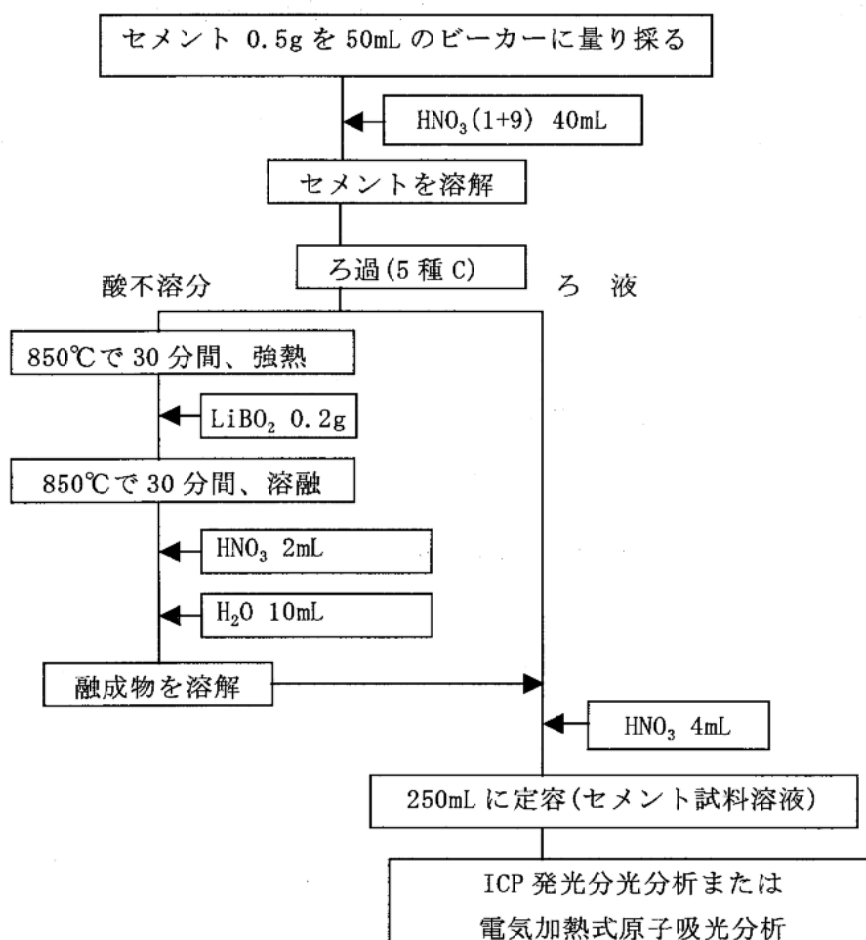
で行った。

なお、今回の検討では③の追加検討後の共同試験は実施しなかった。

3. セメント協会標準試験方法 JCAS I-52 の概要

セメント協会標準試験方法 JCAS I-52 の分析操作フローを図 3.1 に示す。

本試験方法はセメントを硝酸で溶解する。ろ別した酸不溶分はメタほう酸リチウムを用いて溶融した後に融成物を硝酸で溶解する(融成物溶解液)。酸溶解液と融成物溶解液を合わせて試料溶液とする。一般的に、ポルトランドセメントや高炉スラグを酸で溶解すると、一部のシリカが酸不溶分として残る。このシリカの中には、わずかにクロムやモリブデンが取り込まれるため、酸不溶分をアルカリ溶融し融成物を硝酸で溶解する。



定量方法	測定成分
ICP 発光分光分析	Be、V、Cr、Cu、Ni、Zn、Sr、Mo、Pb
電気加熱式原子吸光分析	As、Cd、Pb

図 3.1 セメント協会標準試験方法(JCAS I-52:2000)の分析フロー図

4. ほう素(B)の定量

4.1 予備検討

JCAS I-52:2000 (以下 I-52 と略す) のセメント試料溶液は 3. で示したようにセメントを硝酸で溶解し、酸不溶分をメタほう酸リチウムで溶融するため、ほう素の定量に適用できない。そのため、酸不溶分の溶融をメタほう酸リチウムの代わりに炭酸ナトリウムを用いて行い、融成物を酸で溶解した。分析フロー図を図 4.1 に示す。この条件で酸不溶分を溶融、溶解することができた。

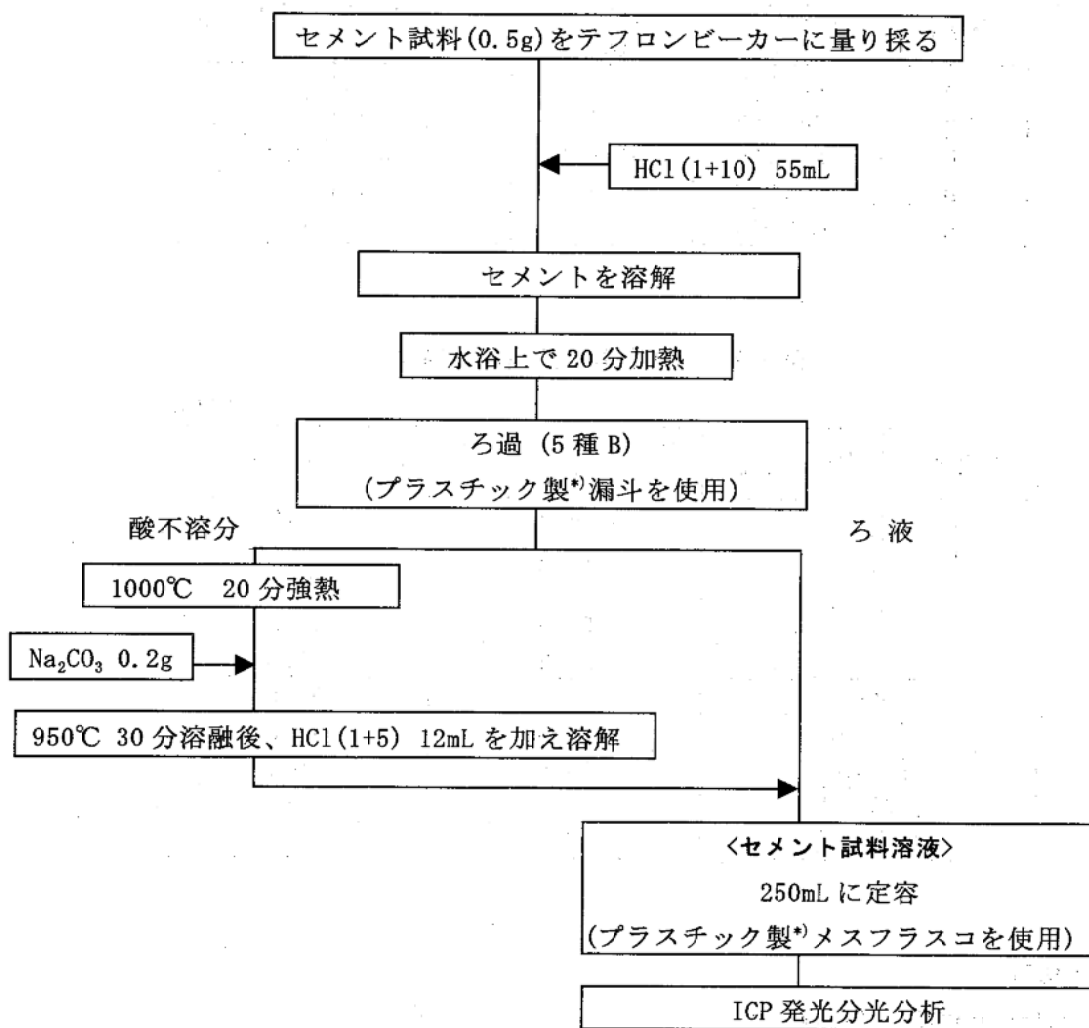


図 4.1 ほう素の分析フロー図

*)各器具は汚染防止のためガラス製を用いなかった。

なお、漏斗、メスフラスコはポリプロピレン製を用いた。

4.2 共同試験

図 4.1 に示す方法により共同試験を実施した。ICP 発光分光分析の測定条件を表 4.1 に示す。なお、測定波長は試験所の任意とした。検量線液は、セメント中の酸化カルシウムが 64% とし、酸化カルシウム濃度が 2560mg/L となるように調製した。また、定量下限値は参考資料 1 に示す方法により決定した。

共同試験結果を表 4.2 に示す。普通ポルトランドセメントは、A 試験所が低めの定量値となった。高炉セメントはばらつきが小さい結果となった。

表 4.1 各試験所におけるほう素の測定条件

試験所	測定波長 (nm)	測定高さ (mm)	バックグラウンド補正位 置 (nm)
A	249.773	10	±0.013
B	208.959	12	±0.020
C	208.959	軸方向	-0.015、+0.011
D	249.773	15	±0.030
E	208.959	12	±0.020

表 4.2 ほう素の共同試験結果

(mg/kg)

試験所	定量下限値	普通ポルトランド セメント	高炉セメント B 種
A	1.5	14.5	65.0
B	1.3	26.4	74.5
C	3.9	26.8	72.2
D	2.2	31.3	77.3
E	4.0	25.8	68.5
平均		25.7	72.0
最大値		31.3	77.3
最小値		14.5	65.0
標準偏差		6.73	5.08
変動係数		26.2	7.1

4.3 追加検討

4.3.1 測定波長に関する検討

共同試験の際の気付きとして 249.773nm の測定波長は発光強度が最も高いが、近接に他の元素の発光線があるとの指摘があった。そのため、セメント試料溶液を用いて 208.959nm および 249.773nm の測定波長に対する分光干渉を調べた。208.959nm および 249.773nm 付近のピークプロファイルを図 4.2 に示す。

図 4.2 からは 208.959nm 付近には特に発光線の重なりが認められないが、249.773nm 付近は明らかに 2 つの発光線が重なっていた。表 4.3 にほう素の発光線に近接する元素の発光線の波長を示す。

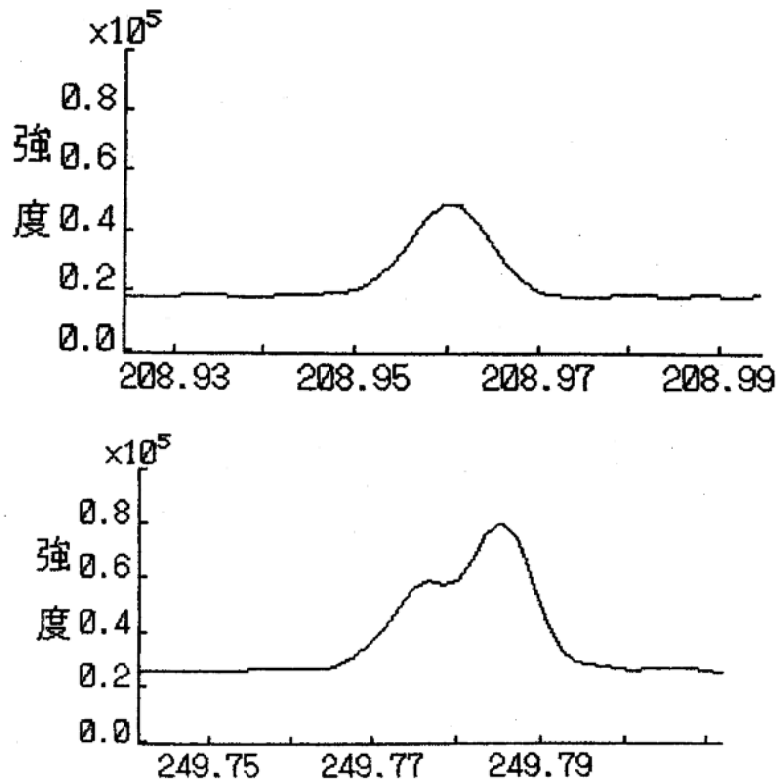


図 4.2 セメント試料溶液を測定した時のほう素のピークプロファイル
(上: 208.959nm 下: 249.773nm)

表 4.3 ほう素の発光線に対する分光干渉

ほう素の発光線 (nm)	分光干渉元素と波長 (nm)
182.587	Na (182.588)
	Si (182.589)
208.959	Si (208.959)
	Na (208.960)
249.678	Si (249.679)
	Na (249.679)
249.773	Fe (249.772)
	Si (249.775)
	Na (249.775)

備考 上記の発光線の他に 182.641nm の発光線がある。

[出典] セイコー電子工業(株)、波長干渉表データベース

ほう素の発光線に対する表 4.3 に示した近接する分光干渉発光線の影響を調べるため、ほう素標準液と表 4.4 に示した各成分を共存させた共存成分添加溶液を用い、検討を行った。

表 4.4 共存成分添加溶液の共存成分の濃度

(単位: mg/L)

	B	Si	Fe	Na	Ti
ほう素標準液	40	—	—	—	—
共存成分添加溶液—Si		196	—	—	—
共存成分添加溶液—Fe		—	56	—	—
共存成分添加溶液—Na		—	—	5.9	—
共存成分添加溶液—Ti		—	—	—	4.2

【備考】

セメント中の各成分の含有量を以下の値として、セメントの量り採り量を 0.5g、セメント試料溶液の体積を 250mL とした時の濃度。

ほう素: 20mg/kg Na₂O: 0.40%
SiO₂: 21% TiO₂: 0.35%
Fe₂O₃: 4%

干渉の影響は、測定波長における以下の発光強度増加率で評価した。

$$\text{発光強度増加率 (\%)} = \frac{(B-A)}{A} \times 100$$

ここで、 A: ほう素標準液の発光強度
B: 共存成分添加溶液の発光強度

結果を表 4.5 に示す。182.587nm の波長はけい素の干渉程度が大きく、182.641nm の波長はチタンの干渉が大きく用いることはできない。また、249.773nm の波長も鉄の干渉程度が大きく用いることはできない。

208.959nm と 249.678nm の波長ではけい素の共存による発光強度増加率がともに 10% であり、けい素の分光干渉を受けるがその程度は小さい。この分光干渉を補正する方法としては、試料溶液のけい素を定量し、その定量値を用いて補正することが考えられる。

表 4.5 各成分の干渉の影響(ほう素の標準液との比較)

波長 (nm)	元素	発光強度増加率 (%)
182.587	Na	0
	Si	90
208.959	Si	10
	Na	0
249.678	Si	10
	Na	0
249.773	Fe	80
	Si	20
	Na	0

*) 182.641nm 付近はチタンの 182.627nm の発光強度が非常に強く、測定に用いることはできない。

4.3.2 酸不溶分の溶融操作の省略に関する検討

分析操作の簡便性の観点から図 4.1 に示した酸不溶分の溶融操作の省略に関し検討した。

共同試験に使用したセメントおよび他の普通ポルトランドセメント(7 試料)を試料として酸不溶分中のほう素(ろ液②)と酸可溶分中のほう素(ろ液①)を定量した(図 4.4)。結果を表 4.6 に示す。ろ液②ではほう素は検出されず、酸不溶分にはほう素が含まれていない。

以上の結果より、セメント中のほう素の簡便な分析方法としては酸不溶分の溶融操作を行う必要がなく、図 4.4 の破線部分の酸分解によって得られたろ液①を用いて定量してもよいと考えられる。

なお、酸不溶分を極力少なくするために酸分解は硝酸(1+50)を 125mL 用いて行ってもよい。

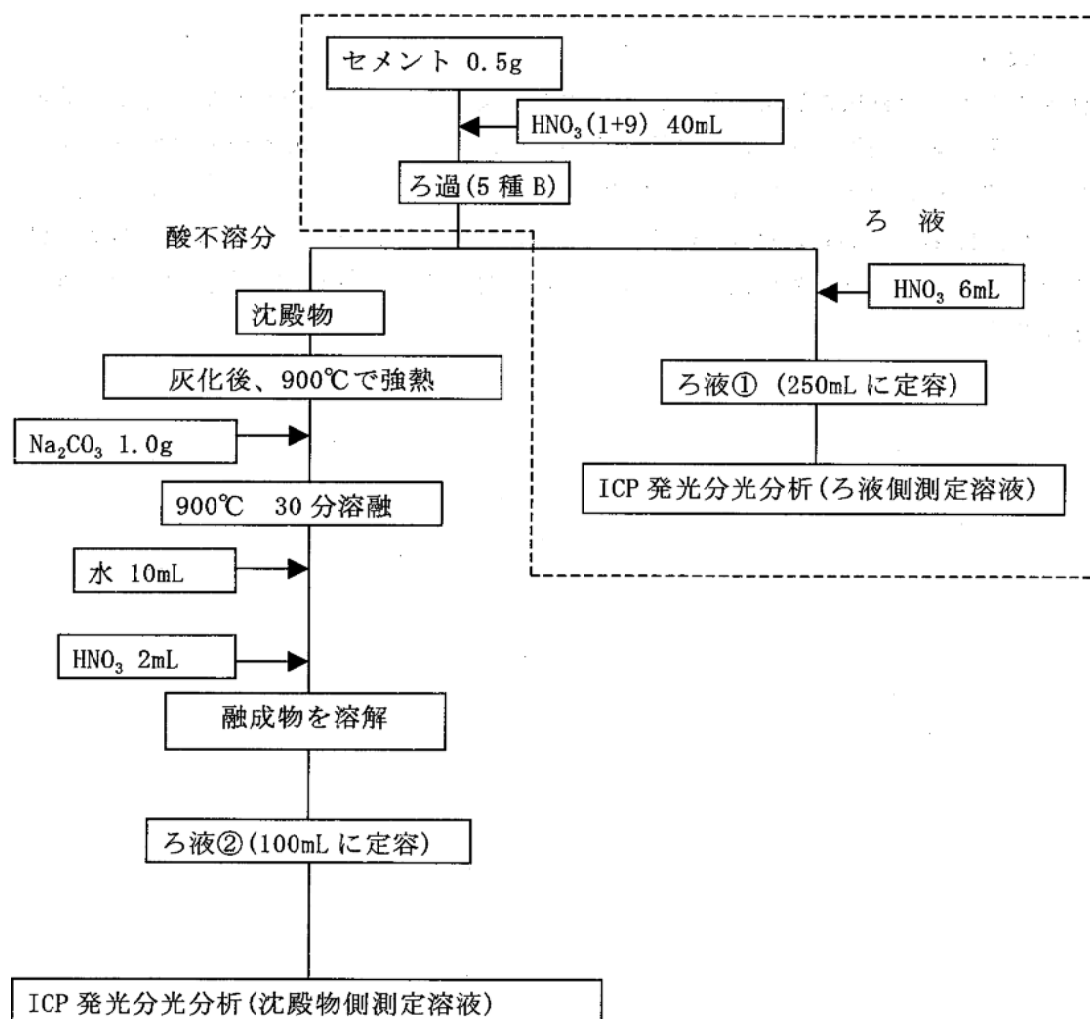


図 4.4 ほう素におけるセメントの分析フロー図

表 4.6 他の普通ポルトランドセメントの測定結果 (mg/kg)

試料名		ろ液①	ろ液②
共同試験	普通ポルトランドセメント	24.6	N. D.
共同試験	高炉セメント	68.6	N. D.
普通ポルトランド セメント	1	42.5	N. D.
	2	48.5	N. D.
	3	36.0	N. D.
	4	63.5	N. D.
	5	43.5	N. D.
	6	31.5	N. D.
	7	41.0	N. D.

〔注〕 けい素の分光干渉の補正は行っていない。

4.4 まとめ

図 4.1 に示す分析操作によりセメント中のほう素を定量することは可能である。簡便な方法としては図 4.4 の破線部分に示す方法を用いてもよい。ただし、酸不溶分の多いセメント(例えばフライアッシュセメント)には適用できない。

測定波長は 208.959nm または 249.678nm を用いるとけい素を除く共存成分の分光干渉を避けることができる。これらの波長においてけい素の分光干渉を補正する場合は重なり補正を行う必要がある。

5. コバルト (Co)

5.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントのセメント試料溶液を用いて、予備検討を行った。

ICP 発光分光分析による測定条件を表 5.1 に、電気加熱式原子吸光分析の測定条件を表 5.2 に示す。

表 5.1 ICP 発光分光分析でのコバルトの測定条件

測定波長 (nm)	バックグラウンド補正位置 (nm)
228.616	-0.017、+0.021 の両側

表 5.2 電気加熱式原子吸光分析でのコバルトの測定条件

〈試料溶液およびマトリックスモディファイヤーの使用量〉

試料溶液	マトリックスモディファイヤー
試料溶液を 4 倍希釈したものを 20 μ L	Pd-500mg/L を 20 μ L

〈電気加熱式原子吸光装置の加熱条件〉

乾燥		灰化		原子化	
温度 (°C)	時間 (S)	温度 (°C)	時間 (S)	温度 (°C)	時間 (S)
80-140	80	400-800	20	2700	5

測定結果を表 5.3 に示す。どちらの測定結果にも大きな差は認められなかったため、より汎用的な ICP 発光分光分析装置を使用することとした。

表 5.3 測定結果

(単位: mg/kg)

試験所	ICP 発光分光分析	電気加熱式原子吸光分析
C	12.5	10.4

5.2 共同試験

I-52 によりセメント試料溶液を調製し、共同試験を実施した。測定条件を表 5.4 に示す。なお、測定波長は試験所の任意とした。検量線液は、セメント中の酸化カルシウムが 64% とし、酸化カルシウム濃度が 2560mg/L となるように調製した。なお、定量下限値は参考資料 1 に示す方法により決定した。

測定波長は F 試験所を除き 228.616nm を使い、F 試験所は 230.786nm を用いた。したがって、共同試験結果は測定波長別にまとめ、表 5.5 に示した。

228.616nm の波長で測定した試験所間では普通ポルトランドセメント、高炉セメントともに試験所によるばらつきがなかった。しかし、230.786nm の波長で測定を行った F 試験所は、高炉セメントの定量値が約 1/2 となった。

表 5.4 各試験所におけるコバルトの測定条件

試験所	測定波長 (nm)	測定高さ (mm)	バックグラウンド補正位 置 (nm)
A	228.616	10	-0.012、+0.010
B	228.616	12	+0.029
C	228.616	軸方向	-0.017、+0.021
D	228.616	15	±0.03
E	228.616	12	±0.010
F	230.786	12	-0.011

表 5.5 コバルトの共同試験結果

<228.616nm で測定>

(単位: mg/kg)

試験所	定量下限値	普通ポルトランド セメント	高炉セメント B 種
A	4.5	14.0	11.5
B	2.5	14.5	13.0
C	3.2	12.3	9.5
D	4.5	11.1	10.2
E	2.0	13.0	11.0
平均		13.0	11.0
最大値		14.5	13.0
最小値		11.1	9.5
標準偏差		1.36	1.34
変動係数		10.4	12.1

<230.786nm で測定>

(単位: mg/kg)

試験所	定量下限値	普通ポルトランド セメント	高炉セメント B 種
F	2.6	11.2	5.6

5.3 追加検討

230.786nm の波長で測定を行った F 試験所が 228.616nm の波長で測定した試験所と比較して、高炉セメントの定量値が低くなった原因を探るため、228.616nm および 230.786nm 付近の他の元素による分光干渉について検討した。

228.616nm 付近では、鉄の発光線 (228.615nm) およびチタンの発光線 (228.618nm) がある。また、230.780nm 付近では、ニッケルとモリブデンの発光線がある (表 5.6 参照)。

表 5.6 コバルトの発光線に対する分光干渉

コバルトの発光線 (nm)	分光干渉元素と波長 (nm)
228.616	Fe (228.615)
	Ti (228.618)
230.786	Ni (230.778)
	Mo (230.798)

[出典] セイコー電子工業(株)、波長干渉表データベース

コバルトの 228.616nm の発光線に対する分光干渉の影響を調べるため、コバルト標準液と表 5.6 の各成分を共存させた共存成分添加溶液(表 5.7 参照)を用い、検討実験を行った。

表 5.7 共存成分添加溶液の共存成分の濃度

(単位：mg/L)

	Co	Fe	Ti
コバルト標準液	20	—	—
共存成分添加溶液-Fe		55.95	—
共存成分添加溶液-Ti-1		—	4.20
共存成分添加溶液-Ti-2		—	8.40

〔備考〕

セメント中の各成分の含有量を以下の値として、セメントの量り採り量を 0.5g、セメント試料溶液の体積を 250mL とした時の濃度。

コバルト：10mg/kg Na₂O：0.40%
SiO₂：21% TiO₂：0.35%
Fe₂O₃：4%

干渉の影響は、測定波長における以下の発光強度増加率で評価した。

$$\text{発光強度増加率}(\%) = \frac{(B-A)}{A} \times 100$$

ここで、 A：コバルト標準液の発光強度
B：共存成分添加溶液の発光強度

結果を表 5.8 に示す。図 5.1 に示すように 228.616nm 付近のピークプロファイルからは鉄やチタンのピークの重なりはみられなかったが、チタンの発光強度増加率は Ti-1 の場合に 30% となり、分光干渉があることが判明した。

一方、230.786nm は近接にニッケルとモリブデンの発光線があるが、ニッケルは-0.008nm、モリブデンは+0.012nm であり、波長の差が大きく、また、セメント中のこれらの微量成分含有量は少ないため、コバルトの定量値に影響を及ぼす可能性は低いと考えられる。したがって、セメント中のコバルトを測定する場合は定量下限値がやや高くなるものの、230.786nm を用いる必要がある。

表 5.8 各成分の干渉の影響

共存成分添加溶液	発光強度増加率 (%)
Fe	0
Ti-1	30
Ti-2	40

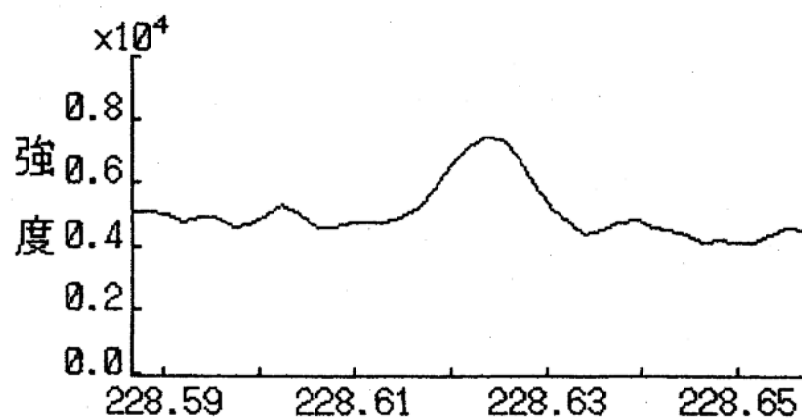


図 5.1 ICP 発光分光分析におけるセメントの試料溶液のコバルトのピークプロファイル

5.4 まとめ

I-52 の試料溶液を用い ICP 発光分光分析により、セメント中のコバルトの定量は可能である。なお、測定波長は、定量下限値がやや高くなるものの、チタンの分光干渉を受けない 230.786nm を用いる必要がある。

6. セレン(Se)

6.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントのセメント試料溶液を用いて、予備検討を行った。

電気加熱式原子吸光分析の測定条件を表 6.1 に示す。

ピークプロファイルを図 6.1 に示す。セメント試料溶液のみではセレンのピークは認められなかった。セメント試料溶液にセレン標準液を添加し、約 $50 \mu\text{g/L}$ となる添加溶液 I を調製(*)して同一条件で測定を行ったが、この溶液においてもピークを確認することができなかった。

(*) 添加溶液 I の調製方法: 試料溶液 45mL にセレン標準液 ($1000 \mu\text{g/L}$) 2.5mL を加え、50mL に定容した。

表 6.1 電気加熱式原子吸光分析でのセレンの測定条件

〈試料溶液およびマトリックスモディファイヤーの使用量〉

試料溶液	マトリックスモディファイヤー
$15 \mu\text{L}$	Pd-1000mg/L を $15 \mu\text{L}$

〈加熱条件〉

乾燥		灰化		原子化	
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)
80-110	50	1100	30	2600	5
110-300	50				

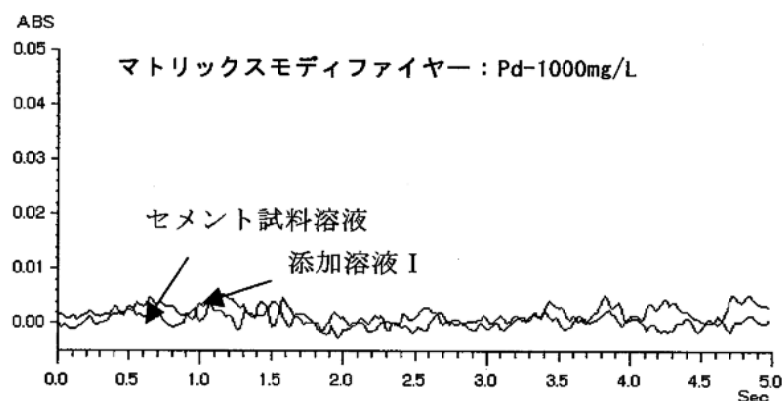


図 6.1 セメント試料溶液および添加溶液 I のピークプロファイル

セメント試料溶液はマトリックス成分が多量に存在しており、マトリックスモディファイヤーの不足が考えられたため、マトリックスモディファイヤーの濃度を通常の 10 倍 (10000mg/L) に変更して、同一試料溶液について測定を行った。その結果、図 6.2 に示すようにセレンのピークを確認することができた。なお、マトリックスモディファイヤーを Pd-10000mg/L にした場合、同一濃度のセレン標準液と添加溶液 I の吸光度を比較すると、添加溶液 I の場合は約 2 分の 1 となった。

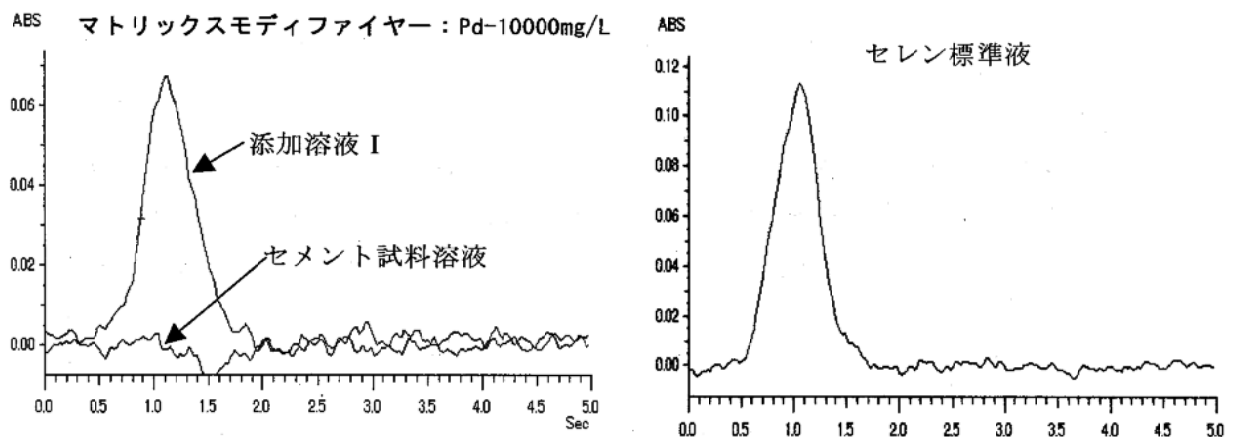


図 6.2 セメント試料溶液および添加溶液 I のピークプロファイル

左と右の図では、吸光度の目盛りが異なる

6.2 共同試験

6.1 の結果からマトリックスモディファイヤーの濃度を Pd-10000mg/L として、標準添加法により共同試験を行った。なお、定量下限値は参考資料 2 に示す方法により決定した。

各試験所のバックグラウンド補正方法を表 6.3、測定条件を表 6.4 に示す。

共同試験結果を表 6.5 に示す。本共同試験で使用したセメント中の含有量は、3 試験所において定量下限値未満となった。また、試験所間で定量下限値に差がみられた。A および F 試験所は標準添加法において吸光度のばらつきが大きく、定量できなかった。特に F 試験所は定量下限値が低いにもかかわらず、セメント試料溶液の定量ができなかった。このことは、空試験溶液を用いて定量下限値の測定(参考資料 2 を参照)においては良好な定量精度を示すのに対して、共存成分を多く含むセメント試料溶液では定量精度が著しく低下していることを示しており、試料溶液中の共存成分が定量精度に影響を及ぼしていることが考えられる。

表 6.3 各試験所のバックグラウンド補正方法

試験所	バックグラウンド補正方法
A	D ₂ ランプ補正法
B	偏光ゼーマン補正法
C	偏光ゼーマン補正法
D	偏光ゼーマン補正法
F	偏光ゼーマン補正法

表 6.4 電気加熱原子吸光分析でのセレンの測定条件

〈試料溶液およびマトリックスモディファイヤーの使用量〉

試験所	測定波長 (nm)	セメント試料溶液 の使用量 (μL)	マトリックスモディファイヤー (Pd:10000mg/L)の使用量 (μL)
A	196.0	15	10
B		10	5
C		20	20
D		15	10
F		15	10

〈加熱条件〉

試験所	乾燥		灰化		原子化		クリーン
	温度 (℃)	時間 (s)	温度 (℃)	時間 (s)	温度 (℃)	時間 (s)	温度 (℃)
A	130	50	1100	20	2600	5	2800
B	50-110	50	1100	20	2600	5	2800
	110-180	50					
C	80-100	60	400-1000	10	2600	5	2700
	100-140	20	1100	10			
D	50-110	50	1100	20	2600	5	2800
	110-130	50					
F	80-110	50	1100	30	2600	5	2800
	110-300	40					

表 6.5 セレンの共同試験結果 (mg/kg)

試験所	定量下限値	普通ポルトランドセメント	高炉セメント
A	—	—	—
B	12.5	<12.5	<12.5
C	3.5	<3.5	<3.5
D	9.3	<9.3	<9.3
F	1.1	—	—

*) “—”は測定不可を表わす

6.3 追加検討

セメント試料溶液を分析した場合にばらつきが大きくなる理由を検討するために再検討を行った。

ばらつきが生じる原因としてセメント試料溶液中の共存物質の影響が大きいと考え、セレン標準液にカルシウム、けい素をそれぞれ添加し、同一分析条件でそれらの元素の影響を調べた。

図 6.3 にけい素が共存したときのピークプロファイルを示す。けい素が共存した場合にはピークが認められず、けい素が共存すると影響を及ぼすことが判明した。なお、カルシウムが共存した場合の影響は認められなかった。

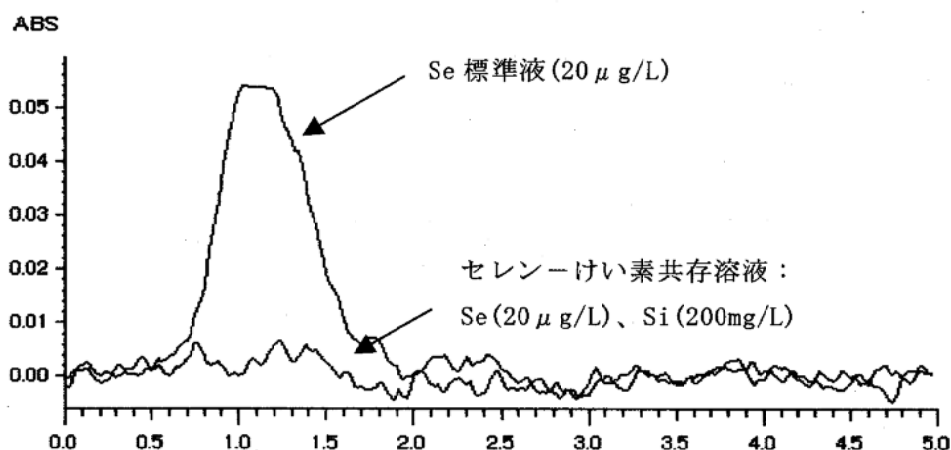


図 6.3 セレン標準液とセレン-けい素共存溶液のピークプロファイル

[注] マトリックスモディファイヤーはPd-1000mg/Lを使用。
けい素はセメント中の含有量が21%として添加。

このため、乾燥過程において電気加熱炉内でセメント試料溶液中のけい素を四ふっ化けい素として揮散・除去する方法について検討した。

6.1の添加溶液Ⅰを用い表6.7の溶液条件で分析を行った。また、表6.8のように乾燥時間を100秒から150秒に変更した。ピークプロファイルを図6.4に示す。添加溶液Ⅰにふっ化水素酸を添加した場合、セレンのピークが認められた(図6.1を参照)。

表 6.7 溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位: μL)

添加溶液	HF (0.5mol/L)	マトリックス モディファイヤー (Pd-1000mg/L)	水(*)	合計
15	5	10	15	45

(*) ふっ化水素酸を使用しない場合は20 μL

表 6.8 加熱条件

乾燥		灰化		原子化		クリーン
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	昇温時間 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	継続時間 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	継続時間 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
50-110	50	1100	40	2600	5	2800
110-300	50					
300-300	30					

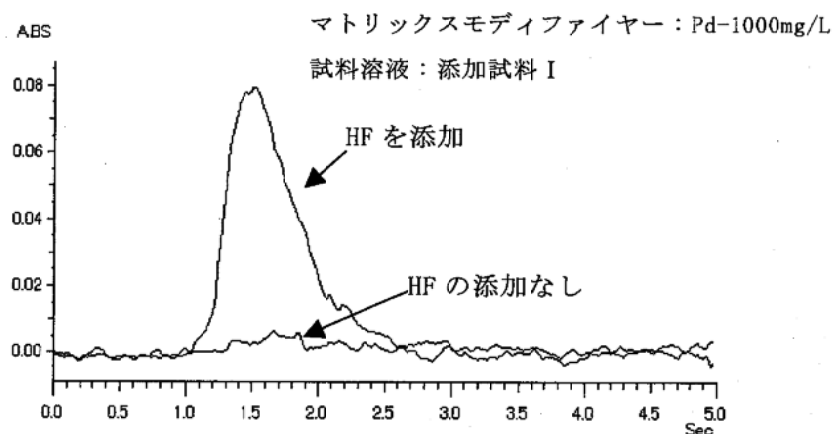


図 6.4 ふっ化水素酸の添加の有無によるピークプロファイルの変化

さらに、セレン濃度が添加溶液 I の 1/5 となる添加溶液 II (セレン濃度：約 $10 \mu\text{g/L}$) (*) を調製し、標準添加法にて 5 回繰り返し測定を行った。測定条件を表 6.9 に、添加溶液 II の定量値を表 6.10 に示す。

5 回の繰り返し測定の変動係数は 8.5% であり、本方法はばらつきの少ない測定条件であると考えられる。セメント試料溶液について同一条件で測定した結果、セレンの濃度は定量下限値 ($1.6 \mu\text{g/L}$) 未満 (含有量に換算すると 0.8mg/kg 未満) であった。

セメント中のセレンの含有量が与えられている標準物質 (DL-X0203：普通ポルトランドセメント (Dillinger Laboratory、ドイツ)) を用いて I-52 にしたがってセメント試料溶液を調製し、同一条件により分析を行った結果、標準値が 2.3mg/kg に対し定量値は 1.7mg/kg となった。やや差が認められるものの、ほぼこの分析条件でセメント中のセレンの分析が可能であると考えられる。

(*) 添加溶液 II の調製方法：試料溶液 45mL にセレン標準液 ($1000 \mu\text{g/L}$) 0.5mL を加え、 50mL に定容した。

表 6.9 溶液の使用量 (電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位： μL)

No.	添加溶液 II	セレン標準液 ($20 \mu\text{g/L}$)	HF (0.5mol/L)	マトリックスモ ディファイヤー (Pd-1000mg/L)	水(*)	合計
①	15	0	5	10	15	45
②		7.5			7.5	45
③		15.0			0	45

* 温度プログラムは表 6.8 と同様

表 6.10 繰り返し測定結果

繰り返し回数	定量値 (μ g/L)	平均値 (μ g/L)	標準偏差 (μ g/L)	変動係数(%)
1	8.3	9.6	0.817	8.5
2	10.5			
3	9.7			
4	9.7			
5	10.0			

6.4 まとめ

電気加熱式原子吸光法によるセレンの分析において、セメント試料溶液中のけい素が妨害成分となることが判明した。追加検討の結果、この妨害を除去するにはふっ化水素酸を添加し、乾燥・灰化時に電気加熱炉内で四ふっ化けい素としてけい素を除去することが有効であることがわかった。

また、標準試料(DL-X0203)を用いて分析した結果、定量値は標準値よりもやや低くなったが、追加検討の分析条件でセメント中のセレンの分析が可能であると考えられる。

7. すず (Sn)

7.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントの試料溶液を用いて電気加熱式原子吸光法により検討を行った。測定条件を表 7.1 および表 7.2 に示す。また、ピークプロファイルを図 7.1 に示す。この測定条件ですずのピークを確認できた。

表 7.1 溶液の使用量 (電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位: μL)

試料溶液	マトリックスモディファイヤー Pd-1000mg/L
15	10

表 7.2 加熱条件

乾燥		灰化		原子化	
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (S)
80-140	40	600-600	20	2700	5

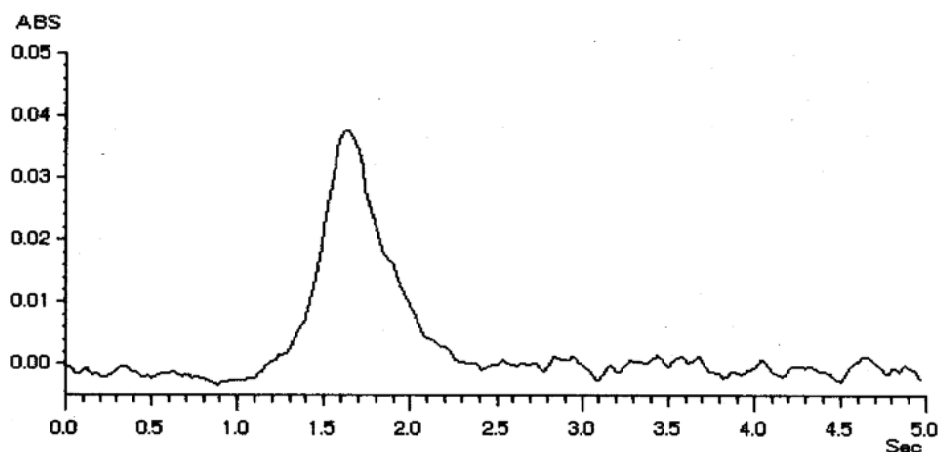


図 7.1 すずのピークプロファイル

7.2 共同試験

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントの試料溶液を用いて共同試験を実施した。なお、測定は標準添加法を用いて行った。

各試験所での測定条件を表 7.3 および表 7.4 に、共同試験結果を表 7.5 に示す。

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントともに試験所間で大きなばらつきは認められなかった。しかし幾つかの試験所においては、繰り返し測定を行なった時のばらつきが大きかったとの報告もあった。

したがって、すずに関しては繰り返し測定を行ない、それらの平均値を定量値とすることが望ましい。

表 7.3 各試験所における溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

試験所	測定波長 (nm)	試料溶液 (μ L)	マトリックスモディファイヤーの 濃度および使用量(μ L)
A	224.6	20	Pd: 100mg/L を 10 μ L
B	224.6	10	Pd: 1000mg/L を 1 μ L
C	189.9	20	Pd: 1000mg/L を 10 μ L
D	224.6	20	Pd: 500mg/L を 20 μ L

表 7.4 各試験所における加熱条件

試験所	乾燥		灰化		原子化		クリーン
	温度(℃)	時間(s)	温度 (℃)	時間 (s)	温度 (℃)	時間(s)	温度(℃)
A	80	40	800	30	2200	3	2300
	140	40					
B	70-140	60	400	20	2400	5	2800
	140-400	20					
C	80-140	80	400-800	20	2700	5	2800
			800	10			
D	80-140	80	400-800	30	2700	5	2800

表 7.5 すずの共同試験結果

試験所	定量下限値	(mg/kg)	
		普通ポルトランド セメント	高炉セメント
A	7.8	11.0	11.2
B	3.5	11.3	15.2
C	2.9	9.1	12.4
D	10.4	17.3	17.7
平均値		12.2	14.1
最大値		17.3	17.7
最小値		9.1	11.2
標準偏差		3.56	2.91
変動係数		29.2	20.6

8. アンチモン(Sb)

8.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントの試料溶液を用いて電気加熱式原子吸光法により検討を行った。測定条件を表 8.1 および表 8.2 に示す。また、ピークプロファイルを図 8.1 に示す。この測定条件でアンチモンの吸収がみられた。

表 8.1 溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位: μL)

試料溶液	マトリックスモディファイヤー Pd-1000mg/L
15	10

表 8.2 加熱条件

乾燥-1		乾燥-2		灰化		原子化	
温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)
80-120	50	120-300	30	800-800	30	2300	5

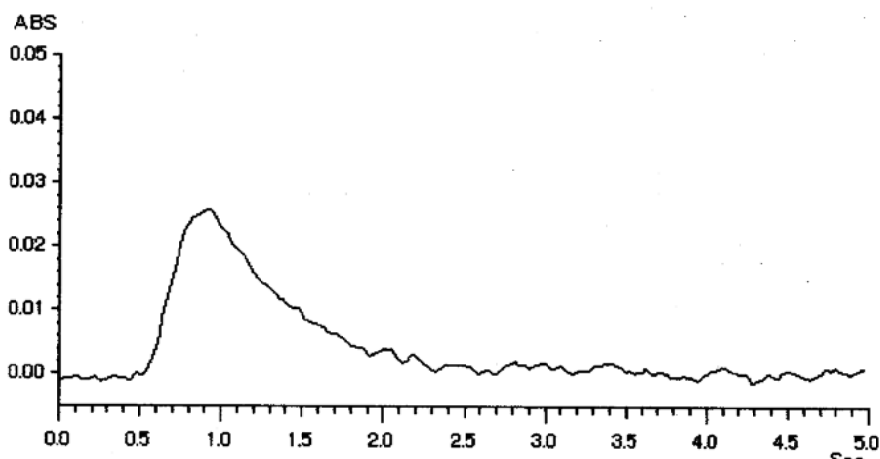


図 8.1 アンチモンのピークプロファイル

8.2 共同試験

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントの試料溶液を用い共同試験を実施した。なお、測定は標準添加法を用いて行った。

各試験所での測定条件を表 8.3 および表 8.4 に、共同試験結果を表 8.5 に示す。

普通ポルトランドセメントでは 2 試験所が定量下限値未満となり、高炉セメントでは 3 試験所が定量下限値未満となったが、定量された試験所間ではばらつきは認められなかった。また、セメント標準物質(DL-X0203: 普通ポルトランドセメント (Dillinger Laboratory、ドイツ))の試料溶液を用いた結果(表 8.6) 標準値が 3.6mg/kg に対し定量値は 4.3mg/kg となり、定量値と標準値との差は小さかった。

以上の結果から、セメント中のアンチモンは I-52 により調製したセメント試料溶液を用い、

電気加熱式原子吸光法により定量が可能であることがわかった。

表 8.3 各試験所における溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

試験所	測定波長 (nm)	試料溶液 (μ L)	マトリックスモディファイヤーの 濃度および使用量(μ L)
A	217.6	30	Pd: 100mg/L を 10 μ L
B		10	Pd:1000mg/L を 10 μ L
C		20	Pd:1000mg/L を 10 μ L
D		30	Pd:1000mg/L を 10 μ L
F		15	Pd:1000mg/L を 10 μ L

表 8.4 各試験所における加熱条件

試験所	乾燥		灰化		原子化		クリーン
	温度(°C)	時間 (s)	温度(°C)	時間 (s)	温度(°C)	時間 (s)	温度(°C)
A	80 140	20 20	800	30	2300	4	2500
B	70-140 140-300	70 20	300	20	2300	5	2800
C	80-140	80	400-800 800	20 10	2300	5	2500
D	80-140	40	800	30	2300	5	2500
F	80-120 120-300	50 30	800	30	2300	5	2500

表 8.5 アンチモンの共同試験結果 (mg/kg)

試験所	定量下限値	普通ポルトランド セメント	高炉セメント B 種
A	3.0	<3.0	<3.0
B	4.7	<4.7	<4.7
C	1.5	2.0	2.9
D	1.3	2.0	3.5
F	2.6	2.6	<2.6
平均 (*)		2.2	3.2
最大値 (*)		2.6	—
最小値 (*)		2.0	—
標準偏差 (*)		0.35	—
変動係数 (*)		15.7	—

(*) 定量下限値未満は計算に含めなかった。

9. テルル(Te)

9.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントの試料溶液を用いて電気加熱式原子吸光法により検討を行った。測定条件を表 9.1 および表 9.2 に示す。セメント試料溶液のみではテルルのピークは認められなかった。そこで、セメント試料溶液にテルルの標準液を添加し、約 $50 \mu\text{g/L}$ となる添加溶液 I を調製(*1)して同一条件で測定を行った。試料溶液 I のピークプロファイルを図 9.1 に示す。この測定条件でテルルのピークがみられた。しかし、試料溶液 I の吸光度はテルル標準液と比較すると、吸光度は約 $1/4$ であり、試料溶液中の共存成分の影響により感度が低下することがわかった。

(*1) 添加溶液 I の調製方法：試料溶液 45mL にテルル標準液($1000 \mu\text{g/L}$) 2.5mL を加え、50mL に定容した。

表 9.1 溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位： μL)

試料溶液	マトリックスモディファイヤー Pd-1000mg/L
15	10

表 9.2 加熱条件

乾燥-1		灰化		原子化	
温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)
80-120	50	800	30	2300	5
120-300	30				

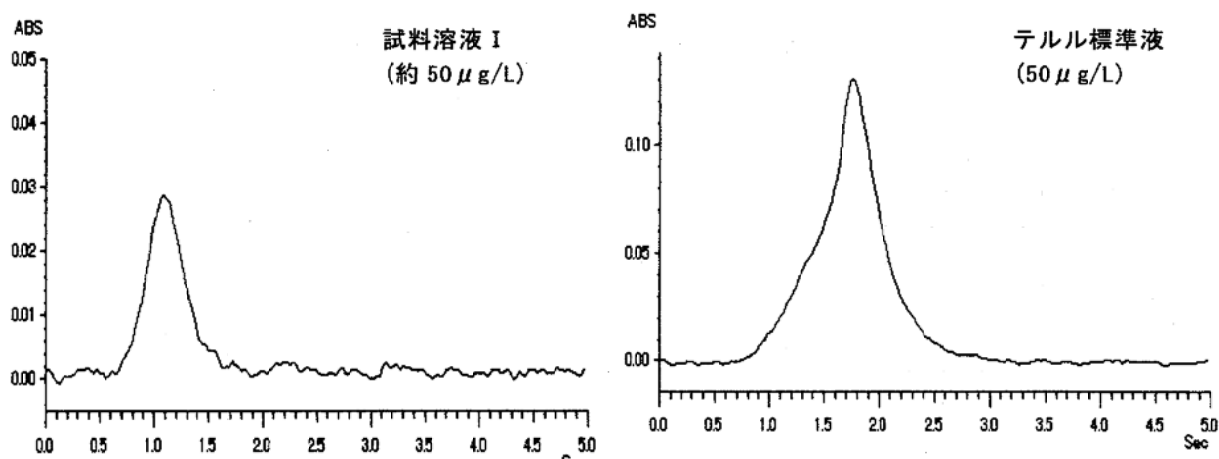


図 9.1 テルルのピークプロファイル

(左と右で吸光度の目盛が異なる)

9.2 共同試験

I-52により調製した普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントの試料溶液を用い共同試験(1)を実施した。なお、測定は標準添加法を用いて行った。

各試験所での測定条件を表9.3および表9.4に、共同試験(1)の結果を表9.5に示す。

普通ポルトランドセメント、高炉セメントともに全ての試験所で定量下限値未満となった。定量下限値は1.3mg/kgから7.5mg/kgとなり、その範囲が大きかった。

表 9.3 各試験所における溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

試験所	測定波長 (nm)	試料溶液 (μ L)	マトリックスモディファイヤーの 濃度および使用量(μ L)
A	214.3	10	Pd: 100mg/Lを10 μ L
B		10	Pd:1000mg/Lを10 μ L
C		20	Pd: 100mg/Lを20 μ L
D		10	Pd: 100mg/Lを10 μ L
F		15	Pd:1000mg/Lを10 μ L

表 9.4 各試験所における加熱条件

試験所	乾燥		灰化		原子化		クリーン
	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)
A	130	30	600	30	2500	3	2700
B	60-120	50	600	30	2100	5	2800
	120-300	50					
C	80-100	60	600	30	2500	5	2700
	100-140	20					
D	130	30	600	30	2500	3	2700
F	60-120	50	400	30	2300	5	2500
	120-300	50					

表 9.5 テルルの共同試験(1)の結果

試験所	定量下限値	(mg/kg)	
		普通ポルトランド セメント	高炉セメントB種
A	3.3	<3.3	<3.3
B	7.5	<7.5	<7.5
C	1.3	<1.3	<1.3
D	3.0	<3.0	<3.0
F	1.9	<1.9	<1.9

共同試験(1)では定量下限値未満となり、各試験所の測定条件の妥当性が確認できなかったため、試料溶液にテルル標準液を添加して、共同試験(2)として回収実験を実施した。用いた溶液は試料溶液にテルルの標準液を添加し、約10 μ g/Lとなる添加溶液Iおよび約50 μ g/Lとなる添加溶液IIを調製(*2)して同一条件で測定を行った。結果を表9.6に示す。

添加溶液I(約10 μ g/L)の場合、普通ポルトランドセメントの平均値は9.6 μ g/L、高炉セメントの平均値は9.2 μ g/Lとなり、添加したテルルはほぼ回収できた。また、試験所間のばらつ

きも比較的、小さかった。添加溶液Ⅱ(約 50 μ g/L)も添加溶液Ⅰと同様な結果であった。

以上の添加溶液の結果より、添加溶液Ⅰのような試料溶液のテルルが約 10 μ g/L、セメント中として 5mg/kg 程度もしくはそれ以上の試料については本分析方法が適用できると考えられる。ただし、セメント中のテルルは極微量と考えられ、多くの試料の分析において定量下限以下になると想定される。そのため、繰り返し精度を確認した上で、一定量の標準液を添加することによりピークを明確にして定量を行うのが望ましいといえる。

(*2) 添加溶液Ⅰの調製方法：試料溶液 45mL にテルル標準液(1000 μ g/L)2.5mL を加え、50mL に定容した。

添加溶液Ⅱの調製方法：試料溶液 45mL にテルル標準液(200 μ g/L)2.5mL を加え、50mL に定容した。

表 9.6 共同試験(2)の結果

(単位： μ g/L)

試験所	普通ポルトランドセメント		高炉セメント B 種	
	添加溶液Ⅰ	添加溶液Ⅱ	添加溶液Ⅰ	添加溶液Ⅱ
A	8.0	44.0	11.7	34.7
B	<15.0	48.4	<15.0	48.8
C	11.7	51.9	8.9	47.7
D	9.4	49.9	7.4	44.2
F	9.3	43.4	8.7	45.1
平均値	9.6	47.5	9.2	44.1
最大値	11.7	51.9	11.7	48.8
最小値	8.0	43.4	7.4	34.7
標準偏差	1.54	3.71	1.81	5.58
変動係数	16.0	7.8	19.7	12.6

[注] 平均値、標準偏差および変動係数の計算にあたっては定量下限値は除いた

10. タリウム(Tl)

10.1 予備検討

I-52 により調製した普通ポルトランドセメントの試料溶液を用いて電気加熱式原子吸光法により検討を行った。測定条件を表 10.1 および表 10.2 に示す。試料溶液のみではタリウムのピークは認められなかった。そこで、試料溶液にタリウムの標準液を添加し、約 $50 \mu\text{g/L}$ となる添加溶液 I を調製(*1)して同一条件で測定を行った。試料溶液 I のピークプロファイルを図 10.1 に示す。この測定条件でタリウムのピークがみられた。しかし、試料溶液 I の吸光度はタリウム標準液($10 \mu\text{g/L}$)と比較すると、標準液の 5 倍の濃度であるにもかかわらず低い吸光度となった。これは、9.1 で示したテルルと同様に試料溶液中の共存成分の影響により感度が低下したためといえる。

(*1) 添加溶液 I の調製方法：試料溶液 45mL にタリウム標準液($1000 \mu\text{g/L}$) 2.5mL を加え、50mL に定容した。

表 10.1 溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位： μL)

試料溶液	マトリックスモディファイヤー Pd-1000mg/L
15	10

表 10.2 加熱条件

乾燥-1		灰化		原子化	
温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)
60-120	50	400	30	2300	5
120-300	50				

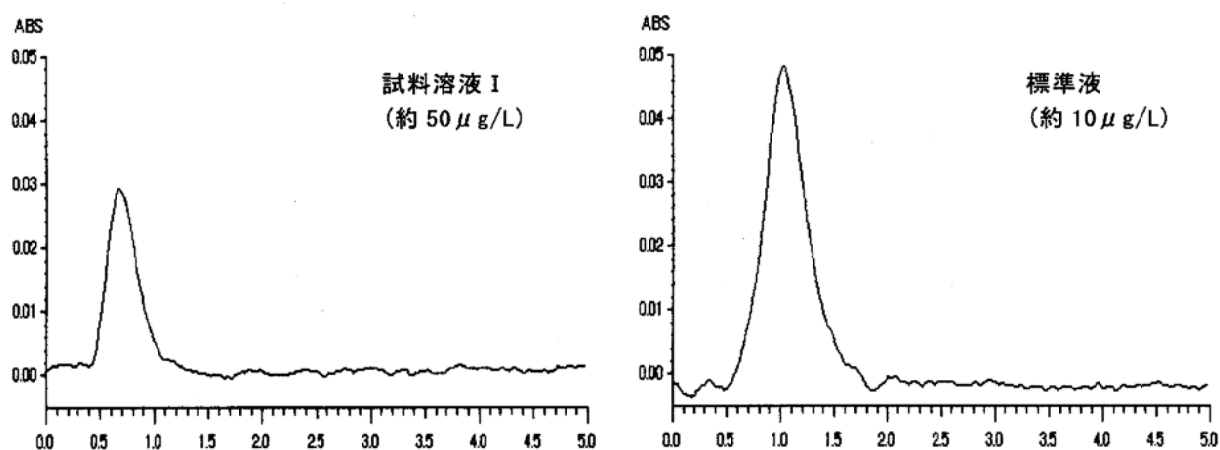


図 10.1 タリウムのピークプロファイル

10.2 共同試験

I-52により調製した普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントの試料溶液を用い共同試験(1)を実施した。なお、測定は標準添加法を用いて行った。

各試験所での測定条件を表 10.3 および表 10.4 に、共同試験(1)の結果を表 10.5 に示す。

普通ポルトランドセメント、高炉セメントともに全ての試験所で定量下限値未満となった。定量下限値は 0.2mg/kg から 3.8mg/kg であった。

表 10.3 各試験所における溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

試験所	測定波長 (nm)	試料溶液 (μ L)	マトリックスモディファイヤーの 濃度および使用量(μ L)
A	276.8	10	Pd: 100mg/L を 10 μ L
B		10	Pd: 1000mg/L を 10 μ L
C		20	Pd: 100mg/L を 20 μ L
D		10	Pd: 100mg/L を 10 μ L
F		15	Pd: 1000mg/L を 10 μ L

表 10.4 各試験所におけるタリウムの加熱条件

試験所	乾燥		灰化		原子化		クリーン
	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)	時間(s)	温度(°C)
A	130	30	400	30	2300	3	2400
B	60-120	50	400	30	2400	5	2800
	120-300	50					
C	80-100	60	400	30	2300	5	2400
	100-140	20					
D	130	30	400	30	2300	3	2400
F	60-120	50	400	30	2300	5	2500
	120-300	50					

表 10.5 タリウムの共同試験(1)の結果

試験所	定量下限値	(mg/kg)	
		普通ポルトランド セメント	高炉セメント B 種
A	0.2	<0.2	<0.2
B	3.8	<3.8	<3.8
C	2.4	<2.4	<2.4
D	3.7	<3.7	<3.7
F	1.0	<1.0	<1.0

共同試験(1)では定量下限値未満となり、各試験所の測定条件の妥当性が確認できなかったため、試料溶液にタリウム標準液を添加して、共同試験(2)として回収実験を実施した。用いた溶液は試料溶液にタリウムの標準液を添加し、約 10 μ g/L となる添加溶液 I および約 50 μ g/L となる添加溶液 II を調製(*2)して同一条件で測定を行った。結果を表 10.6 に示す。

添加溶液 I (約 10 μ g/L) の場合、普通ポルトランドセメントの平均値は 10.5 μ g/L、および高炉セメントの平均値は 11.2 μ g/L となり、添加したタリウムはほぼ回収できた。また、試験所間のばらつきも比較的、小さかった。添加溶液 II (約 50 μ g/L) も添加溶液 I と同様な結果であった。

以上の添加溶液の結果より、テルルと同様に、添加溶液Ⅰのような試料溶液のタリウムが約 $10 \mu\text{g/L}$ 、セメント中として 5mg/kg 程度もしくはそれ以上の試料については本分析方法が適用できると考えられる。ただし、セメント中のタリウムも極微量と考えられ、多くの試料の分析において定量下限以下になると想定される。そのため、繰り返し精度を確認した上で、一定量の標準液を添加することによりピークを明確にして定量を行うのが望ましいといえる。

(*2) 添加溶液Ⅰの調製方法：試料溶液 45mL にテルル標準液 ($1000 \mu\text{g/L}$) 2.5mL を加え、 50mL に定容した。

添加溶液Ⅱの調製方法：試料溶液 45mL にテルル標準液 ($200 \mu\text{g/L}$) 2.5mL を加え、 50mL に定容した。

表 10.6 試料溶液に標準液を添加した時の定量結果

($\mu\text{g/L}$)

試験所	普通ポルトランドセメント		高炉セメント B 種	
	添加溶液Ⅱ	添加溶液Ⅰ	添加溶液Ⅱ	添加溶液Ⅰ
A	9.4	50.6	9.0	60.1
B	8.2	51.1	<7.6	48.9
C	12.5	52.0	11.1	58.6
D	12.9	56.2	13.7	52.5
F	9.5	52.6	10.6	58.1
平均	10.5	52.5	11.1	55.6
最大値	12.9	56.2	13.7	60.1
最小値	8.2	50.6	9.0	48.9
標準偏差	2.08	2.21	1.95	4.74
変動係数	19.8	4.2	17.6	8.5

なお、タリウムの標準値を有する標準試料(石炭灰:NIST-1633b(NIST、アメリカ))について、I-52の方法により試料溶液を調製し、定量を行った。測定条件を表 10.7 および表 10.8 に、定量結果を表 10.9 に示す。定量値と標準値との差は小さく、良好な結果が得られた。

表 10.7 溶液の使用量(電気加熱炉内に注入した溶液量)

(単位： μL)

試料溶液を 10 倍希釈した 溶液	マトリックスモディファイヤー Pd-100mg/L
15	10

表 10.8 加熱条件

乾燥-1		灰化		原子化	
温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(S)
130-130	30	600-600	30	2300	3

表 10.9 標準試料(石炭灰:NIST-1633b)のタリウム定量結果

標準値(mg/kg)	定量値(mg/kg)	定量値/標準値 (%)
5.9	5.5	93

11. まとめ

11.1 共同試験で求めた定量下限値

共同試験で求めた定量下限値を表 11.1 に示す。

ICP 発光分光分析では試験所間の差は比較的小さい。しかし、電気加熱式原子吸光分析の場合は微量成分にもよるが、試験所間の差が大きい。定量下限値は分析装置の性能によるところが大きい。電気加熱式原子吸光分析では、電気加熱炉へのセメント試料溶液およびマトリックスモディファイヤーの注入量の制約、電気加熱炉の構造の違いなども定量下限値に影響を及ぼしているといえる。

表 11.1 各微量成分の定量下限値

成 分	分析手法	定量下限値の範囲 (mg/kg)
ほう素 (B)	ICP 発光分光分析	1.3～3.9
コバルト (Co)		2.0～4.5
セレン (Se)	電気加熱式原子吸光分析	1.1～12.5
すず (Sn)		2.6～10.4
アンチモン (Sb)		1.3～4.7
テルル (Te)		1.3～7.5
タリウム (Tl)		0.2～3.8

11.2 ほう素(B)の分析

セメント中のほう素は酸可溶分に存在することが今回の検討で判明した。したがって、セメント中のほう素の分析方法として酸分解した後のろ液を試料溶液として ICP 発光分光分析を簡便法として行うことを提案した。

また、測定波長は 208.959nm または 249.678nm を用いる。これらの波長は試料溶液中の共存成分による分光干渉を受け難い。しかし、これらの波長を用いた場合でも試料溶液中のけい素の分光干渉によって正の誤差が生じるため、精度が要求される場合は試料溶液中のけい素を定量し補正を行う必要がある。

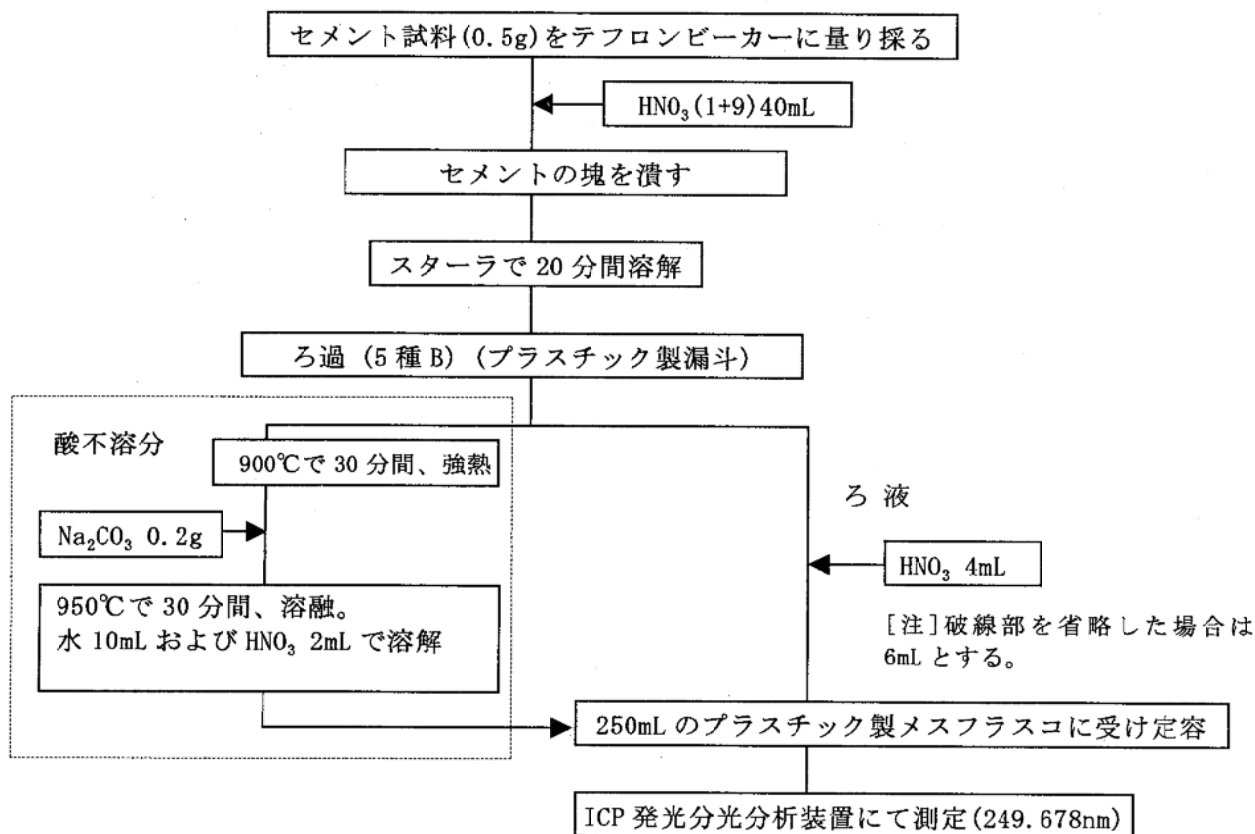


図 11.1 ほう素の分析方法

11.3 コバルト、セレン、すず、アンチモン、テルルおよびタリウムの分析

今回の検討でセメント中のコバルト、セレン、すず、アンチモン、テルルおよびタリウムの分析は I-52 により調製したセメント試料溶液を用いて行えることが示唆された。分析時の注意点を表 11.2 に示す。分析精度については今後のさらなる検討が必要であるが、再現精度が確保されればセメント試料溶液に各微量成分の標準液を添加した添加溶液を用いて分析し、定量値から添加した量を差引くことにより、より微量なセメント中の微量成分含有量を定量することが可能であると考えられる。

表 11.2 コバルト、セレン、すず、アンチモン、テルルおよびタリウム分析時の注意点

微量成分	注意点、改良点	備考
コバルト	測定波長は 230.786nm を用いる。	チタンの分光干渉を避けるため
セレン	電気加熱炉内で試料溶液にふっ化水素酸を添加する。	感度低下を招くけい素を四ふっ化けい素として乾燥・灰化過程時に除去する。
すず	繰り返し精度が悪い。	繰り返し測定を行ない、それらの平均値を定量値とする。
アンチモン	—	特に問題なく分析可能である。
テルル	セメント試料溶液を用いて定量下限未満となった場合、標準液を添加した添加溶液で測定を試みる。	添加溶液を分析した時の繰り返し精度が良い場合、添加分を補正して定量することが可能となる。
タリウム		

〈参考資料 1〉 ICP 発光分光法における定量下限値の求め方

ICP 発光分光法における定量下限値は JIS K 0116-1995 の附属書「ICP 発光分光分析装置の使用判定項目」に規定する検出限界(DL)の 10/3 倍とした。なお、発光強度はバックグラウンドを補正した強度とする。

$$DL = 3 \times \frac{S_b}{k}$$

3 : 危険率 0.14% となるように選択された定数 (IUPAC の勧告による)

S_b : 空試験液の 10 回の発光強度の標準偏差

k : 検量線の傾き

$$k = \frac{(X_1 - X_b)}{C_1}$$

X_1 : 添加標準液 (空試験液に測定対象元素を添加した溶液) (*1) の 10 回の発光強度の平均値

X_b : 空試験液の 10 回の発光強度の平均値

C_1 : 添加濃度 (mg/L) (*1)

(*1) 図 3.1 により空試験液 (250mL) を作製する際に測定対象元素の標準液を添加した溶液。
例えば、10mg/L の標準液を 10mL を添加した場合、 C_1 は 0.4mg/L となる。

〈参考資料 2〉 電気加熱式原子吸光法における定量下限値の求め方

空試験溶液を用いて以下のように求めた(*)。

- 1) 空試験溶液の吸光度を 10 回、測定する。
- 2) 3～4 点の検量線溶液(*)をそれぞれ 3 回、測定し、その吸光度の平均値より検量線の傾き(k)を求める。

下記の式を用いて検出限界(DL)を求め、検出限界の 10/3 倍を定量下限とした。

なお、吸光度はバックグラウンドを補正した値とする。

- (*) 図 3.1 により空試験溶液(250mL)を作製する際に測定対象元素の標準液を添加した溶液。
 なお、電気加熱炉内に注入する溶液量を下記の例のように変えて検量線溶液としてもよい。

(単位：μL)

	空試験溶液	測定対象元素の標準液	酸溶液(*)	マトリックスモディファイヤー
空試験溶液	20	0	15	同量
検量線溶液 No. 1	20	5	10	
検量線溶液 No. 2	20	10	5	
検量線溶液 No. 3	20	15	0	

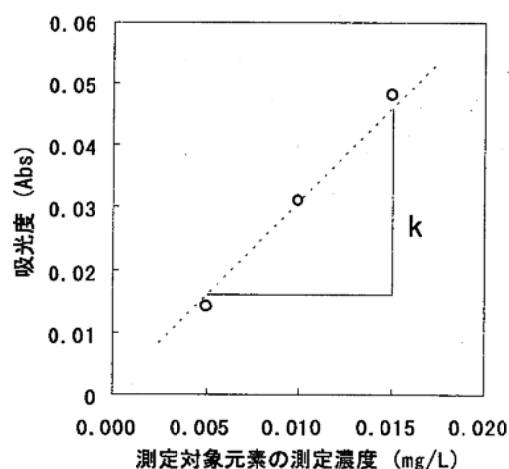
(*) 測定対象元素の標準液と同じ酸を用いて、酸濃度を同じにした溶液

$$DL = 3 \times \frac{S_b}{k}$$

3：危険率 0.14% となるように選択された定数

S_b：空試験液の 10 回の吸光度の標準偏差

k：検量線の傾き



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
C-8	2004 年 3 月	セメント中の微量成分の定量方法の検討 (B、Co、Se、Sn、Sb、Te、Tl の定量方法)

ISBN4-88175-064-X C3358 ¥1300E

セメント化学専門委員会報告 C-8
セメント中の微量成分の定量方法の検討
—B、Co、Se、Sn、Sb、Te、Tlの定量方法—

定価： 本体 1,300 +税

2004年3月10日 印刷
2004年3月15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) 2964
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